НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Диссертационный совет Д 02.17.561

На правах рукописи
УДК: 547: 631. 872 (575.2) (043.3)

ЛИ СЕРГЕЙ ПАВЛОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ДЕТОКСИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ

02.00.03 – органическая химия
02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Бишкек – 2017

Работа выполнена на кафедре ЮНЕСКО физической и коллоидной химии факультета химии и химической технологии КНУ им. Ж. Баласагына и лаборатории биофизической химии ИХХТ НАН КР

Научный консультант: академик НАН КР, доктор химических наук, профессор
Жоробекова Шарипа Жоробековна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Сейлханова Гульзия Амангельдыевна

доктор химических наук, член-корреспондент РАН **Братская Светлана Юрьевна**

доктор химических наук, профессор
Джаманбаев Женис Анаркулович

Ведущая организация: **Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук** (г. Кемерово)

Защита состоится «31» января 2018 года в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий НАН КР, Ошском государственном университете МОН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265а и на сайте диссертационного совета Д 02.17.561: ds0217561.umi.ru

Автореферат разослан «29» декабря 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Камбарова Г.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность работы. Разработка и использование уникальных технологий и инженерных проектов в современном мире вызывает загрязнение окружающей среды, достигающее критического уровня. Основными загрязнителями являются тяжелые металлы, полихлорированные и полиядерные ароматические углеводороды, нефтяные углеводороды и продукты их переработки, содержащиеся в отходах промышленных предприятий, пестициды, гербициды и другие химические средства защиты растений, применяемые в аграрном производстве. Химическое загрязнение оказывает отрицательное воздействие на природные биогеоценозы и в некоторых случаях вызывает их полное разрушение. Для восстановления нормальной жизнедеятельности поврежденных биогеоценозов необходимо проводить детоксикацию загрязненных объектов, успешность которой во многом зависит от эффективности применяемых детоксицирующих агентов.

На сегодня известно большое число антидотов, сорбентов и ремедирующих агентов для почв. Антидоты более эффективны, но они оказывают селективное влияние только на отдельные классы токсикантов и могут вызывать риск вторичного загрязнения почв. Сорбенты (например, активированный уголь, цеолиты) связывают загрязняющие вещества по механизму физической сорбции, понижая их биодоступность, но остаются инертными по отношению к функционированию биологического сообщества. Мелиоранты (известь, гипс) способствуют улучшению химического режима почвы, фиксируют тяжелые металлы, однако имеют низкое сродство к органическим токсикантам.

В связи с этим представляется весьма актуальной проблема разработки детоксикантов, обладающих способностью оказывать, с одной стороны, комплексное и более эффективное воздействие, а, с другой, – проявлять специфичные свойства. Наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы следует рассматривать получение детоксикантов на основе материалов, присутствующих в природных объектах и в определенной степени оказывающих положительное влияние на окружающую среду. С этой точки зрения особый интерес вызывают гумусовые вещества (ГВ), широко распространенные в природе и выполняющие обширный ряд экологических функций, среди которых особое значение имеет протекторное воздействие на загрязнённые объекты. Для гумусовых веществ характерно комплексное воздействие на экологические процессы, обусловленное многофункциональностью этих соединений. При этом практическое целевое применение гумусовых веществ в качестве детоксицирующих материалов затрудняется ограниченностью данных о возможности их специфического воздействия.

Гумусовые вещества по современным научным представлениям рассматриваются как супрамолекулярные ансамбли (агрегаты), представленные полимолекулярными ассоциатами. Исходя из супрамолекулярной парадигмы, следует ожидать, что реакционная способность, а также функциональная

специфичность детоксикантов, полученных на основе ГВ должна быть связана с молекулярным распознаванием химических загрязнителей.

В этой связи, указанная выше актуальная проблема в настоящей работе решена путем направленной модификации гумусовых веществ для получения супрамолекулярных гуминовых рецепторов с обогащенными структурными фрагментами, определяющими высокое сродство к связываемому субстрату (токсиканту).

Связь темы диссертации с крупными научными (проектами) программами. Тема диссертации связана с тематикой международных проектов КР-993.2 «Разработка высокоэффективных биологических средств для оптимизации питания и защиты растений», КР-964 «Получение детоксикантов комплексного действия на основе гуминовых веществ и их производных», выполненных под эгидой Международного научно-технического центра.

Диссертационная работа связана также с планами научно-исследовательских работ кафедры ЮНЕСКО физической и коллоидной химии КНУ им. Ж. Баласагына.

Цель работы: разработка супрамолекулярных гуминовых препаратов, обладающих способностью оказывать на химические загрязнители как комплексное, так и специфическое детоксицирующее воздействие.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

– из общей массы супрамолекулярных гумусовых веществ выделены отдельные компоненты, характеризующиеся доминантными структурными фрагментами;

– осуществлена химическая модификация гуминовых кислот путем введения в состав молекул реакционноспособных функциональных групп и атомных группировок, обладающих избирательным сродством к отдельным химическим загрязнителям;

– получены продукты целенаправленной трансформации (окисление, криообработка) исходных образцов гуминовых кислот;

– проведена идентификация структурных фрагментов полученных гуминовых препаратов и детерминирована заложенная в этих структурах химическая информация;

– изучены сорбционные и комплексообразующие свойства гуминовых препаратов по отношению к ионам металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Рассчитаны величины соответствующих констант адсорбции ($К_{адс}$) и констант устойчивости ($К_{уст}$) образующихся комплексов;

– изучено влияние гуминовых препаратов на ионные равновесия, состав и формы частиц в процессах гидролиза ионов металлов. Определены границы существования частиц в широком интервале pH;

– исследованы процессы связывания атразина гуминовыми препаратами в водной среде. Установлены величины констант связывания ($К_{св}$), определена их зависимость от характеристических свойств и концентрации гуминовых препаратов, pH и ионной силы раствора;

– изучено каталитическое воздействие гуминовых препаратов на гидролиз атразина в водной среде. Рассчитаны кинетические параметры каталитической реакции;

– проведены лабораторные испытания гуминовых препаратов на детоксицирующие и стимулирующие рост растений свойства с использованием различных тестов. Рассчитаны физико-химические параметры детоксикации химических загрязнителей (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, атразин).

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, являются основой для развития нового научного направления **«Молекулярное распознавание в супрамолекулярных системах, включающих гуминовые рецепторы»**.

Получены и предложены для практического использования гуминовые препараты, рассматриваемые в качестве гуминовых супрамолекулярных рецепторов для связывания химических загрязнителей.

Научная новизна работы: Из окисленного бурого угля с использованием методов экстракции, фракционирования, окислительной и криогенной обработки, а также путем введения в состав молекул отдельных реакционноспособных функциональных групп и атомных группировок впервые получены гуминовые препараты, представляющие супрамолекулярные рецепторы, способные к связыванию химических загрязнителей.

Конкретизирована роль детерминированных структурных фрагментов в проявлении гуминовых препаратов на химические загрязнители.

Представлена количественная и качественная оценка молекулярного распознавания супрамолекулярным гуминовым рецептором ионов UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, а также атразина.

В основу количественной оценки положены рассчитанные величины констант обмена ($К_{обм}$), констант адсорбции ($К_{адс}$), констант устойчивости ($К_{уст}$) металлокомплексов, а также констант связывания ($К_{св}$) атразина с ГП. Качественная оценка считывания химической информации на супрамолекулярном уровне в процессах связывания экотоксикантов представлена методами ИК-, ^{1}H и ^{13}C-ЯМР, STД-ЯМР спектроскопии.

Изучено каталитическое влияние гуминовых препаратов на гидролиз атразина с образованием нетоксичного гидроксиатразина. Рассчитаны и представлены кинетические параметры каталитической реакции.

Определены коэффициенты детоксикации (Д) и токсикологические константы связывания ($К_{ОС}^{Д}$), рассматриваемых в работе загрязнителей гуминовыми препаратами.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты исследований использованы при масштабировании технологии и конструировании пилотной установки для получения детоксикантов в ОАО «Биохиммаш» (Россия).

Материалы диссертации рекомендуется использовать при изложении лекций по методам получения функциональных материалов на основе природных полимеров для студентов химического факультета.

Разработанные протоколы биотестирования гуминовых препаратов, а также полученные результаты по детоксикации гуминовыми рецепторами могут быть использованы в лабораторных практикумах по биологическим и экологическим дисциплинам.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

Получение гуминовых супрамолекулярных рецепторов (гуминовых препаратов, обладающих способностью комплексного действия с одновременным доминированием химического сродства к отдельным химическим загрязнителям (ионам UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, атразину).

Результаты химических анализов и идентификации доминантных структурных гуминовых препаратов физическими методами исследования.

Характеристика сорбционных и комплексообразующих свойств гуминовых препаратов по отношению к ионам (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Рассчитанные величины констант обмена ($К_{обм}$), констант сорбции ($К_{адс}$), констант устойчивости комплексов ($К_{уст}$). Влияние различных факторов (pH, степени заполнения сорбента и природы металла) на эти величины.

Результаты исследования связывания атразина с гуминовыми препаратами в водной среде при различных условиях. Величины констант связывания ($К_{св}$) и их зависимость от характеристических признаков и концентрации гуминовых препаратов, pH и ионной силы раствора.

Каталитическое воздействие гуминовых препаратов на гидролиз атразина в водной среде с образованием нетоксичного гидроксиатразина. Кинетические параметры каталитической реакции.

Физико-химические параметры детоксикации ионов металлов и атразина гуминовыми препаратами. Величины коэффициентов детоксикации (Д) и токсикологических констант связывания $К_{ОС}^{Д}$.

Количественная и качественная оценка молекулярного распознавания в процессах связывания химических загрязнителей гуминовыми препаратами. Идентификация считывания на супрамолекулярном уровне химической информации, заложенной в структуре загрязнителей и гуминовых рецепторов.

Личный вклад соискателя выражается в формулировке научных проблем и выборе основных направлений исследований, разработке методик проведения экспериментов и их аппаратурного оформления, непосредственном проведении или участии в проведении экспериментов, разработке аппаратурно-технологической схемы и пилотной линии по получению гуминовых детоксикантов, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на II Международной научной конференции «Научные приоритеты и технологии на рубеже XXI века» (Алматы, 2004), 12-ой Международной конференции ЮПАК по макромолекулярным комплексам (ММС-12, Фукуока, Япония, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), 14-ой конференции Международного общества по изучению гуминовых веществ (IHSS-14, Москва, 2008), Международной конференции по загрязненным почвам (ConSoil 2008, Милан,

Италия, 2008), 15-ом Международном симпозиуме по загрязнению окружающей среды и его влиянию на жизнь (MESAEP 2009, Бари, Италия, 2009), Первой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и инновации в области химии» (Алматы, 2011), 21-ой конференции SETAC «Защита экосистем в интересах устойчивого мира» (SETAC 2011, Милан, Италия, 2011), Международной конференции «Проблемы радиационной безопасности в 21 веке» (Ереван, Армения, 2012).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 52 научных работы, в том числе, в рецензируемых научных изданиях, включенных в список ВАК КР, из них 8 научных статей – в журналах, включенных в системы индекса научного цитирования Web of Science, РИНЦ, 2 монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 300 источников, изложена на 231 страницах компьютерного набора, содержит 49 рисунков, 54 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР посвящен описанию современных представлений о составе, молекулярном строении и свойствах гумусовых веществ (ГВ) и включает в себя три раздела.

В первом разделе на примере литературных, а также собственных данных рассмотрены процессы формирования гумусовых веществ, описаны их фундаментальные свойства (нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность). Показано, что в химии гумусовых веществ понятие молекулы трансформируется в понятие молекулярный ансамбль. В целом гумусовые вещества предлагается рассматривать как супрамолекулярные ансамбли (агрегаты) однотипно построенных компонентов (соединений), образующихся в результате гидролитического, окислительно-восстановительного и каталитического превращения органического вещества в биосфере. Охарактеризовано присутствие в молекулярном строении гумусовых веществ структурных блоков, традиционно определяемых в терминах «ароматический каркас» и периферические цепи алифатической природы. Рассмотрены предложенные разными исследователями модели для описания структурных фрагментов и молекулярного строения ГВ.

Второй раздел посвящен описанию реакционной способности и модификации гуминовых веществ. Показана способность ГВ к образованию водородных, донорно-акцепторных, электростатических связей, к активному участию в сорбционных процессах. Рассмотрено образование координационных связей ионов металлов с функциональными группами гумусовых кислот. Описаны процессы связывания органических загрязнителей (полиядерных ароматических углеводородов, триазиновых гербицидов) с гумусовыми кислотами. Показаны методы расчета величин константы связывания в этих процессах. Обсуждены имеющиеся сведения о влиянии pH среды, ионной силы, динамических свойств ГВ на константу связывания и количество связанного органического загрязнителя гумусовыми кислотами. Показано, что ГВ,

благодаря своему химическому строению, могут подвергаться химической и физической модификации, имеющей следствием обогащение макромолекул структурными элементами, проявляющими высокое сродство к тем или иным реагентам.

В третьем разделе рассмотрены участие и роль гумусовых веществ в экологических процессах. Описаны наиболее важные функции ГВ в биосфере (аккумулятивная, регуляторная, транспортная, физиологическая, протекторная). Особого внимания заслуживают протекторные свойства ГВ. Гумусовые вещества оказывают смягчающее воздействие на токсичность химических загрязнителей. Детоксикация загрязнителей гумусовыми веществами может протекать в результате непосредственного связывания токсиканта, имеющего следствием полное или частичное подавление его активности, а также влияния на процессы трансформации токсикантов. Показано, что исследование влияния ГВ на поведение различного типа экотоксикантов в природных средах, а также получение на их основе новых материалов специфического ремедиационного назначения является одним из динамично развивающихся актуальных направлений химии окружающей среды.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ. Модификация гумусовых веществ осуществлялась путем выделения из общей массы супрамолекулярного ансамбля, направленной трансформации макромолекул под воздействием окислительной и криогенной обработки, а также введения в состав молекул реакционноспособных функциональных групп или атомных группировок, проявляющих избирательное сродство к отдельным представителям широкого спектра химических загрязнителей. Получены гуминовые препараты: гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), гиматомелановые кислоты (ГМК), окисленные гуминовые кислоты (ОГК), криоструктурированные гуминовые кислоты (КГК), формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты (ФГК), азотпроизводные гуминовых кислот (NГК). Определен элементный состав (анализатор «Карло Эрба»), рассчитаны атомные соотношения и степень окисленности (ω) гуминовых препаратов. Установлено различие долей участия элементов в построении исследуемых препаратов гуминовых веществ (табл. 1).

Таблица 1- Характеристика гуминовых препаратов

Препарат	Влажность, %	Зольность, %	Элементный состав										Атомные отношения		ω
			Массовые проценты					Атомные проценты							
			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	46,74	35,73	0,70	0,09	15,20	0,76	0,32	-0,05
ФК	7,80	4,40	61,62	4,27	1,05	0,30	32,76	44,53	37,06	0,60	0,08	17,70	0,83	0,32	-0,03
ГМК	7,70	0,55	67,53	5,16	0,70	0,30	26,53	45,00	41,30	0,40	0,07	13,21	0,91	0,29	-0,29
ОГК	9,80	3,16	62,18	4,40	0,82	0,22	32,80	44,31	37,62	0,51	0,05	17,52	0,84	0,39	-0,06
КГК	13,10	4,85	63,70	4,17	1,17	0,33	30,73	46,19	36,28	0,70	0,09	16,74	0,78	0,36	-0,06
ФГК	14,11	4,73	63,40	4,12	1,00	0,30	31,18	46,20	36,05	0,61	0,07	17,06	0,78	0,37	-0,04
NГК	8,40	4,60	60,30	4,20	4,80	0,28	30,47	43,76	36,61	2,96	0,07	16,56	0,83	0,37	-0,08

Максимальная величина соотношения Н/С, характеризующего относительное содержание алифатических фрагментов в структуре ГВ, наблюдается в ГМК. Снижение Н/С и О/С сопровождается увеличением доли ароматических структур в молекулах ГВ. Самые высокие значения соотношения О/С относятся к ФК и ОГК, что свидетельствует о значительном вкладе кислородсодержащих функциональных групп в структуру этих образцов гуминовых препаратов. Все препараты характеризуются отрицательными значениями ω. Наиболее восстановленными являются ГМК (ω = -0,29).

Результаты анализа функциональных групп (табл. 2) общепринятыми методами показывают, что самым высоким содержанием карбоксильных групп отличаются ОГК. В ОГК обнаружено максимальное в ряду сравнения содержание и других кислородсодержащих функциональных групп – фенольных и карбонильных. Для ГК, КГК и NГК характерно сходное содержание фенольных групп (2,40−2,76 ммоль/г). Высоким содержанием карбонильных групп обладают ФК, ФГК и ОГК (табл. 2). От 68,46 до 97,80 % кислорода в молекулах ГП распределено между тремя типами функциональных групп: карбоксильными, фенольными, карбонильными. Оставшуюся часть кислорода следует отнести к другим структурным фрагментам, представленным такими кислородсодержащими группами, как эфирные, сложноэфирные, спиртовые, метоксильные. Кроме того, в ядерной части молекулярного строения ГП могут присутствовать хинонные фрагменты, а также кислородсодержащие гетероциклические структуры. Относительно высокое содержание кислорода, входящего в эту часть структурных фрагментов, наблюдается для ГМК и NГК. По весовым долям (выраженным в процентах) кислорода, входящего в состав функциональных групп, исследованные гуминовые препараты располагаются в следующий ряд: ОГК > ФК > КГК > ФГК > ГК > ГМК > NГК.

Таблица 2- Характеристика функциональных групп гуминовых препаратов

Препарат	Содержание, %						Распределение кислорода между функциональными группами, %				Общее содержание кислорода, %	Доля кислорода функциональных групп в общем содержании кислорода, %	Доля кислорода, входящего в другие структурные фрагменты, %
	COOH		Ar-OH		C=O		Учтенный кислород, %	COOH	Ar-OH	C=O			
	ммоль/г	%	ммоль/г	%	ммоль/г	%							
ГК	5,38	24,21	2,64	4,48	1,44	4,03	23,69	17,18	4,21	2,30	30,50	78,49	21,51
ФК	5,81	26,15	3,90	6,63	2,65	7,42	29,03	18,56	6,24	4,23	32,76	88,64	11,38
ГМК	5,00	22,50	1,94	3,29	1,63	4,56	21,66	15,97	3,09	2,60	30,17	71,79	28,20
ОГК	6,52	29,34	4,08	6,94	2,96	8,28	32,08	20,83	6,53	4,72	32,80	97,80	2,20
КГК	5,40	24,30	2,76	3,69	1,60	4,48	24,21	17,25	4,41	2,55	30,73	78,78	21,21
ФГК	5,34	24,03	2,40	4,08	1,85	5,18	23,85	17,06	3,84	2,95	31,18	79,02	20,38
NГК	4,61	20,74	2,40	4,08	1,44	4,03	20,86	14,72	3,84	2,30	30,47	68,46	31,53

По результатам потенциометрического титрования ГП с использованием метода Нойеса и алгебраического (классического) метода рассчитаны величины констант ионизации кислотных функциональных групп ($К_{ион}$), относящиеся к определенному интервалу pH. ГП содержат большой набор кислотных функциональных групп, величины констант ионизации которых изменяются в широких пределах (табл. 3). Различие в рассчитанных величинах $К_{ион}$ кислотных групп одного и того же типа может быть обусловлено следующими двумя основными факторами: а) благодаря разнообразию способов связывания между собой различных мономерных единиц ГК, кислотные центры могут оказаться на участках, характеризующихся неодинаковым электронным строением и энергетической характеристикой; б) по мере возникновения ионизации кислотных групп на гумат-макроионе аккумулируется электростатический заряд, который влияет на ионизацию последующих кислых групп.

Таблица 3 - Значения $К_{ион}$ и $рК_{ион}$ для гуминовых кислот

Группы	$[H^+]$	$рК_{ион}$, определенные методом	
		классическим	Нойеса
Карбоксильные	$3{,}98\cdot10^{-4} - 1{,}99\cdot10^{-4}$	3,74	3,73
	$1{,}25\cdot10^{-4} - 6{,}31\cdot10^{-5}$	4,49	4,49
	$3{,}31\cdot10^{-5} - 7{,}07\cdot10^{-6}$	5,29	5,28
	$7{,}94\cdot10^{-7} - 5{,}62\cdot10^{-7}$	5,61	5,65
Фенольные	$3{,}96\cdot10^{-8} - 1{,}58\cdot10^{-8}$	7,45	7,44
	$5{,}01\cdot10^{-9} - 1{,}41\cdot10^{-9}$	7,96	7,96
	$3{,}17\cdot10^{-10} - 1{,}56\cdot10^{-10}$	8,11	8,00

Исследование молекулярно-массового распределения гуминовых препаратов выявило разделение ОГК, ФК, ГМК и КГК на две фракции, из которых доминирующей является характеризующаяся более высокой молекулярной массой. В образцах ГК, NГК, ФГК, распределяющихся на две фракции, по содержанию доминирует вторая фракция, являющаяся высокомолекулярной, но характеризующаяся пониженным значением $\overline{M}_w$ по сравнению с первой (табл. 4).

Таблица 4 - Средневесовые молекулярные массы ($\overline{M}_w$) гуминовых препаратов и относительное содержание фракций

Препарат	Условия гель-фильтрации	Фракции					
		1		2		3	
		$\overline{M}_w$, кДа	массовая доля, %	$\overline{M}_w$, кДа	массовая доля,%	$\overline{M}_w$, кДа	массовая доля, %
ГК	G-75, элюент-Tris-HCl-буфер, pH=8,2	99,4	23,3	85,0	60,3	27,9	16,4
ФК		12,00	79,0	8,00	21,0	–	–
ГМК		50,13	79,2	8,30	20,8	–	–
ОГК	Toyopearl-50 HW(S), элюент – фосфатный буфер, pH 6,8	25,14	86,0	5,00	14,0	–	–
КГК		35,0	74,4	28,0	24,6	–	–
ФГК		92,4	35,8	77,8	49,5	26,9	15,00
NГК		99,4	38,1	85,4	52,72	34,4	9,2

Идентификация структурных фрагментов гуминовых препаратов проводилась на основании данных, полученных с использованием физических методов исследования.

Электронные (УФ и видимые) спектры получены в диапазоне волновых чисел от 200 до 800 нм при 28ºС на спектрофотометре СФ-46. В спектрах всех исследуемых препаратов наблюдается понижение интенсивности поглощения с увеличением длины волны. В некоторых случаях проявляется плечо вблизи 275 нм. Это поглощение обычно относят к π-π* электронному переносу в ароматических углеводородах с двумя и более кольцами, а также к коньюгированным ароматическим кольцам. Соотношение коэффициентов экстинкции E_4/E_6 ($E_{465нм}/E_{665нм}$) находится в обратной зависимости от степени конденсированности ароматических ядер в структуре ГП. Пониженные значения соотношения E_4/E_6 наблюдаются для ГК и КГК. ОКГ и ФК характеризуются высокими значениями E_4/E_6, показывающими, что основная часть их хромофоров сконцентрирована в карбоксильных и кетонных С=О, а также ароматических С=С. Значения ΔlgК (E_{400}/E_{600}) для исследуемых препаратов различаются. Низкие значения ΔlgК характерны для гуминовых веществ с высокой степенью конденсированности ароматического каркаса (табл. 5).

Таблица 5- Соотношение коэффициентов экстинкции и ΔlgК для гуминовых препаратов

Препарат	E_4/E_6	ΔlgК
ГК	2,50	0,23
КГК	2,50	0,25
ГМК	3,66	0,34
NГК	3,33	0,30
ФГК	3,00	0,30
ОГК	5,00	0,45
ФК	4,50	0,43

Инфракрасные спектры гуминовых препаратов регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer System-2000 методом KBr-техники. ИК-спектры ГП имеют схожий вид, свидетельствующий об однотипности их молекулярного строения. Однако наблюдаются и некоторые различия между ними (табл. 6). В частности, ИК-спектры ФК и ОГК характеризуются присутствием относительно четких и дискретных пиков при определенных длинах волн, что указывает на более высокую молекулярную организацию по сравнению с другими гуминовыми препаратами. ФК и ОГК в значительной степени обогащены карбоксильными, фенольными и карбонильными группами. Эти вещества содержат также хиноидные (1640-1600 $см^{-1}$), а также метоксильные (1460-1450 $см^{-1}$) группы. В спектрах ОГК и ФГК наблюдаются интенсивные полосы при 1705 и 1430 $см^{-1}$, относящиеся к карбонилсодержащим фрагментам структуры. ИК-спектры ГК и КГК характеризуются наличием полос поглощения при 1600 $см^{-1}$, относящихся к плоскостным колебаниям скелета С=С в конденсированных

ароматических системах, а также полос поглощения в области 900-750 см$^{-1}$, обусловленных деформационными колебаниями С–Н ароматических колец. Несмотря на низкий уровень конденсированности ароматических колец ФК и ОГК проявляют высокую ароматичность. Наряду с этим для них характерна высокая степень замещенности.

Таблица 6 - Характеристика ИК-спектров гуминовых препаратов

Образец ГП	Полосы поглощения, см$^{-1}$	Отнесение
ГК, ФК, ОГК	3450–3300	ОН и NH группы, водородные связи валентные (ν) колебания
ГК, ФК, ОГК	1720–1700	С=О карбоксилов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров
ГК, ФК, ОГК, КГК, ФГК, ГМК	1250–1230	Вибрационные колебания (γ) О–Н и С–О связей в карбоксильных группах
ГК, ФК, ОГК	1150–1050	Деформационные колебания (δ) спиртовых О–Н
КГК, ГК, ФК, ОГК	900–750	Деформационные колебания (δ) С–Н в ароматических структурах
КГК, ГК, ФК, ОГК	1661–1628, 1553	N–H амидных групп, C=N
ФК, ОГК	1640–1600	С=О хинонов
ОГК, ГК, ФГК	1460–1450	Деформационные колебания (δ) метоксильных групп, С=О сложных эфиров
ГМК, ГК, КГК, ФГК	2960, 2910, 2830	Валентные колебания (γ) С–Н
ГМК, ГК, КГК, ФГК	1470–1380	Деформационные колебания, (δ) С–Н
NГК	1515–1510	Деформационные колебания, (δ) связь N–H и вибрирующие колебания (γ) C=N связи

ГМК характеризуются невысокой степенью конденсированности ароматических колец, но высокой степенью замещенности их алкильными фрагментами, в том числе и нафтеновыми циклами. Подтверждением этому служит присутствие интенсивных и хорошо разрешенных полос поглощения при 2900, 2920, 2950, 1460, 1380 см$^{-1}$. В то же время полосы, соответствующие ароматическим группам (1615, 1256, 880, 760 см$^{-1}$), менее интенсивны по сравнению со спектрами других гуминовых препаратов. ИК-спектры NГК отличаются от других присутствием четких полос поглощения в области 1515-1510 см$^{-1}$, что относится к деформации связи N–H и вибрирующим колебаниям C=N связи (табл. 6).

^{13}C ЯМР – спектры гуминовых препаратов (рис. 1) измеряли в растворах в среде 0,3 М $NaOH/D_2O$ при концентрации 100 г/л. Измерения проводились на спектрометре Bruker Aspect 3000 с наблюдаемой частотой 100 МГц. $MeOH/D_2O$ (d=49/0 ppm) использовали в качестве внешнего стандарта.

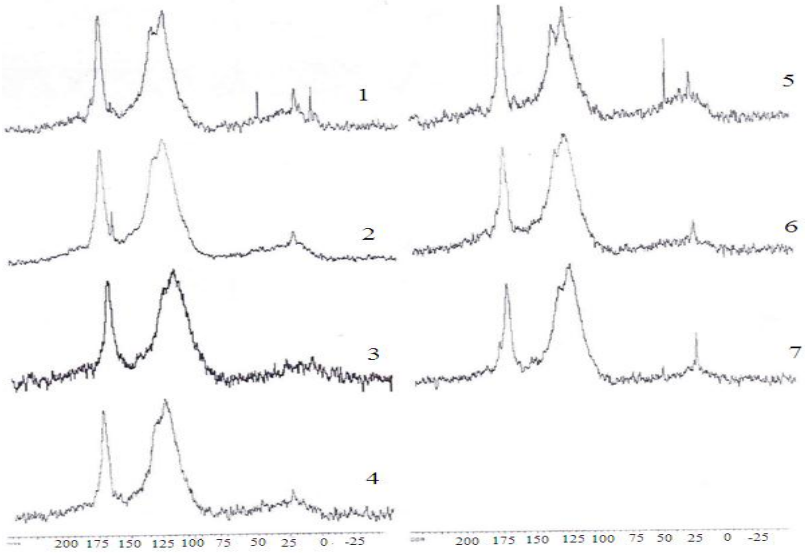

Рис. 1. ^{13}C-ЯМР спектры гуминовых препаратов:
ГК(1), ФК (2), ГМК (3), NГК (4), ФГК (5), КГК (6), ОГК (7).

Содержание углерода в различных фрагментах определяли интегрированием сигналов в соответствующих спектральных областях. На основании полученных данных рассчитывали общее содержание алифатических (ΣC_{Alk}) и ароматических (ΣC_{Ar}) фрагментов, а также соотношение $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$, характеризующее степень ароматичности гуминовых препаратов. Как показали данные ^{13}C ЯМР-спектров (табл. 7), повышенное содержание кетонных и хинонных групп (сигналы в области 220-187 м.д.) наблюдается в ФК и ОГК. Во всех других исследуемых образцах содержание этих групп ниже. Доля $C_{COOH\text{-}H,R}$ составляет от 18,3 до 19,7% от общего содержания углерода. Имеются интенсивные сигналы ароматических фрагментов во всех представленных спектрах. Наряду с этим наблюдаются различия в интенсивности сигналов, относящихся к алкил замещенным и незамещенным ароматическим структурам. Содержание углерода в Ar-O,N в отдельных образцах ГП варьирует в интервале 5,2÷8,2 %. Максимальная величина в этом ряду относится к NГК. Незамещенная ароматическая часть в структуре исследуемых препаратов характеризуется самыми высокими содержаниями углерода. Высокое значение спектральных интегралов в области 108−58 м.д., соответствующее кислород- и азотзамещенным алифатическим фрагментам, характерно для ГМК (6,5%). В два раза ниже содержание этих фрагментов в NГК и ФК (3,2-3,7%). КГК и ГК содержат эти фрагменты в меньшем количестве (2,5-2,7%).

Наибольшее количество метоксильных (CH_3O) и незамещенных алифатических CH-HC структур выявлено в ГМК (14,7%). В NГК и ФГК их содержание ниже (<14%). Низким содержанием ^{13}C алифатических групп характеризуются ОГК.

Таблица 7- ^{13}C ЯМР спектральные интегралы для гуминовых препаратов

Образец ГП	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, O 58-48 м.д.	CH-H, C 48-5 м.д.	ΣC_{Alk}	ΣC_{Ar}	$\frac{\Sigma C_{Ar}}{\Sigma C_{Alk}}$
ГК	5,6	19,0	7,2	54,1	1,8	0,5	0,4	1,1	10,3	14,10	61,3	4,34
ФК	5,9	19,2	7,2	54,1	1,9	0,4	0,2	1,1	10,0	13,6	61,3	4,50
ГМК	4,9	18,3	6,6	52,0	1,5	1,5	1,5	2,0	11,7	18,2	58,6	3,22
ОГК	6,0	19,7	7,2	55,0	1,8	0,5	0,4	1,3	8,1	12,1	63,2	5,14
КГК	5,4	18,4	6,9	54,4	0,9	1,0	0,7	1,2	11,1	14,9	61,3	4,34
ФГК	4,6	18,7	6,0	53,8	2,0	1,5	0,2	1,8	11,4	16,9	59,8	3,54
NГК	4,8	18,2	8,2	51,7	1,8	1,1	0,7	1,8	11,7	17,1	59,9	3,50

^{1}H ЯМР спектры гуминовых препаратов (рис. 2) сняты на Bruker DMX 500 ЯМР-спектрометре (500 МГц). Спектры записаны при 303 К с использованием резонансной частоты, в которых магнитное поле (H_0) создается с помощью сверхпроводящего соленоида, работающего при температуре жидкого гелия, период релаксации 15 секунд.

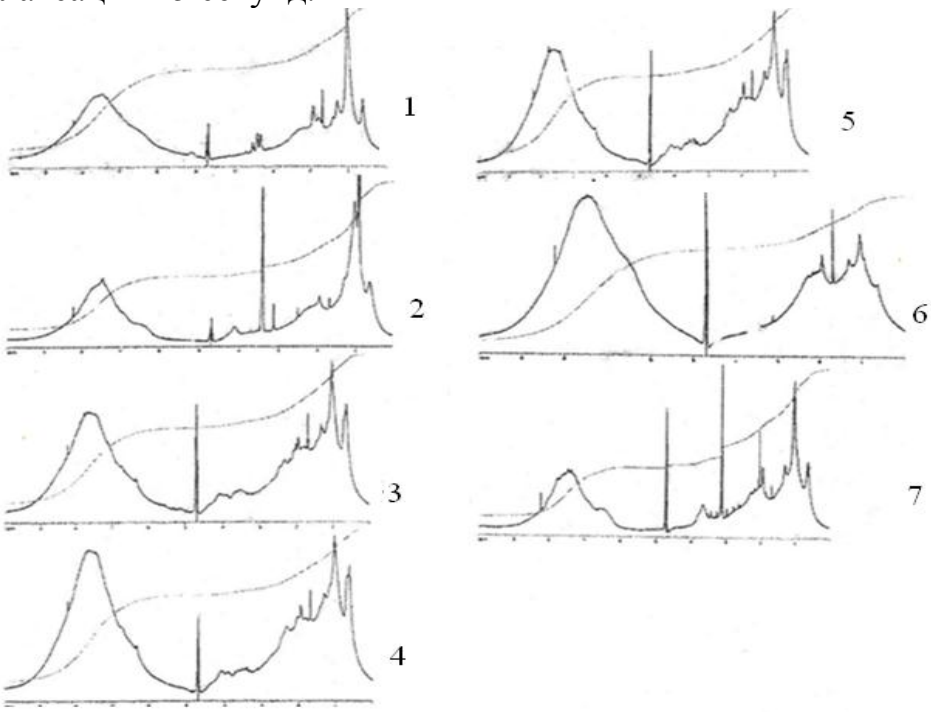

Рис. 2. ^{1}H ЯМР спектры гуминовых препаратов:
(1) NГК, (2) ФГК, (3) ГК, (4) КГК, (5) ОГК, (6) ГМК, (7) ФК.

Содержание ароматических протонов в исследуемых ГП различается незначительно и характеризуется высоким уровнем (от 52,6 до 56,7%). Наибольшее содержание Н-замещенной ароматической части наблюдается для

КГК, ГК и ФК, а для ГМК оно ниже, чем для других препаратов. Различия наблюдаются для соотношения скелетных протонов CH_{Ar}/H_{Alk}, максимальное значение которого (1,74) характерно для ОГК, КГК, ГК, а для ГМК − 1,35. Для остальных препаратов это соотношение находится в диапазоне между этими величинами. ^{1}H ЯМР – сигналы алкильных фрагментов изменяются в порядке, противоположном изменению ароматических. Доли алкильных протонов в ФГК и NГК различаются незначительно − 33,6 и 33,5%, соответственно. Во всех препаратах в области 3,2–2,05 м.д. выявляется от 6,2 до 7,8% алифатических протонов. Это указывает на общий принцип строения алифатической части структуры ГП, для которой характерно наличие CH-групп в α-положении к электроотрицательным группам ароматического ядра. Подвижные протоны функциональных групп проявляются в области 6,0–7,48 м.д. Такие протоны более выраженно проявляются в КГК, ГК, ФК и ОГК. В других препаратах количество функциональных групп с подвижными протонами ниже (табл. 8).

Таблица 8 - ^{1}H ЯМР спектральные интегралы для гуминовых препаратов

Образец ГП	Структурные фрагменты, интервал (м.д.)					C_{Ar}/H_{Alk}
	H_{Ar} 10,0–6,0	O-CH-ON 6,0–4,8	CH-O,N 4,6–3,2	α-CH* 3,2–2,05	H_{Alk} 2,05–0	
ГК	54,2	1,5	1,7	8,9	33,6	1,74
ФК	52,0	1,8	2,2	8,9	35,1	1,64
ГМК	53,7	1,8	2,7	8,2	33,6	1,61
ОГК	56,5	1,6	1,2	8,2	32,4	1,59
КГК	55,6	1,8	2,6	9,8	33,8	1,55
ФГК	52,1	1,3	1,8	9,9	33,6	1,48
NГК	49,6	1,9	1,6	9,9	37,0	1,34

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

Регистрация **ЭПР спектров гуминовых препаратов** проводилась на спектрометре SE/X 2547 Radiopan при СВЧ мощности в резонаторе 20-40 мВт и частоте СВЧ 9,372 ГГц. Сигнал ЭПР ГП имеет лоренцову форму, переходящую на крыльях в кривую гауссового распределения (рис. 3). Это показывает, что электрон наряду со спин-решеточным взаимодействием имеет степени свободы для спин-спиновых контактов, обусловливающих своеобразное перераспределение электронной плотности в молекулярных π-орбиталях. Ширина сигналов варьирует от 3,73 до 4,23 гаусса с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона, что свидетельствует об одинаковой природе парамагнитных центров гуминовых препаратов (табл. 9).

Рис. 3. ЭПР спектры гуминовых кислот

Таблица 9- Характеристические параметры ЭПР спектров гуминовых препаратов

Образец ГП	Концентрация спинов, спин/г	Ширина линии, гаусс	g-фактор
ГК	$4{,}04\cdot10^{17}$	4,07	2,0033
ФК	$4{,}02\cdot10^{17}$	4,12	2,0037
ГМК	$3{,}11\cdot10^{17}$	4,13	2,0034
ОГК	$4{,}02\cdot10^{17}$	4,11	2,0035
КГК	$4{,}17\cdot10^{17}$	4,10	2,0036
ФГК	$4{,}10\cdot10^{17}$	4,17	2,0034
NГК	$6{,}59\cdot10^{17}$	3,73	2,0033

Концентрация парамагнитных центров в ряду гуминовых препаратов возрастает в том же порядке, что и ароматичность (ΣC_{Ar}). Исключение составляют NГК, высокое содержание парамагнитных центров, в которых следует объяснить, принимая во внимание возможные механизмы образования N-производных гуминовых кислот и исходя из теории Мулликена об образовании комплексов с переносом заряда, сопровождаемых появлением дополнительных неспаренных электронов.

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННЫЕ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ДЕТОКСИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕТАЛЛОВ. С точки зрения экологии наибольший интерес вызывает взаимодействие гуминовых препаратов с радионуклидами и тяжелыми металлами, являющимися опаснейшими загрязнителями окружающей среды. В настоящей работе в качестве модельных токсикантов выбраны UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и Cd^{2+}.

Сорбция ионов металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) на ГП (ГК, КГК, ФГК, ГМК, NГК) проводилась из водных растворов их нитратных солей с концентрациями $2{,}0\cdot10^{-3}$–$2{,}0\cdot10^{-5}$ М. Концентрацию ионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} в равновесном растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin Elmer Analyst 800. Концентрацию UO_2^{2+} определяли, используя фотоколориметр «КФК–2» (λ_{max}=655 нм). Анализ проводили в кислой среде (HNO_3, d=1,4 г/мл) в присутствии arsenaso III.

Рассчитанные значения концентрационных констант ($K_{обм}$) ионов металлов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, UO_2^{2+} на H^+ во всех рассмотренных случаях меньше единицы и для отдельных ионов отличаются друг от друга, что свидетельствует о различной

прочности связи катионов с сорбентом, а, следовательно, их избирательности. В узком интервале pH, когда обмен происходит на протоногенных группах с одинаковыми или близкими константами ионизации, наблюдается удовлетворительное постоянство величин $К_{обм}$. То же самое имеет место при низких степенях заполнения (α) сорбента, равных 2–7%. Однако при более высоких степенях α величины $К_{обм}$ значительно снижаются (рис. 4). По величине $К_{обм}$ испытанные гуминовые препараты располагаются в ряд, соответствующий содержанию в них протоногенных функциональных групп: КГК > ГК > ФГК > ГМК > NГК. Изменение величины $К_{обм}$ в ряду металлов согласуется с рядом их адсорбируемости: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > UO_2^{2+}$.

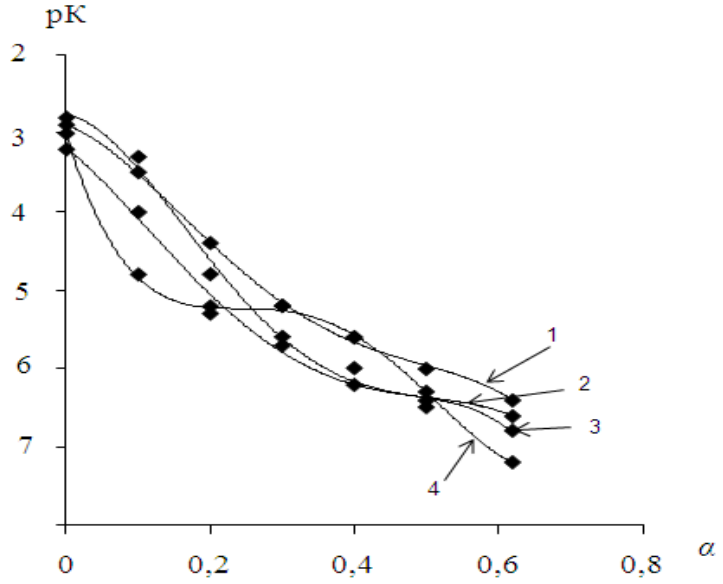

Рис. 4. Константы обмена ($pК_{обм}$) при различных степенях заполнения криоструктурированных гуминовых кислот ионами металлов: (1) UO_2^{2+}, (2) Cu^{2+}, (3) Pb^{2+}, (4) Cd^{2+}.

Параметры уравнения Лэнгмюра (a_∞ и $К_{адс}$), определенные по экспериментальным данным, зависят от концентрации сорбирующихся ионов, что связано с градацией адсорбционных центров по сродству к ионам металла (табл. 10).

Таблица 10 - Параметры уравнения Лэнгмюра для сорбции ионов Pb^{2+} из растворов различных концентраций на гуминовых кислотах

Интервал концентраций	a_∞, моль/г	$К_{адс}$, $моль^{-1}·л$
$1,0·10^{-5}$-$1,0·10^{-4}$	$0,55·10^{-5}$	$2,10·10^{-5}$
$1,0·10^{-4}$-$1,0·10^{-3}$	$0,50·10^{-4}$	$4,51·10^{4}$
$1,0·10^{-3}$-$1,0·10^{-2}$	$0,45·10^{-3}$	$3,80·10^{3}$

Комплексообразование ионов металлов с гуминовыми препаратами: Гидролиз ионов металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}), анализ ионных равновесий и распределение частиц в водном растворе. Образование комплексов ионов металлов с гуминовыми препаратами.

Образование комплексов ионов металлов с гуминовыми препаратами в растворе может осложняться реакциями гидролиза и гидролитической полимеризацией. В условиях гидролиза возможны реакции образования гидроксокомплексов, характеризующихся соответствующими константами устойчивости. При этом ионы Cd^{2+} образуют преимущественно одноядерные гидроксокомплексы. Расчеты по определению содержания гидролизующихся форм по Батлеру показали, что свободная форма иона металла Cd^{2+} (акваион) доминирует в области pH<9. При сдвиге в щелочную область преобладает концентрация частиц в гидроксоформах. $\lg\beta_{pq}$ для $Cd(OH)^{+}$ составляет 4,16; $Cd(OH)_2$ - 4,23; $Cd(OH)_3^{-}$ - 0,69; $Cd(OH)_4^{2-}$ - 0,32.

Ионы Cu^{2+}, Pb^{2+} и UO_2^{2+} характеризуются склонностью к образованию многоядерных комплексов металла. Расчет состава и констант устойчивости этих комплексов проводился методом Фронеуса. Исследования показали, что ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} образуют моно- и биядерные гидроксокомплексы металлов. В случае UO_2^{2+} выявлены также комплексы третьего порядка $(UO_2)_3(OH)_5^{+}$ (табл. 11).

Таблица 11- Константы устойчивости гидроксокомплексов металлов

Комплекс	$\lg\beta_{pq}$	Комплекс	$\lg\beta_{pq}$	Комплекс	$\lg\beta_{pq}$
$UO_2(OH)^{+}$	8,09	$Pb(OH)^{+}$	6,50	$Cu(OH)^{+}$	6,78
$UO_2(OH)_2$	8,84	$Cu(OH)_2$	8,59	$Cu(OH)_2$	8,90
$(UO_2)_2(OH)_2^{2-}$	13,14	$Pb(OH)_3^{-}$	6,99	$Cu(OH)_3^{-}$	6,87
$(UO_2)_3(OH)_5^{2+}$	10,36	$Pb_2(OH)_3^{+}$	8,44	$Cu_2(OH)_3^{+}$	9,09
$UO_2(OH)_3^{-}$	7,94	$Pb_2(OH)_2^{2+}$	3,96	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	3,98

На основе анализа ионных равновесий были описаны составы растворов, содержащих различные формы ионов металлов. Распределение ионов металлов и их гидроксокомплексов, рассчитанные с учетом величин констант устойчивости комплексов (табл. 11), представлены на рис.5. Наглядное представление о формировании гидроксокомплексов дает расчет значений pH, при котором в растворе содержится 1% $Me(OH)^{+}$ (α=0,01). Ниже этого значения pH гидроксокомплексы практически отсутствуют. Как видно на этих диаграммах, в водном растворе до pH=5,0 ионы Pb^{2+} присутствуют преимущественно в гидратированной форме. Ионы Cu^{2+} также не гидролизуются до pH 5,0. Уранил-ионы UO_2^{2+} в гидратированной форме доминируют до pH 5,5.

Эти данные были приняты во внимание при подборе методов исследования взаимодействия ионов металлов с гуматными препаратами с целью исключить конкурентное комплексообразование с гидроксид-ионами.

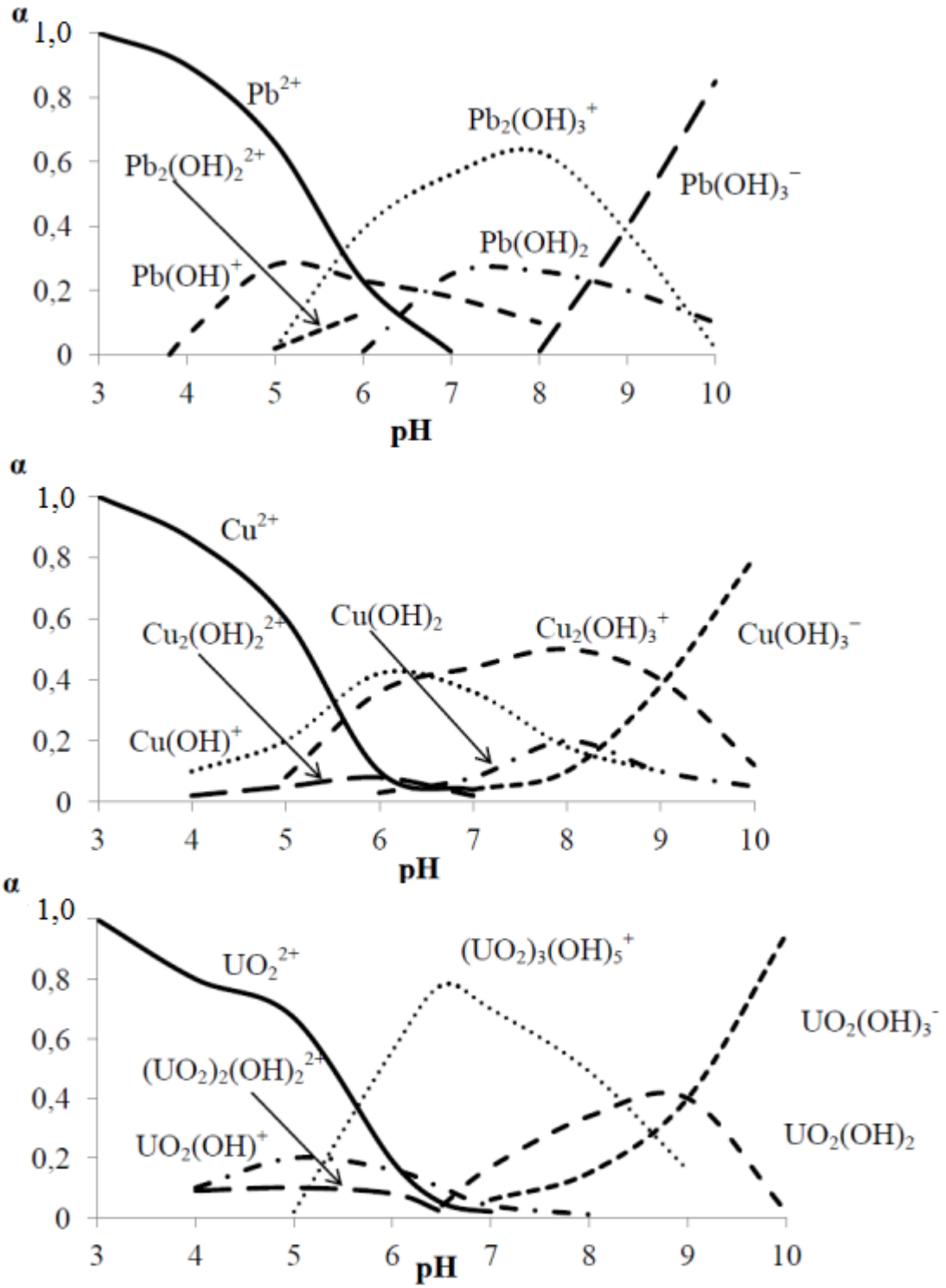

Рис. 5. Распределение ионов металлов и их гидроксокомплексов в растворе при $C_{M,\Sigma}$ = 1,0·10^{-5} М; I= 0,1 М $NaClO_4$; t= 22^{0}С.

Образование комплексов ионов металлов с гуминовыми препаратами в гомогенных системах изучали методами гель-фильтрации, ионообменной хроматографии и полярографии. Метод гель-фильтрации основан на молекулярно-массовом распределении смеси «ГП-Me^{n+}» в соответствующем буферном растворе через гель сефадекса с последующим определением содержания связанных ионов металла при выходе из колонки. В экспериментах по изучению процессов комплексообразования методом ионообменной

хроматографии использован ионит Dowex 54x4 в натриевой форме. Содержание металла в растворе определяли атомно-абсорбционным методом. Обработку экспериментальных данных ионообменной хроматографии вели по методу Шуберта. В опытах по изучению комплексообразования ионов металлов с ГП полярографическим методом использован универсальный полярограф ПУ–1. Вольт-амперную кривую снимали в режиме переменного тока. В качестве катода использовали капельный ртутный электрод, в качестве анода – донную ртуть. Измерения проводили на фоне 0,1 М $NaClO_4$. Для описания комплексообразования ионов металлов с гуминовыми препаратами в гетерогенных условиях использовали данные ионообменной сорбции. Результаты исследований, проведенных методами гель-фильтрации и ионообменной сорбции, обработаны с использованием теории множественных равновесий. При нетермодинамическом изучении сложных равновесий используется уравнение:

$$v = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i K_i [M]_p}{1 + K_i [M]_p}, \qquad (1)$$

где $[M]_p$ – равновесная концентрация ионов металла в свободной форме; $\bar{v}$ – число связанных молей металла на единицу массы ГП; N_i – число центров связывания; K_i – константа связывания.

Комплексообразование в подобной системе следует рассматривать как образование отдельных координационных узлов на полимерной цепи макролиганда по центрам локализации ионов металлов, каждый из которых характеризуется соответствующим значением константы устойчивости. С учетом возможности использования статистических подходов к подобным системам рассчитана среднестатистическая величина $\overline{K}$, которая в дальнейшем сравнивалась с константами, определенными другими методами:

$$\overline{K} = \frac{\sum KiNi}{\sum Ni}. \qquad (2)$$

Установлено, что в гомогенных системах образуются более устойчивые комплексы (табл. 12). В растворах (pH>4) макромолекулы гуминовых веществ превращаются в макроионы, становятся гибкими и способны принимать конформации, энергетически выгодные для образования координационных узлов.

В гетерогенной фазе образование комплексов затрудняется присутствием жесткой полимерной цепи, а также малым количеством депротонированных функциональных групп. По величинам констант устойчивости образующихся комплексов ионы металлов располагаются в следующий ряд: UO_2^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Cd^{2+}. По сродству к указанным ионам металлов гуминовые препараты располагаются в следующий ряд КГК≥ГК>ФГК>ГМК>NГК. Комплексы с ОГК и ФК характеризуются высокой устойчивостью примерно того же порядка.

Таблица 12- Константы комплексообразования ($lgK_{уст}$) ГП с ионами металлов

Таблица 12. Константы устойчивости комплексов металлов с гуминовыми препаратами

M^{2+}	КГК	ФГК	ГК	ГМК	NГК	ФК	ОГК	Метод исследования
гомогенная система								
Pb^{2+}	–	–	–	–	–	7,34		полярография
Cd^{2+}	–	–	–	–	–	5,15		
Pb^{2+}	5,93	5,69	5,90	4,95	4,87	-	7,95	ионообменная хроматография
Cd^{2+}	5,82	5,44	5,74	4,88	4,86	-	5,93	
UO_2^{2+}	–	–	–	–	–	7,99	8,03	
UO_2^{2+}	8,09	7,94	8,03	7,76	7,62	–	–	гель-фильтрация
Cu^{2+}	6,72	6,48	6,83	8,03	6,09	–	–	ионообменная хроматография
Cu^{2+}	7,05	7,99	6,30	6,79	6,78	6,92	6,87	гель-фильтрация
гетерогенная система								
UO_2^{2+}	4,93	6,60	6,84	6,41	6,30	–	–	ионообменная сорбция
Cu^{2+}	5,30	5,20	5,23	5,04	5,15	–	–	
Pb^{2+}	4,89	4,72	4,81	4,56	4,41	–	–	
Cd^{2+}	4,38	4,26	4,36	4,15	4,04	–	–	

Исходя из супрамолекулярной парадигмы, исследуемые гуминовые препараты следует рассматривать в качестве супрамолекулярных рецепторов, реакционная способность которых определяется молекулярным распознаванием между их центрами связывания и субстратами. Химическая информация, заложенная в структурных фрагментах супрамолекулярных рецепторов, определяется электронной конфигурацией и другими характеристиками элементов, из которых они состоят. Основными донорными атомами супрамолекулярных гуминовых рецепторов являются атомы кислорода и азота.

Кислород в ГВ присутствует в основном в спиртовых ($–R–CH_2–OH$), карбоксильных ($–R–COOH$), кетонных ($–R–COR^1$), фенольных ($–Ar–OH$), хинонных ($>C=O$) группах. Атом кислорода характеризуется небольшими размерами, слабой поляризуемостью, глубоко расположенной высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), на которой находятся способные к образованию координационной связи электронные пары. Согласно концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований кислородные донорные атомы создают «жесткие» центры связывания и, следовательно, обуславливают их склонность к взаимодействию с «жесткими» кислотами. Азот, присутствующий

в составе аминных (–NH), амидных (–R–CO–NH_2), пептидных (–NH–CO–) и других группировок, имеет сравнительно небольшие размеры, среднюю поляризуемость. Высшая занятая молекулярная орбиталь атома азота расположена глубоко и выше по сравнению с аналогичной орбиталью атома кислорода. В связи с этим атомы азота более склонны к образованию донорно-акцепторной связи с ионами металлов по сравнению с атомами кислорода. N-донорные лиганды вызывают особый интерес в связи с возможностью использовать всю палитру гибридных состояний атома азота (sp^3-амидный, sp^2-иминный, *sp*-нитрильный типы). Гибридное состояние существенно определяет комплементарность жесткости−мягкости металла и донорного атома, энергию связи, лабильность и склонность к изменению степени окисления металла. Атомы азота занимают промежуточное положение между жесткими и мягкими основаниями и, следовательно, более склонны к координации с ионами металлов, проявляющими акцепторные свойства соответствующего уровня.

Сродство ионов металлов к донорным центрам гуминовых рецепторов также определяется заложенной в них химической информацией, т.е. электронным строением атома, размерами, поляризуемостью, гидратацией и другими свойствами атома. В процессах связывания с гуминовым рецептором ионов H^+, Na^+ наблюдается самый простой тип распознавания, при котором связывание происходит преимущественно за счет электростатических сил. Медь относится к d-элементам. На наружных оболочках ионов этих элементов находится различное число d-электронов, которые экранируют заряд ядра слабее, чем ионов s- и p-элементов. ГП выступают эффективными рецепторами ионов Cu^{2+}, образуя с ними координационные связи через атомы O и N. Ионы Pb^{2+} относятся к типу ионов $nd^{10}(n+1)s^2$, которые взаимодействуют только с донорными атомами кислорода и серы, но не реагируют с N-содержащими донорными группами. Ионы Cd^{2+} не имеют вакантных d-орбиталей (nd^{10}-катионы), но из-за экранирующего действия d^{10} оболочки они образуют комплексы с атомами кислорода за счет вакантных s- и p-орбиталей. Уран относится к семейству актиноидов (5f-элементы), для которых энергия 5f-, 6d-, 7s- и 7p-орбиталей сравнима между собой и переход электронов с одной атомной орбитали на другую не требует существенной затраты энергии. В гибридизации с образованием виртуальной орбитали принимают участие 5f-электроны. Уранил ион (UO_2^{2+}) обладает высоким сродством к атомам кислорода и образует с ними прочные координационные связи.

Сродство и молекулярное распознавание между гуминовыми рецепторами и ионами металлов могут быть рассмотрены на количественном и качественном уровнях. Количественная оценка молекулярного распознавания представлена посредством приведенных выше величин констант равновесия процессов взаимодействия рецептора с субстратом – ионного обмена ($К_{обм}$), сорбции ($К_{адс}$), комплексообразования ($К_{уст}$).

Качественную оценку молекулярного распознавания можно получить с использованием физических методов исследования. В частности, результаты считывания информации, заложенной в рецепторе и субстратах на молекулярном уровне с образованием связей в гуматных комплексах металлов, отражены в ИК-

спектрах (рис. 6). Характеристическая полоса поглощения карбоксильной группы в гуминовых препаратах проявляется при 1700–1690 см$^{-1}$. При замещении ионов водорода карбоксильной группы ионами металлов эта полоса

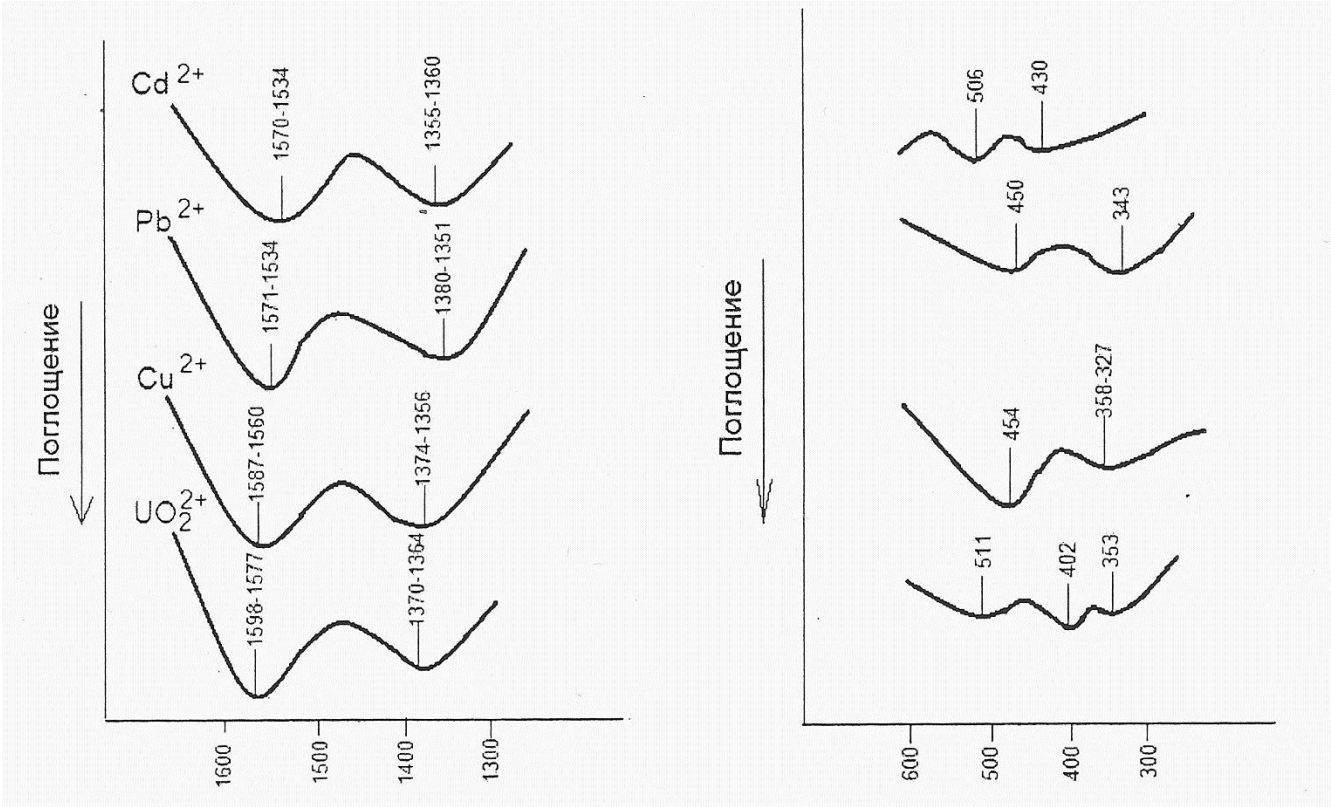

Рис.6. ИК - спектры координационных соединений гуминовых кислот с ионами металлов

ослабляется или исчезает. При этом в ИК-спектрах в области 1390–1360 см$^{-1}$ появляются полосы поглощения, соответствующие симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, а в области 1598–1570 см$^{-1}$ полосы поглощения, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям этих ионов. В ИК-спектрах гуматов натрия полоса асимметричного валентного колебания карбоксилат-иона находится в области 1560 см$^{-1}$. При замещении ионов Na^{+} ионами комплексообразующих металлов эта полоса смещается в высокочастотную область на 10–40 см$^{-1}$. Смещение полосы увеличивается в следующем ряду: UO_2^{2+}>Cu^{2+} > Pb^{2+}>Cd^{2+}. Более того, выявлено увеличение разности между частотами асимметричного и симметричного валентных колебаний карбоксилат-иона в этом же ряду металлов (табл. 13). Известно [Яцимирский, 1986], что разность между частотами асимметричного и симметричного валентного колебания карбоксилат-иона возрастает по мере усиления связи Ме–О, поскольку при этом увеличивается асимметрия карбоксильных групп. Образование связи Ме–О подтверждается также полосами валентных колебаний карбоксилов в области от 511 до 353 см$^{-1}$ [Хьюз, 1983]. Вероятно, в упрочнении образующихся супрамолекулярных комплексов немаловажную роль играют водородные связи между макромолекулами. В ИК-

спектрах продуктов взаимодействия гуминовых препаратов с ионами металлов повышается интенсивность широкой полосы поглощения в области 3343–3176 см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в образовании молекулярных водородных связей.

Таблица 13 - Характеристика полос поглощения карбоксильных групп в ИК-спектрах комплексов ионов металлов с гуминовыми препаратами

M^{2+}	ν(COOH), см$^{-1}$	$\nu_{ac}(COO^-)$ валентные, см$^{-1}$	$\nu_c(COO^-)$ валентные, см$^{-1}$	$\nu_{ac} - \nu_c$, см$^{-1}$
UO_2^{2+}	1698–1695	1598–1577	1370–1364	228–213
Cu^{2+}	1695–1689	1587–1560	1374–1356	213–204
Pb^{2+}	1694–1690	1574–1534	1380–1351	194–183
Cd^{2+}	1695–1690	1570–1534	1385–1360	185–174

Детоксицирующая способность гуминовых препаратов определялась на основе результатов биотестирования методом проростков в чашках Петри, а также по результатам вегетационных экспериментов. В методе проростков в качестве тест-объекта были использованы семена пшеницы *Triticum aestivum I.*, в качестве тест-отклика – длина самого длинного корня. Предварительно было установлено, что ионы меди в растворе при концентрации, равной 1 мг/л, вызывают снижение длины корня до 70% от контроля. Опыты по детоксицирующей способности ГП проводились с этой концентрацией меди в растворе.

Количественная оценка детоксицирующей способности гуминовых препаратов была осуществлена посредством определения коэффициента детоксикации (Д) и константы детоксикации ($К_{ОС}^{Д}$) [Перминова, 2001]:

$$D = 1 - \frac{R_d - R_{d+t}}{R_d} / \frac{R_0 - R_t}{R_0}, \qquad (3)$$

где R_0 – отклик контроля; R_d – отклик в присутствии ГП; R_t – отклик в присутствии токсиканта; R_{d+t} – отклик в присутствии токсиканта и ГП.

Константы детоксикации меди гуминовыми препаратами, нормализованные к содержанию органического углерода в препаратах ГК ($K_{OC}^{Д}$), были рассчитаны на основе зависимости (4):

$$D = \frac{K_{OC}^{Д} \cdot C_{ГП}}{1 + K_{OC}^{Д} \cdot C_{ГП}}, \qquad (4)$$

где $С_{ГП}$ – концентрация ГП.

Полученные значения $K_{OC}^{Д}$ были в дальнейшем использованы для сравнения детоксицирующей способности различных гуминовых препаратов по отношению к меди (II).

Гуминовые препараты не проявляли токсичность и оказывали стимулирующее воздействие на развитие пшеницы. Длина корней находилась в интервале 100±20% от контроля для всех экспериментальных точек.

Наиболее существенное детоксицирующее влияние на ионы меди, оказывали ГК и КГК, которые снижали токсичность меди (II) даже при минимальной концентрации 5 мг/л, а начиная с 50 мг/л, вызывали полную детоксикацию меди (II). ГМК и ФГК показали меньшую детоксицирующую способность. Для ФГК и ГМК полная детоксикация наблюдалась при 100 мг/л. Установлено, что при концентрации 100 мг/л КГК оказывают уже стимулирующее действие на рост корней растений (рис. 7).

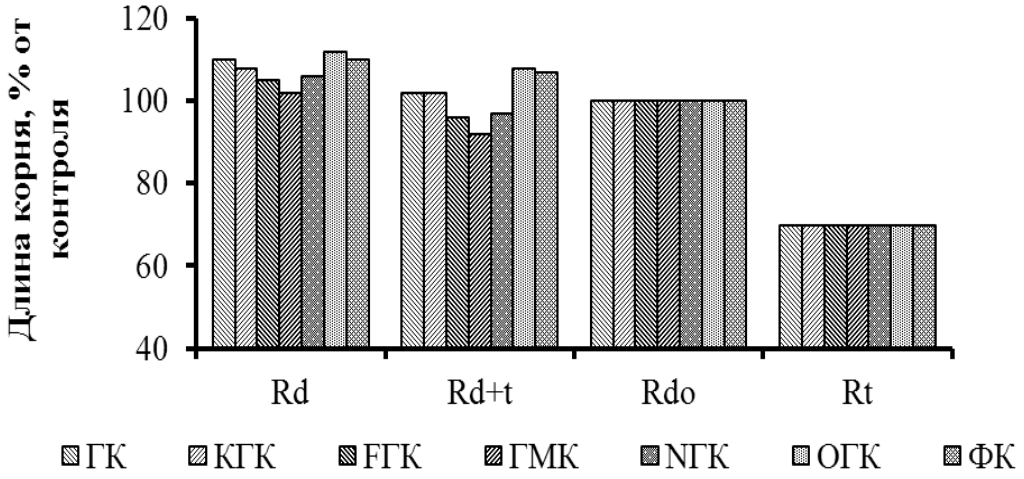

Рис. 7. Отклик корней растений на детоксикацию ионов Cu^{2+} (1,0 мг/л) гуминовыми препаратами (50 мг/л)

Рассчитанные значения Д и $К_{ОС}^{Д}$ (табл. 14) показывают, что по детоксицирующему воздействию на ионы меди (II) ГП располагаются в следующий ряд: ОГК>ФК>КГК>ГК>NГК≥ФГК>ГМК. Этот порядок согласуется с содержанием функциональных групп в гуминовых препаратах и значениями констант устойчивости их медных комплексов.

Таблица 14 - Параметры детоксикации ионов меди гуминовыми препаратами

ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП	$K_{OC}^{Д}$, л/кг С
ГК	0,76	$6{,}33\cdot10^{4}$	$1{,}00\cdot10^{5}$
ФК	0,85	$1{,}1\cdot10^{5}$	$1{,}88\cdot10^{5}$
ГМК	0,67	$4{,}44\cdot10^{4}$	$6{,}97\cdot10^{4}$
ОГК	0,88	$1{,}60\cdot10^{5}$	$2{,}68\cdot10^{5}$
КГК	0,81	$8{,}52\cdot10^{4}$	$1{,}34\cdot10^{5}$
ФГК	0,71	$4{,}89\cdot10^{4}$	$7{,}60\cdot10^{4}$
NГК	0,72	$5{,}40\cdot10^{4}$	$8{,}58\cdot10^{4}$

Аналогичные данные получены по вегетационным экспериментам (табл. 15), которые были проведены в тестах с семенами салата *Latuca sativa L.* Тест-откликом являлся вес сухой биомассы, в качестве токсиканта были выбраны сульфаты кадмия (II), свинца (II), меди (II). Опыты проводились с

использованием питательных растворов и керамзита, как индифферентного носителя. Установлено, что гуминовые препараты снижают токсическое воздействие тяжелых металлов. Так, выход сухой биомассы салата тест-отклика,

Таблица 15 - Детоксикация ионов металлов гуминовыми препаратами (по вегетационным экспериментам, концентрация ионов металлов 0,5 мг/л, ГП=50 мг/л)

ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП	Д	$K_{OC}^{Д}$, л/кг ГП
	Cd^{2+}		Pb^{2+}		Cu^{2+}	
ГК	0,30	$8,57\cdot10^{3}$	0,35	$1,08\cdot10^{4}$	0,36	$1,12\cdot10^{4}$
ФК	0,34	$1,03\cdot10^{4}$	0,37	$1,17\cdot10^{4}$	0,42	$1,44\cdot10^{4}$
ГМК	0,26	$7,02\cdot10^{3}$	0,28	$7,77\cdot10^{3}$	0,27	$7,39\cdot10^{3}$
ОГК	0,40	$1,33\cdot10^{4}$	0,40	$1,33\cdot10^{4}$	0,44	$1,57\cdot10^{4}$
КГК	0,30	$8,57\cdot10^{3}$	0,36	$1,12\cdot10^{4}$	0,36	$112\cdot10^{4}$
ФГК	0,29	$8,16\cdot10^{3}$	0,33	$1,12\cdot10^{4}$	0,34	$1,03\cdot10^{4}$
NГК	0,28	$7,77\cdot10^{3}$	0,28	$7,78\cdot10^{3}$	0,30	$8,57\cdot10^{3}$

который под воздействием кадмия (II) снижался до 44,44% от контроля, в присутствии отдельных ГП в концентрации 50 мг/л, повышается от 71 до 82%. Смягчающий эффект гуминовых препаратов чётко проявляется также в опытах со свинцом (II) и медью (II).

По токсичности рассмотренные металлы располагаются в ряд: $Cu\,(II) > Pb\,(II) > Cd\,(II)$. Рассчитанные значения Д и $K_{OC}^{Д}$ показали, что по детоксицирующей способности гуминовые препараты располагаются в ряд, соответствующий возрастанию их сродства к этим металлам:
ОГК>ФК>ГК>КГК>ФГК>NГК>ГМК.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ФОРМЫ ПРИСУТСТВИЯ И ТОКСИЧНОСТЬ АТРАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. Атразин относится к семейству сим-триановых гербицидов, широко использующихся для борьбы с сорными травами. При накоплении в почве атразин оказывает острое токсическое воздействие. Полное разложение с деструкцией молекулы почвенными микроорганизмами наступает через 18–20 месяцев, однако скорость разложения зависит от климатических условий и температуры. Токсичность атразина снижается при связывании его органическими компонентами почвы.

Для оценки форм существования и прогнозирования активности атразина в экосистемах проведена количественная характеристика их связывания с ГП. В работе использовали атразин квалификации «осч» (99,97 %) (Ehrensdorf, США).

Для определения связывающей способности исследуемых гуминовых препаратов по отношению к атразину использован метод ультрафильтрации. Ультрафильтрацию проводили при давлении 4,6 атм. Определение атразина в ультрафильтрате осуществляли методом HPLC с использованием хроматографа

System Gold™ Model 126 (Beckman, США), снабженного ультрафиолетовым детектором на основе диодной матрицы. В качестве элюента использовали смесь вода- ацетонитрил 50: 50 (по объему).

К свежеприготовленному раствору гуминовых препаратов приливали раствор атразина. Концентрация атразина в реакционной системе составляла $C_A=1\cdot10^{-5}$ М. $C_{ГП}$ варьировали от 0,1 до 0,7 г/л. Опыты проводили при 22°С, ионная сила в реакционной системе создавалась с помощью 0,1 М KCl. По истечению 24 часов в фильтрате определяли содержание атразина. Для ультрафильтрации были использованы мембранные фильтры YM–1 Amicon (США) с пределом проницаемости <1000 Да. Ультрафильтрацию проводили при давлении 4,6 атм.

Определение атразина в фильтрате осуществляли методом HPLC с использованием хроматографа System Gold™ Model 126 (Beckman, США), снабженного ультрафиолетовым детектором на основе диодной матрицы. Хроматографическая колонка Ultrasphere ODS (Beckman, США) имела размеры 4,6x15 см. В качестве элюента использовали смесь вода- ацетонитрил 50:50 (по объему), содержащую $3{,}18\cdot10^{-3}$ М HCl (pH 2,50); скорость элюирования – 1 мл/мин. Регистрацию оптической плотности на выходе из колонки проводили при 250 нм.

Константу связывания атразина гуминовыми препаратами рассчитывали как тангенс угла наклона зависимости $(C_A/[A])$ от концентрации ГП ($C_{ГП}$).

$$(C_A/[A])-1=K_{св}\cdot C_{ГП} \qquad (5)$$

где [A] – равновесная концентрация свободного атразина; C_A – исходная концентрация атразина в растворе; $C_{ГП}$ – общая концентрация ГП.

Величины констант связывания атразина с гуминовыми препаратами варьируют в пределах 124–583 г/кг до 0,88 г/кг, что указывает на различие сродства и прочности связи атразина с отдельными образцами ГП (табл. 16).

Таблица 16- Константы связывания ($K_{св}$) и количество связанного атразина (S) при концентрации гуминовых препаратов в реакционной системе – 0,7 г/л (pH 4,0; без KCl; t=25˚С)

ГП	$K_{св}$, г/кг ГП	S, моль/кг ГП	S, г/кг ГП
ГК	350	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,56
ФК	450	$3{,}4\cdot10^{-3}$	0,73
ГМК	394	$3{,}3\cdot10^{-3}$	0,71
ОГК	583	$4{,}1\cdot10^{-3}$	0,88
КГК	297	$2{,}5\cdot10^{-3}$	0,53
ФГК	260	$2{,}4\cdot10^{-3}$	0,51
NГК	124	$1{,}1\cdot10^{-3}$	0,23

Корреляционный анализ между величинами $K_{СВ}$ и интегральным содержанием ароматического углерода в гуминовых препаратах по данным ^{13}C ЯМР показал наличие связи между этими величинами (рис. 8). Исключение

составляют только ГМК. Вероятно, в данном случае доминируют гидрофобные взаимодействия между ГП и атразином.

С повышением концентрации гуминовых препаратов увеличивается количество связанного атразина, однако, в пересчете на единицу массы гуминовых препаратов прямой зависимости между этими величинами не наблюдается. Вероятно, наряду с количеством связывающих центров важную роль играет также пространственное расположение их в супрамолекулярной системе. В связи с этим определены значения величины S для каждой фиксированной концентрации гуминовых препаратов, а также среднее значение величины, относящейся к указанному интервалу изменения. Это же относится и к величинам K_{CB}.

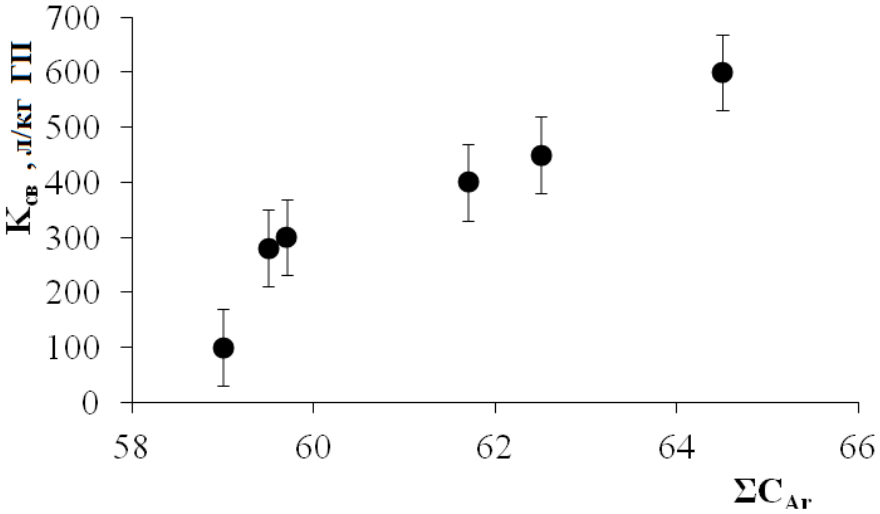

Рис. 8. Точечная диаграмма для пары переменных $K_{CB} – \Sigma C_{Ar}$

Изучена зависимость связывания атразина от содержания функциональных групп в ГП (табл. 17). При сравнении различных образцов зависимость сродства к атразину от содержания функциональных групп в их составе корреляции не поддается. Содержание тех или иных функциональных групп гуминовых препаратов в единице объема реакционной системы, при котором достигается определенный уровень снижения концентрации свободного атразина, индивидуально для каждого препарата (табл. 17).

Таблица 17- Концентрация функциональных групп гуминовых препаратов в реакционной системе, необходимая для связывания определенной доли атразина при исходной концентрации $C_A=1,0\cdot10^{-5}$ М

ГП	Доля связанного атразина					
	5 %			10 %		
	COOH, моль/л	Ar–OH, моль/л	CO, моль/л	COOH, моль/л	Ar–OH, моль/л	CO, моль/л
ГК	$1,06\cdot10^{-3}$	$0,48\cdot10^{-3}$	$0,31\cdot10^{-3}$	$1,94\cdot10^{-3}$	$0,83\cdot10^{-3}$	$0,58\cdot10^{-3}$
ФК	$0,58\cdot10^{-3}$	$0,39\cdot10^{-3}$	$0,17\cdot10^{-3}$	$1,54\cdot10^{-3}$	$0,90\cdot10^{-3}$	$0,37\cdot10^{-3}$
ГМК	$1,08\cdot10^{-3}$	$0,27\cdot10^{-3}$	$0,21\cdot10^{-3}$	$1,82\cdot10^{-3}$	$0,78\cdot10^{-3}$	$0,58\cdot10^{-3}$
ОГК	$0,80\cdot10^{-3}$	$0,40\cdot10^{-3}$	$0,17\cdot10^{-3}$	$1,60\cdot10^{-3}$	$0,80\cdot10^{-3}$	$0,34\cdot10^{-3}$

КГК	$1{,}08\cdot10^{-3}$	$0{,}55\cdot10^{-3}$	$0{,}32\cdot10^{-3}$	$2{,}00\cdot10^{-3}$	$0{,}78\cdot10^{-3}$	$0{,}58\cdot10^{-3}$
ФГК	$1{,}07\cdot10^{-3}$	$0{,}49\cdot10^{-3}$	$0{,}37\cdot10^{-3}$	$2{,}42\cdot10^{-3}$	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$0{,}80\cdot10^{-3}$
NГК	$1{,}71\cdot10^{-3}$	$1{,}20\cdot10^{-3}$	$0{,}71\cdot10^{-3}$	$2{,}50\cdot10^{-3}$	$1{,}89\cdot10^{-3}$	$1{,}24\cdot10^{-3}$

По величине концентрации карбоксильных групп в растворе, необходимой для связывания определенного количества атразина, гуминовые препараты располагаются в следующий ряд: ФК<ОГК<ГМК<ГК<ФГК<КГК<NГК.

Аналогичное расположение ГП наблюдается в ряду, построенном по карбонильным группам. Исключение составляет лишь то, что ФГК и КГК меняются местами: ФК<ОГК<ГМК<ГК< КГК < ФГК <NГК. На основании данных по фенольным группам ГМК располагаются в начале ряда. Других существенных изменений не замечено.

Для выяснения влияния кислотности среды на связывание атразина проведены опыты на примере гуминовых кислот ($\bar{M}_w$=55 кДа) при различных значениях pH и ионной силы. Концентрация гуминовых кислот составляла 0,7 г/л. Наиболее эффективное связывание атразина гуминовыми кислотами наблюдается при pH 4 (рис. 9). Принимая во внимание полиэлектролитную природу гуминовых кислот, можно полагать, что до pH=4 растет число ионизированных групп, придающих поверхности ГК определенный заряд [Ш.Жоробекова, 1986]. Вследствие отталкивания одноименно заряженных кислотных остатков происходит разрыхление молекулярной структуры ГК, что облегчает доступ атразина к связывающим центрам.

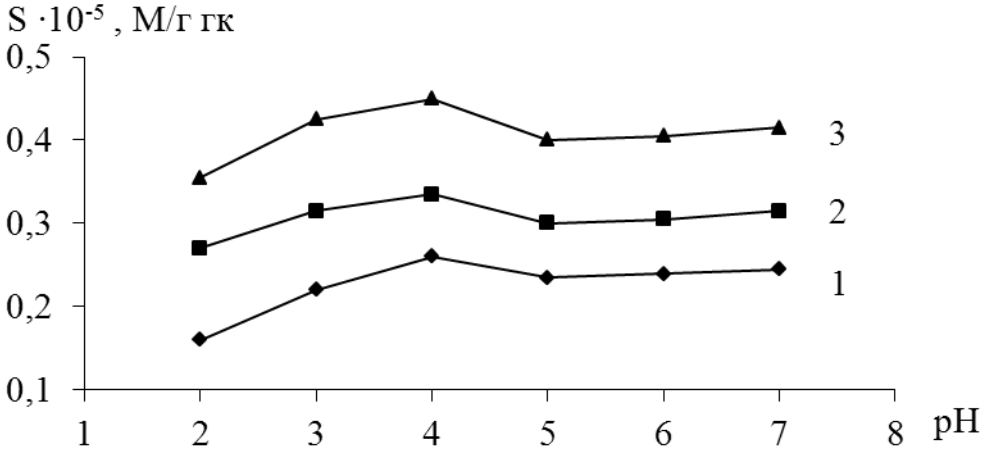

Рис. 9. Зависимость связывания атразина гуминовыми кислотами от pH среды: *I*=0,1 М KCl (1); *I*=0,05 М KCl (2); без KCl (3).

Для исследования связывания атразина супрамолекулярными гуминовыми рецепторами были выбраны: ^{1}H ЯМР одновременная спектроскопия; релаксометрические измерения времени ядерной корреляции; разностная спектроскопия на переносе насыщения импульсными последовательностями (STD ЯМР).

Все ЯМР эксперименты выполнены на спектрометре Bruker Advance MHz, оснащенном 55 мм Bruker (BB2) датчиком и системой импульсных градиентов магнитного поля. Спектры измеряли при 298° К в 1 мл 0,2 М ацетатного буфера

(pH 4,0), содержащего 95% H_2O/5% D_2O. Разностные спектры с переносом насыщения записывали с применением модифицированной импульсной последовательности для измерения ядерных эффектов Оверхаузера. Релаксометрические измерения проводились методами инверсии возврата импульсных последовательностей и CPMG (Carr-Parcell-Meiboom-Gill).

Атразин имеет следующую структурную формулу:

^{1}H ЯМР спектр атразина характеризуется следующими сигналами:

^{1}H	сигнал					
	A	B	C	D	E	F
м.д.	6,3	5,4	4,17	3,46	1,22	1,21

Способность атразина к связыванию с рецепторами обусловлена его основностью и распределением электронной плотности в молекуле.

Установлено, что ГП расширяют протонные сигналы и вызывают смещение химических сдвигов (рис. 10). При этом степень изменений зависит от типа ГП и их концентраций. В ряду изученных ГП (ФК, ГК, ГМК) наиболее заметное влияние оказывают ФК, характеризующиеся высоким содержанием ароматического углерода по данным ^{13}C ЯМР и высоким содержанием функциональных групп (хромофоров). По этим признакам им уступают ГК и ГМК. Вероятно, во взаимодействии атразина с ГМК доминируют гидрофобные связи. Эти наблюдения согласуются с данными химических анализов о связывании атразина с супрамолекулярными агрегатами гуминовых препаратов (табл. 16). Следствием взаимодействия атразина с ГП являются ограничение подвижности молекул и падение скорости, которое вызывает уширение сигналов ^{1}H в ЯМР спектрах атразина. Смещение сигналов отчетливо наблюдается в спектрах атразина при увеличении концентрации вводимых ФК. При 25 мг/мл ФК сигнал H<D> от 3,46 до 3,50 м.д., а сигналы H<A> и H<B> смещаются от 6,30 и 5,40 до 6,78 и 5,80 м.д., соответственно. Эти смещения могут быть обусловлены образованием водородных связей между атразином с комплементарными функциональными группами ФК.

ГК оказывают подобное, но более слабое влияние на ^{1}H сигналы атразина. ГМК вызывают наряду с указанными смещение ^{1}H сигналов, относящихся к H<E> и H<F>, что можно объяснить участием диметилизопропильных групп атразина в гидрофобном связывании его с ГМК.

В STD спектрах (рис. 11) хорошо видны сигналы H<A>, H<B>, H<D>, что подтверждает участие соответствующих групп в связывании атразина с ГП. В случае с ФК эти сигналы наиболее выражены, сигналы в спектрах с ГК менее интенсивны. В них проявляются также сигналы протонов метильных групп атразина H<E> и H<F>, что указывает на возможность участия гидрофобных сил в связывании атразина с гуминовыми кислотами. В STD спектрах атразина в присутствии ГМК сигналы протонов H<E> и H<F> выражены более заметно по сравнению с сигналами других протонов атразина. Вероятно, это связано с доминированием гидрофобных взаимодействий между атразином и ГМК.

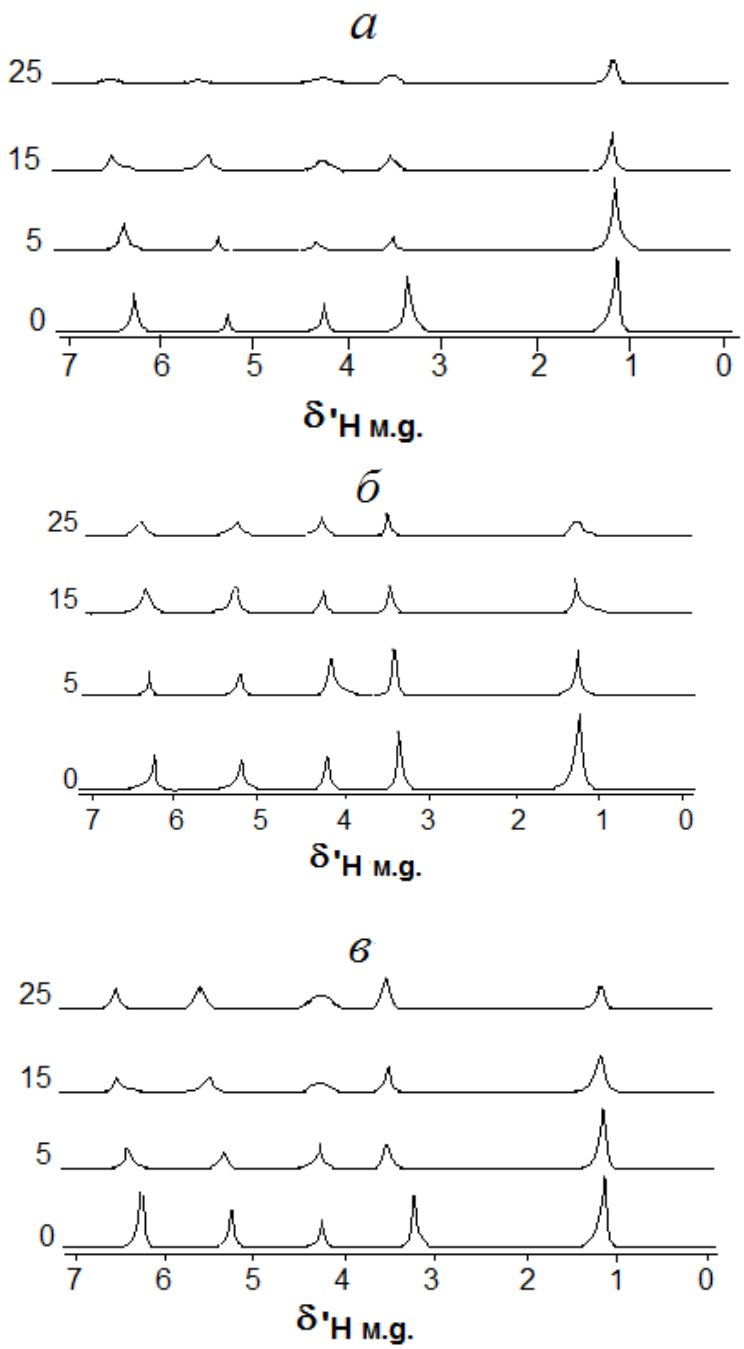

Рис. 10. ^{1}H ЯМР спектры атразина в смеси с а) ФК, б) ГК, в) ГМК.

Величины времен релаксации T_1 и T_2 для всех протонов атразина (табл. 18) с увеличением концентрации ГП уменьшаются. Наиболее заметно понижение T_1 и T_2 при добавлении ФК. При концентрации ФК 25 мг/мл контрольное значение T_1 уменьшается на 86,94%, тогда как в случае с ГК снижение доходит лишь до 29,50%.

ФК вызывают также сокращение времени спин-спиновой релаксации (T_2) по сравнению с контролем на 87,3%. T_2 протона H<A> понижается в случае с ГК – на 38,05%. ГМК при увеличении концентрации не только понижают T_2 слабее, чем ФК, но при этом наблюдается также более значительное сокращение T_2 для H<E> и H<F>, чем для H<A> и H<B>. Приведенные данные свидетельствуют о непосредственном включении функциональных групп

Таблица 18 - Время спин-решетчатой T_1 и спин-спиновой релаксации T_2, время корреляции $\tau_{(псек)}$ ^1H атразина при разных концентрациях ГП (мг/мл) при 298^0К, pH 4

Концентрация ГП	$T_{1(сек)}$						$T_{2(сек)}$						$\tau_{(псек)}$					
	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F
ГК																		
0	5,67	5,50	4,14	1,58	1,10	1,12	1,34	1,30	1,20	1,00	0,90	0,90	2,67	2,48	0,49	0,23	0,20	0,21
5	5,47	5,49	4,02	1,46	1,05	1,04	1,10	1,12	1,10	0,90	0,84	0,86	2,89	2,27	0,56	0,28	0,24	0,23
10	5,12	5,18	3,98	1,37	0,97	0,94	0,98	0,90	0,90	0,84	0,80	0,80	3,35	3,38	0,76	0,28	0,22	0,23
15	5,30	5,32	3,56	1,40	0,92	0,88	0,75	0,74	0,80	0,78	0,76	0,74	3,37	3,40	0,80	0,35	0,31	0,30
20	4,31	4,28	3,14	1,32	0,88	0,82	0,63	0,62	0,86	0,72	0,72	0,68	3,44	3,44	0,85	0,50	0,44	0,43
25	4,00	3,98	3,10	1,28	0,86	0,79	0,59	0,58	0,80	0,70	0,68	0,64	3,75	3,46	0,98	0,54	0,46	0,45
ФК																		
5	1,60	1,58	1,20	0,67	0,45	0,44	0,33	0,30	0,28	0,29	0,24	0,25	2,85	2,78	0,70	0,34	0,23	0,18
10	1,32	1,30	1,08	0,54	0,35	0,36	0,30	0,26	0,25	0,23	0,20	0,20	3,87	3,69	0,98	0,42	0,30	0,24
15	1,00	1,01	0,86	0,43	0,30	0,31	0,24	0,22	0,22	0,20	0,18	0,17	4,96	4,10	1,12	0,47	0,40	0,30
20	0,85	0,80	0,60	0,39	0,24	0,25	0,20	0,17	0,20	0,18	0,16	0,16	5,84	5,75	1,20	0,54	0,48	0,46
25	0,74	0,71	0,74	0,30	0,21	0,22	0,17	0,15	0,19	0,17	0,14	0,14	5,22	6,04	1,47	0,60	0,54	0,52
ГМК																		
0	5,67	5,50	4,14	1,58	1,10	1,12	1,34	1,30	1,20	1,00	0,91	0,90	2,67	2,48	0,49	0,23	0,20	0,21
5	4,85	4,80	3,90	1,46	0,98	0,96	0,96	0,97	0,94	0,86	0,89	0,78	2,94	2,93	0,58	0,24	0,26	0,27
10	4,45	4,40	2,78	1,39	0,86	0,86	0,77	0,76	0,70	0,77	0,85	0,68	3,37	3,38	0,96	0,27	0,33	0,30
15	3,68	3,63	2,20	1,26	0,72	0,70	0,69	0,70	0,64	0,69	0,83	0,52	3,42	3,44	1,12	0,38	0,32	0,30
20	3,50	3,25	1,96	1,19	0,68	0,66	0,65	0,67	0,58	0,62	0,78	0,46	3,51	3,52	1,50	0,47	0,42	0,40
25	3,28	3,20	1,54	1,11	0,62	0,64	0,60	0,62	0,54	0,58	0,38	0,34	3,75	3,76	1,52	0,50	0,46	0,45

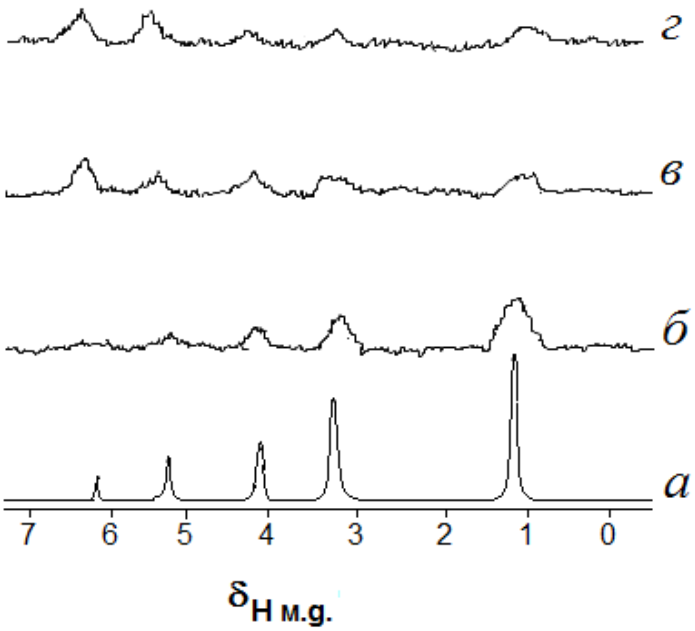

Рис. 11. ^{1}H STD спектры атразина с гуминовыми препаратами при pH 4:
а) контрольные ЯМР спектры без облучения; б) с ФК; в) ГК, г) ГМК.

атразина во взаимодействие с комплементарными структурными фрагментами гуминовых препаратов и влиянии их природы на релаксацию протонов в образующихся соединениях.

T_1 и T_2 в растворе подчинены времени корреляции (τ_c), которое определяется как эффективное среднее время, необходимое для ротации молекулы в один радиан. Время корреляции протонных ядер в атразине увеличивается с повышением концентрации гуминовых препаратов. Воздействие гуминовых препаратов на падение скорости атразина объясняется именно увеличением времени корреляции. ФК оказывают более эффективное действие по сравнению с другими ГП и вызывают для H<A> и H<B> увеличение времени корреляции (τ_c) в 2,4 раза больше по сравнению с контролем.

Таким образом, вышеприведенные данные подтверждают нековалентное связывание атразина с ГП, которое может осуществляться посредством образования водородных связей, гидрофобного взаимодействия, образования комплексов с переносом заряда и π-π комплексов.

Каталитическое воздействие гуминовых препаратов на гидролиз атразина в водной среде.

Гидролиз атразина можно представить следующим уравнением реакции:

$$\text{Атр} + \text{К}_{at} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{Атр}\cdot\text{К}_{at}) \leftrightarrow (\text{Атр}\cdot\text{К}_{at})^{\#} \rightarrow \text{Атр OH} + \text{К}_{at} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \quad (6)$$

Скорость реакции зависит от концентрации всех участников реакции:

$$-\frac{dC_{атр}}{dt} = kC_{атр}C_{H_2O}C_{kat.} \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции; C_S – остаточная концентрация субстрата (атразина) в момент времени τ; $C_{кат}$ – концентрация катализатора.

В связи с тем, что величину скорости каталитической реакции относят к единице массы катализатора, а также, что вода взята в избытке и ее

концентрация в реакционной системе может быть принята за const, запишем в следующем виде :

$$\upsilon = -\frac{dC_{атр}}{dt} \cdot \frac{1}{C_{kat.}} = k_{набл.} C_{атр} \qquad (8)$$

где $k_{набл}$ – наблюдаемая константа скорости и $k_{набл}=k\cdot[H_2O]$.

Обработка экспериментальных данных с использованием уравнения (8) позволила построить линейные графики, соответствующие реакции 1-го порядка (рис. 12-13).

Гидролиз атразина изучали при 15°С, 25°С и 35°С. Концентрация атразина в реакционной системе составляла $1{,}85\cdot10^{-4}$ моль/л. В опытах с ГП в раствор атразина вносили заданные объемы их водной суспензии, соответствующие определенным концентрациям ГП. pH доводили до определенной величины. Пробы отбирали по 5 мл и анализировали на содержание атразина. Концентрацию атразина в водном растворе анализировали методом HPLC с Zorbox-C stainlless stell колонками (0,25x4,6 мм) UV детекцией при 254 нм. В качестве мобильной фазы использовали метанол в воде (425:75, v/v).

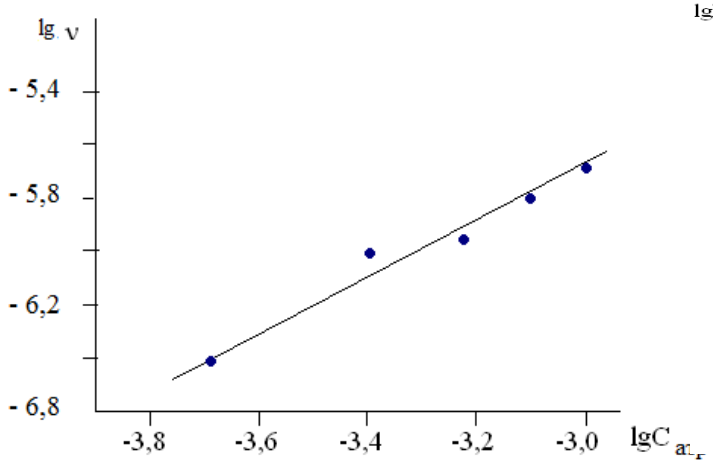

Рис. 12. Зависимость скорости гидролиза атразина от его концентрации (pH 4, 22°С)

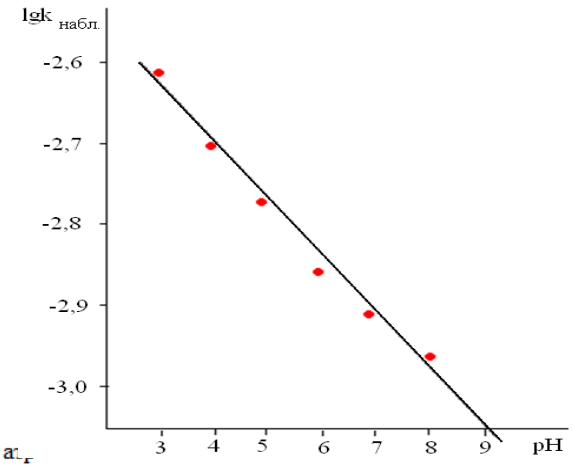

Рис. 13. Зависимость скорости гидролиза атразина от pH среды ($C_{атр}=2{,}0\cdot10^{4}$ моль/л; 22°С)

Как следует из экспериментальных данных, скорость гидролиза атразина возрастает с повышением кислотности среды, что является основанием для отнесения этого процесса к кислотному катализу.

Установлено, что атразин при смешивании с ГК разлагается гораздо быстрее, чем в кислом растворе без ГК. Степень гидролиза атразина возрастает с увеличением содержания ГК в реакционной системе (табл. 18). Однако линейной зависимости между этими величинами не наблюдается.

Для сравнения каталитического воздействия на гидролиз атразина других гуминовых препаратов, характеризующихся различным содержанием кислотных функциональных групп, определены кинетические параметры реакции, протекающей с их участием (табл. 19).

Таблица 19 - Кинетические параметры (день$^{-1}$) реакции гидролиза атразина в присутствии гуминовых препаратов различных концентраций (t=25˚С; исходное значение pH=4)

ГП	0,5 г/л		1,0 г/л		2,0 г/л		3,0 г/л		4,0 г/л	
	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$	$k_н \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$
ГК	3,33	208	3,68	188	5,09	136	5,54	125	5,82	119
ФК	3,77	200	4,03	172	5,33	130	5,72	121	5,87	118
ГМК	3,09	224	3,43	202	3,55	195	4,07	170	4,88	142
ОГК	3,91	177	4,22	164	5,50	125	5,87	118	6,30	110
КГК	3,22	215	3,85	180	4,50	154	4,88	142	5,02	138
ФГК	3,21	216	3,64	190	4,12	168	4,85	146	4,95	140
NГК	2,16	320	2,47	280	4,56	152	4,62	150	4,32	160

Реакция гидролиза атразина в присутствии ГК характеризуется более низким частотным фактором (A_0), чем в растворе с pH 4, что может быть обусловлено статистическим фактором, связанным с молекулярной природой ГК. Изменение концентрации ГК в указанном интервале не оказывает значительного влияния на величину энергии активации (табл. 20).

Таблица 20 - Величины энергии активации и частотного фактора для реакции гидролиза атразина

Параметр	pH 4	Содержание ГК в реакционной системе, г/л				
		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$E_{акт,}$ ккал/М	15,75	7,19	7,13	7,02	7,00	6,97
A_o, день$^{-1}$	$1{,}02 \cdot 10^4$	$2{,}45 \cdot 10^3$	$2{,}48 \cdot 10^3$	$3{,}02 \cdot 10^3$	$1{,}78 \cdot 10^3$	$1{,}82 \cdot 10^3$

Установлено отсутствие какой-либо корреляции между каталитической активностью гуминовых препаратов и содержанием в них кислотных функциональных групп. Это обусловлено тем, что каталитическая активность ГП зависит не только от количества кислотных групп, но и от расположения этих групп в структуре молекул.

Вероятно важное значение для кинетики рассматриваемой каталитической реакции имеет образование водородных связей, которое модифицирует электронную плотность в активированном (переходном) комплексе. Водородные связи понижают энергию активации и повышают скорость реакции.

Коэффициенты детоксикации и токсикологические константы связывания атразина гуминовыми препаратами.

Физико-химические параметры детоксикации атразина гуминовыми препаратами рассчитаны на основе результатов лабораторно-вегетационных экспериментов с использованием в качестве тест-объекта растения пшеницы *Triticum aestivum* (сорт интенсивный). Тест-откликом служила наземная сырая биомасса. В качестве нейтрального субстрата использован керамзит, в который вносили питательный раствор и нейтрализованные растворы гуминовых

препаратов в определенных дозах. ГП могут оказывать непосредственное влияние на состояние растений, поэтому для корректной оценки детоксицирующей способности ГП необходимо предварительно определить действие каждого компонента системы, а именно, свободного атразина, гуминовых препаратов и атразина в присутствии гуминовых препаратов.

Предварительно установлен диапазон токсичности атразина (рис. 14). Концентрация атразина, вызывающая 50%-ное снижение веса сырой биомассы растения по сравнению с контролем, составила $8{,}0 \cdot 10^{-6}$ М.

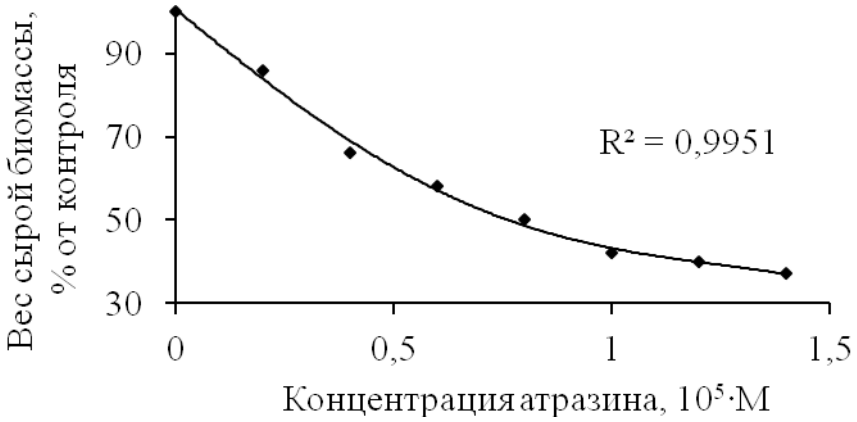

Рис. 14. Дозо-зависимый эффект для атразина

Концентрации гуминовых препаратов в различных опытах варьировали от $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ до $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ кгОС/л. Предварительно установлено отсутствие токсичности ГП. Биомасса растений пшеницы под воздействием гуминовых препаратов превышала контрольные данные и составляла от (100±0,7) % до (100±27) %. Самую высокую стимулирующую активность проявляли ГК, которые вызывали повышение веса сырой биомассы до 127 % от контроля. ГМК и ФГК проявляли более низкую активность по сравнению с ГК. Самую низкую стимулирующую активность проявляли ОГК и ФК, увеличение биомассы под их воздействием находилось в пределах экспериментальной ошибки. Внесение гуминовых препаратов способствовало снижению токсичности атразина при всех исследованных концентрациях. Величину $К_{ос}^{Д}$ определяли по формуле:

$$K_{OC}^{Д} = \frac{Д}{С_{ГП} - Д \cdot C_{ГП}} \qquad (9)$$

С использованием величины $К_{ос}^{Д}$ рассчитано количество атразина, связанного с гуминовыми препаратами ($S^{Д}$) при их максимальной концентрации:

$$S^{Д} = \frac{С_{А} - [А]}{С_{ГП}} \qquad (10)$$

где [А] – концентрация свободного атразина; $С_{ГП}$ – концентрация гуминовых препаратов, выбранная в качестве максимальной для расчетов; $С_{А}$ – заданная концентрация атразина.

$$[A] = \frac{С_{А}}{К_{ОС}^{Д} \cdot C_{ГП} + 1} \qquad (11)$$

Преимущество константы связывания атразина ($K_{OC}^{Д}$) по сравнению с коэффициентом детоксикации (Д) заключается в том, что последний позволяет получить лишь точечную оценку детоксикации, тогда как $K_{OC}^{Д}$ является характеристикой детоксицирующей способности исследуемых препаратов во всем диапазоне концентрации. Кроме того, использование $K_{OC}^{Д}$ дает возможность проводить сравнение результатов токсикологических экспериментов с химическими. Исследования показали, что все испытуемые препараты снижают уровень токсичности атразина. Значения коэффициентов детоксикации Д не превышали 78% от предполагаемой полной детоксикации. Сравнение величин $K_{OC}^{Д}$ с ранее рассчитанными константами $К_{св}$ показало их несоответствие по абсолютным величинам и характеру изменчивости. В частности $K_{OC}^{Д}$ в среднем на один-два порядка превышает значения $К_{св}$. Кроме того, константа связывания атразина с гиматомелановыми кислотами по токсикологическим данным, оказывается, по величине в конце ряда. Это свидетельствует о том, что химическое связывание не является основным механизмом детоксикации атразина гуминовыми препаратами.

Угнетение атразина может быть обусловлено также стимулирующим действием гуминовых препаратов на рост и развитие растений, что подтверждается корреляцией между величинами Д и R_d. Анализ данных по детоксицирующей способности гуминовых препаратов и блока их структурных фрагментов показал, что имеется зависимость между величинами коэффициента детоксикации (Д), токсикологической константой связывания атразина с гуминовыми препаратами ($K_{OC}^{Д}$) и соотношением ароматических и алифатических фрагментов в структуре ГП (табл. 21).

Таблица 21 - Сравнительная характеристика стимулирующей рост активности растений, связывающей и детоксицирующей способности гуминовых препаратов по отношению к атразину

ГП	$\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$	Rd	R_{d+T}	Д	$K_{OC}^{Д}$,л/кг	$S^{Д}$, моль/кг
ГК	4,34	127	113	0,78	$8,85\cdot10^{3}$	$1,45\cdot10^{-2}$
ФК	3,63	110	80	0,6	$3,75\cdot10^{3}$	$1,20\cdot10^{-2}$
ГМК	2,55	112	86	0,53	$2,81\cdot10^{3}$	$0,22\cdot10^{-2}$
ОГК	5,76	107	86	0,61	$3,81\cdot10^{3}$	$1,22\cdot10^{-2}$
КГК	4,06	125	107	0,71	$6,12\cdot10^{3}$	$1,17\cdot10^{-2}$
ФГК	3,52	117	99	0,69	$5,56\cdot10^{3}$	$1,10\cdot10^{-2}$
NГК	3,55	122	96	0,58	$3,31\cdot10^{3}$	$0,50\cdot10^{-2}$

Увеличение в структуре ароматических составляющих вызывает повышение детоксицирующей способности этих препаратов. Зависимость коэффициента детоксикации атразина от степени ароматичности ГП

свидетельствует о важной роли π-π взаимодействий между ними, в результате которых образуются достаточно устойчивые комплексы.

При снижении ароматичности в ряду: КГК>ГК>ФГК>NГК>ГМК в связывании их с атразином может возрастать роль функциональных групп, которые в некоторой степени компенсируют дефицит сопряжения π-π электронов в структурных фрагментах гуминовых препаратов. Функциональные группы создают электроно-донорные и электроно-акцепторные центры в молекулах как атразина, так и гуминовых препаратов и приводят к образованию устойчивых комплексов с переносом заряда.

Выводы

1. На основании литературного обзора, а также результатов собственных исследований гумусовые вещества рассмотрены как супрамолекулярные ансамбли (агрегаты), представленные полимолекулярными ассоциатами. Исходя из супрамолекулярной парадигмы, следует считать, что реакционная способность, а также функциональная специфичность гумусовых веществ связаны с молекулярным распознаванием субстратов, которое осуществляется на реакционных центрах, несущих определенную химическую информацию.

2. Из окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия Кыргызской Республики с использованием методов экстракции, фракционирования, а также химической модификации получены гуминовые препараты: гуминовые кислоты; фульвокислоты; гиматомелановые кислоты; криоструктурированные гуминовые кислоты; оксигуминовые кислоты; формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты; азотпроизводные гуминовых кислот. Гуминовые препараты анализированы на элементный состав, содержание кислородсодержащих функциональных групп, молекулярно-массовое распределение. Методами электронной, ^{13}C и ^{1}H ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭПР идентифицированы структурные фрагменты гуминовых препаратов и детерминирована заложенная в этих фрагментах химическая информация. Установлено, что усиление функциональной специфичности, повышение эффективности реакционной способности и расширение спектра свойств гумусовых веществ достигнуто путем фракционирования и направленной модификации.

3. Изучена сорбционная способность гуминовых препаратов по отношению к ионам металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Представлена количественная характеристика ионообменных процессов на гуминовых препаратах. Установлено, что величина $K_{обм}$ зависит от pH, степени заполнения сорбента *(α)* и имеет один порядок с величинами констант ионизации ($K_{ион}$) протоногенных групп. В узком интервале pH и при низких степенях заполнения (от 2–6%) наблюдается удовлетворительное постоянство. Однако с увеличением *α* значения констант обмена протона на ион металла ($K_{ион}$) заметно уменьшаются.

4. Исследованы процессы гидролиза ионов металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Установлено образование моноядерных (для Cd^{2+}) и многоядерных

(для UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) гидроксокомплексов. Рассчитаны константы устойчивости гидроксокомплексов, проведен анализ ионных равновесий, определены границы распределения частиц в растворе в широком интервале pH. Выбрана область доминирования свободных (гидратированных) ионов металлов для исследования процессов комплексообразования их с гуминовыми препаратами.

5. С использованием различных методов (ионообменная сорбция, гель-фильтрация, полярография, ионообменная хромотография) изучено комплексообразование ионов металлов с гуминовыми препаратами в гетерогенных и гомогенных системах. Рассчитаны константы устойчивости комплексов. Установлено различие комплексообразующей способности отдельных образцов гуминовых препаратов по отношению к ионам металлов. Независимо от природы гуминовых препаратов ионы металлов по устойчивости образующихся комплексов располагаются в ряд: $UO_2^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$, который соответствует расположению их по «жёсткости» в ряду Пирсона. Рассмотрены особенности молекулярного распознования в процессах комплексообразования, обусловленные электронной конфигурацией ионов металлов и донорных атомов гуминовых препаратов.

6. Исследовано связывание атразина гуминовыми препаратами при различных условиях. Определены константы связывания ($К_{св}$) и зависимость их величин от характеристических признаков гуминовых препаратов. Методами STD ЯМР разностной спектроскопии на переносе насыщения импульсными последовательностями и релаксометрических измерений времени ядерной корреляции идентифицированы нековалентные связи между атразином и ГП и определены величины спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации, а также времени корреляции (τ_c) протонных ядер атразина.

7. По результатам корреляционного анализа между величинами $К_{св}$ и данными ЯМР спектроскопии выявлена важная роль ароматических фрагментов в структуре гуминовых препаратов в процессах связывания атразина. Показано, что в случае ГП с низкой степенью ароматичности доминантную роль играют гидрофобные взаимодействия, а также электроно-донорные и электроно-акцепторные центры, создающиеся функциональными группами, компенсирующими в некоторой степени дефицит сопряжения π-π электронов в структуре гуминовых препаратов.

8. Установлено каталитическое влияние гуминовых препаратов на гидролиз атразина в водной среде. Рассчитаны кинетические параметры реакции, определена энергия активации процесса, проведён сравнительный анализ каталитического влияния различных образцов гуминовых препаратов на гидролиз атразина. Выявлено понижение величины частотного фактора (A_o) реакции в присутствии ГП. Установлена связь между содержанием протоногенных групп и каталитической активностью ГП.

9. В целом гуминовые препараты, как супрамолекулярные рецепторы, в силу присутствия в их молекулярной структуре множества центров, способных к молекулярному распознаванию различных токсикантов, являются

детоксикантами комплексного действия. Однако целенаправленный отбор отдельных фракций и химическая модификация гуминовых веществ позволяет повысить эффективность их детоксицирующего воздействия.

10. Методами биотестирования установлено детоксицирующее воздействие гуминовых препаратов на UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, а также на атразин. Рассчитаны коэффициенты детоксикации (Д) и токсикологические константы связывания загрязнителей с гуминовыми препаратами ($К_{ос}^{д}$), нормализованные к содержанию органического углерода. Установлена зависимость Д от ароматичности и содержания функциональных групп, свидетельствующая о важной роли соответственно π-π и донорно-акцепторных взаимодействий между атразином и гуминовыми препаратами.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Жоробекова, Ш.Ж.** О составе, свойствах и комплексообразующей способности почвенных фульвокислот [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Известия НАН КР. – 1995. – № 2. – С. 84-91.
2. **Мальцева, Г.М.** Исследование комплексообразования ионов металлов (Cd^{2+}, Pb^{2+}) с фульвокислотами полярографическим методом [Текст]/ Г.М. Мальцева, С.П. Ли, Ш.Ж. Жоробекова // Сб. научных трудов. – Бишкек . – 1995. – С. 43-47.
3. **Жоробекова, Ш.Ж.** Конкурирующее влияние гумусовых кислот почв на процессы растворения-осаждения соединений металлов [Текст]/ Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли // Илим. – Бишкек. – 1996. – 90 с.
4. **Жоробекова, Ш.Ж.** Экологическое значение процессов гумификации гумусовых веществ в биосфере [Текст]/ Ш.Ж. Жоробекова, С.П. Ли// Известия НАН КР. – 1998. – № 1. – С. 44-68.
5. **Жоробекова, Ш.Ж.** О роли гумусовых кислот в экологии [Текст]/ Ш.Ж. Жоробекова, Р.П. Королева, С.П. Ли// Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Санкт-Петербург. – 1998. – С.86-98.
6. **Ли, С.П.** Химический состав почв Чуйской долины Кыргызской Республики [Текст]/ С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2000. – Вып.2. – С.52-57.
7. **Осмонова, А.С.** Влияние метанового эффлюента, внесенного с поливной водой, на урожайность сельскохозяйственных культур [Текст]/ А.С. Осмонова, Т.И. Стручалина, С.П. Ли// Известия НАН КР. – 2002. – С.97-114.
8. **Ли, С.П.** Оптимизация микробиологических процессов биоконверсии органического сырья в анаэробных условиях [Текст]/ С.П. Ли, К.А. Кыдралиева// Вестник КНУ. – Бишкек. – 2003. – Вып.1. – С.223-226.
9. **Жоробекова, Ш.Ж.** Использование мембранной технологии для изоляции биологически активных веществ – продуктов анаэробиоза органического сырья [Текст]/ Ш.Ж. Жоробекова, К.А. Кыдралиева, С.П. Ли и др.// II-Международная конференция. – Алматы. – 2004. – С.112-113.
10. **Ли, С.П.** Оптимизация технологии культивирования микроорганизмов – продуцентов целлюлаз [Текст]/ С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2004. – Вып.1. – С.45-48.

11. **Zaripova, A.A.** Hormone-like activity of humic acids and their derivatives [Text] / A.A. Zaripova, R.P. Koroleva, S.P. Li // Works of scientists. – Ilim. – Bishkek. – 2004. – P. 216-225.
12. **Kydralieva, K.A.** The role of humic substances in soil enzymatic processes [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al// Geophysical Researsh Abstract, EGH 06 J-03109.- Vienna Austria. – 2006. - Vol.8. – P.145-149.
13. **Kydralieva, K.A.** Bioregradation of soil humic substences by autochtonous microorganisms.In: Proc. of the European Geosciences Union [Text]/ K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al // Geophysical Researsh Abstract, EGH 06 J-03124.- Vienna Austria. – 2006. - Vol.8. – P.84-88.
14. **Jorobekova, Sh.J.** Polyelectrolytic Complexes of Humic Acids with Trypsin in the Presence of Metal ions [Text] / Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al// Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. – 2006. – P.146-154.
15. **Jorobekova, Sh.J.** Evaluation of the Phyto-Hormonal Activity in Biosolubilized Humic Substances and their fractions [Text]/ Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al// Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. – 2006. – P.91-99.
16. **Kydralieva, K.A.** Degradation of the humic substances by autochtonous microorganisms [Text]/ K.A. Kydralieva, R.P. Koroleva, S.P. Li// Вестник КНУ, Серия 3, естественно-технические науки. – Бишкек, 2006. – Вып.1. – С.66-70.
17. **Керимбаева, А.Д.** Получение и характеристика биоактивных препаратов из бурого угля [Текст]/ А.Д. Керимбаева, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5, труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С. 233-238.
18. **Кененбаева, Ж.А.** Разработка технологии получения почвенного кондиционера [Текст] / Ж.А. Кененбаева, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5 труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.238-242.
19. **Нестеров, Д.Ю.** Изучение разложения гуминовых кислот под воздействием консорциума почвенных микроорганизмов [Текст]/ Д.Ю. Нестеров, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5, труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.269-272.
20. **Резников, В.С.** Получение и исследование свойств антибактериального композита на основе отходов переработки сахарной свеклы [Текст] / В.С. Резников, А.А. Зарипова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5, труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1. – С.281-284.
21. **Li, S.P.** Assessment of the detoxifying ability of humic substances [Text]/ S.P. Li // Вестник КазНУ, Серия химическая. – Алматы, 2007. – №1(45). – С.64-69.
22. **Jorobekova, Sh.J.** Influence of humic substances on abiotic decomposition of model ecotoxicants [Text] / Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Proceeding of the XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, September 23-28. – 2007. – P. 88-93.
23. **Jorobekova, Sh.J.** Humic substances and their derivates as promising detoxicants of the combined action [Text] / Sh.J. Jorobekova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al

// Proceeding of the 12th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (MMC-12, Fukuoka-Japan), August 27-31. – 2007. – P.112-116.

24. **Kydralieva, K.A.** Synthesis, biological activity and detoxifying properties of carbonylated humic substances [Text] / K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li et al //Abstract accepted at the 14th IHSS meting, September 14-19 . – 2008. – P.56-60.
25. **Kydralieva, K.A.** Utilization of technogenic contamination by humic substances and their derivatives [Text] / K.A. Kydralieva, A.A. Zaripova, S.P. Li et al // ConSoil 2008, Stella polare congress center-fiera Milano, Italy, June 03-06. – 2008. – P.70-75.
26. **Zaripova, A.A.** Design of magnet-active nano-hybrid sorbents on the basis of humic substances [Text] / A.A. Zaripova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Journal of Biological Physics and Chemistry. –2008. – Vol.8. - №4. – P.121-125.
27. **Turbatova, A.O.** The influence of humic acid and heavy metals on the seedling of seeds of barley and wheat. Safety and stability using of plant resources [Text]/ A.O. Turbatova, E.M. Hudaybergenova, S.P. Li et al // Scientific works. Bishkek: Biyiktyk. –2008. – P.111-119.
28. **Kydralieva, K.A.** Competitive reactions of binding of heavy metals in soil solutions [Text]/ K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Abstract submitted to the 15th International Symposium on Environmental Pollution and its impact on life in the Mediterranean Region, Bari, Italy, October 7-11 . – 2008. – P. 95-99.
29. **Семенова, М.Н.** Детоксицирующая способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля [Текст]/ М.Н. Семенова, С.П. Ли // Вестник КНУ, Серия 5, труды молодых ученых. – Бишкек. – 2009. – Вып.2. – С.44-48.
30. **Zaripova, A.A.** Development of humic-based detoxicants of complex effect [Text]/ A.A. Zaripova, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Известия НАН КР Бишкек. –2009. – №4. – С.22-39.
31. **Kydralieva, K.A.** Mitigating effects of humic substances in the polluted environments caused by chemical binding to ecotoxicants [Text]/ K.A. Kydralieva, Sh.J. Jorobekova, S.P. Li // Proceedings of the Europe 21st Annual Meeting of the SETAC 2011 “Ecosystem Protection in a Sustainable World: a Challenge foe silence and regulation. Milan, Italy, May 15-19. – 2011. – P. 110-111.
32. **Kydralieva, K.A.** Smart humic-based detoxicants for selective binding of radionuclides and heavy metals [Text] / K.A. Kydralieva, R.P. Koroleva, S.P. Li et al// Pr.Poceedings of the International Conference ”Radiation Safety Challenges in the 21st Century” Yerevan, Armenia. – 20-21 June. – 2012. – P. 70-72.
33. **Koroleva, R.P.** Development of humics-based detoxicants of complex effect [Text] / R.P. Koroleva, K.A. Kydralieva, S.P. Li et al // Chemistry Journal of Moldova. – 2012. – Vol. 1(7). – P.144-156.
34. **Ли, С.П.** Смягчающее воздействие гумусовых веществ на загрязнение окружающей среды [Текст] / С.П. Ли // Известия НАН КР. – Бишкек. –2012. – № 1. – С.72-76.

35. **Li, S.P.** The study of detoxifying properties of humic substances with the laboratory vegetation experiments [Text] / S.P. Li // Известия НАН КР. – Бишкек. –2012. – № 1. – P. 77-80.
36. **Ли, С.П.** Полевые испытания препаратов на основе гуминовых веществ, рекомендуемых в качестве ростстимуляторов растений [Текст] / С.П. Ли // Вестник КНУ. – Бишкек. – 2013. – Вып.2. – С. 46-49.
37. **Yurishcheva, A.A.** The structure of nanocomposites based on magnetite and humic acids produced by chemical coprecipitation and mechanochemical synthesis [Text] A. A. Yurishcheva, G. I. Dzhardimalieva, S.P. Li et al // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2014. – Vol.5(4). – P.323-336.
38. **Li, S.P.** Structural mechanical properties of humic substances used as components of magnetic nanocomposites [Text] / S.P. Li, V.A. Prokhorenko, S.J. Jorobekova // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2014. – Vol. 5(4). – P. 255-266.
39. **Гераськин, С.А.** Анализ фито- и генотоксичности образцов почвы с отвалов урановых шахт [Текст] /С.А. Гераськин, В.А.Терехова, С.П. Ли и др. // Проблемы региональной экологии. – 2015. –№ 6. – С. 5-10.
40. **Ли, С.П.** Структурирование солонцеватой сероземно-луговой почвы гидрогелями гуминовых препаратов [Текст]/ С.П. Ли, В.А. Прохоренко, Б.М. Худайбергенова и др. // Проблемы агрохимии и экологии. – 2015. –№ 4. – С. 45-50.
41. **Ли, С.П.** Модифицированные гуминовые препараты детоксицирующего назначения (монография) [Текст]/ С.П. Ли // Илим. – Бишкек. – 2015. –216 с.
42. **Ли, С.П.** Детоксицирующие свойства гуминовых препаратов по отношению к Cd(II), Pb(II), Cu(II) [Текст]/ С.П. Ли, Б.М. Худайбергенова, З.М. Пулатова и др. // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – № 1. – С. 71-76.
43. **Li, S.P.** Biosolubilized humic materials with enhanced biological properties [Text] / S.P. Li, V.A. Prokhorenko, E. Kasymova et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. –2016. – Vol.6. – P.86-95.
44. **Ли, С.П.** Каталитическое воздействие гуминовых кислот на гидролиз атразина [Текст] / С.П. Ли, Л.В. Серикова, Э.М. Худайбергенова и др. // Universum. Химия и биология, электрон. науч. журнал, http.//universum.com/ru/nature/archive/item/2995. – 2016. – № 3.
45. **Ли, С.П.** Получение и характеристика гуминовых препаратов детоксицирующего назначения [Текст]/ С.П. Ли, В.А. Прохоренко, Л.В. Серикова, // Universum. Химия и биология, электрон. науч. журнал, http.//universum.com/ru/nature/archive/item/3020. – 2016. – № 4.
46. **Ли, С.П.** Гидролиз ионов металлов Pb^{2+} , Cu^{2+}, UO^{2+} в растворе и устойчивость образующихся гидроксоформ [Текст] / С.П. Ли, Л.В. Серикова // Вестник КРСУ. - 2016. - Т.16.- №5. - С. 98-100.
47. **Касымова, Э.Д.** Полимерные, гибридные магнитоактивные сорбенты, ориентированные на ионы Cu^{2+} [Текст]/ Э.Д. Касымова, С.П. Ли // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2017. - № 6-2. - С. 219-223.

Ли Сергей Павловичтин

“Модификацияланган гумус заттарынын структуралык фрагменттерин, реакцияга жөндөмдүүлүгүн жана уусуздандыруу касиеттерин изилдөө” темасындагы 02.00.03 – органикалык химия жана 02.00.04 – физикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин доктору окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: гумус заттары, супрамолекулалык ансамблдер, полимолекулалык ассоциаттар, уусуздандыруу, химиялык модификациялоо.

Изилдөөнүн объектиси: гумин кислоталары, фульвокислоталар, гиматомелан кислоталары, криоструктуралык гумин кислоталары, оксигумин кислоталары, формирленген (карбонилденген) гумин кислоталары, гумин кислоталарынын азот тундуулары, атразин.

Иштин максаты: химиялык булгоочуларга комплекстүү жана атайын уусуздандыруучу таасир этүүгө жөндөмдүү болгон супрамолекулалык гумин препараттарын иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн методдору: гель-чыпкалоо, ион алмашуучу хроматография, полярография, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ЭПР- спектроскопия, инверсия методдору.

Аппараттар: “Карло Эрба” анализатору, СФ-46 спектрофотометри, Perkin-Elmer System-2000 спектрофотометри, Bruker Aspect 3000 спектрометри, SE/X 2547 Radiopan спектрометри, Bruker DMX 500 ЯМР-спектрометри, Perkin-Elmer Analyst 800 атомдук-адсорбциялык спектрометри, “КФК-2” фотоколориметри, ПУ-1 универсалдуу полярографы, System Gold^{TM} Model 126 (Beckman, АКШ) хроматографы, Bruker Advance MHz спектрометри.

Зыянга учураган биогеоценоздордун нормалдуу тиричилигин калыбына келтирүү үчүн булганган объектилерге уусуздандырууну жүргүзүү керек. Бул иш көпчүлүк учурда пайдаланылып жаткан уусуздандыруучу агенттердин эффективдүүлүгүнө көз каранды болот.

Ушуга байланыштуу уусуздандыргычтарды иштеп чыгуу маселеси өтө актуалдуу болуп эсептелет. Гумус заттарына экологиялык процесстерге комплекстүү таасир этүү мүнөздүү. Гумус заттары заманбап илимий көз караштар боюнча полимолекулалык ассоциаттардан турган супрамолекулалык ансамблдер (агрегаттар) катары каралууда.

Буга байланыштуу жогорууда айтылган актуалдуу проблема бул иште байланыштырылган субстратка (токсикантка) жогорку тектиштикти аныктоочу структуралык фрагменттер менен байытылган супрамолекулалык рецепторлорду алуу үчүн гумус заттарын багыттуу модификациялоо жолу аркылуу алуу менен чечилди.

Кыргыз Республикасынын Кызыл-Кыя кениндеги кычкылданган күрөң көмүрүнөн экстракция, фракциялоо, ошондой эле химиялык модификациялоо методдорун колдонуу менен гумин препараттары: гумин кислоталары, фульвокислоталар, гиматомелан кислоталары, криоструктуралык гумин

кислоталары, оксигумин кислоталары, формирленген (карбонилденген) гумин кислоталары, гумин кислоталарынын азот тундуулары алынды. Гумин препараттарынын элементтик курамы, кычкылтек камтыган функционалдык топтордун саны, молекулалык-массалык бөлүштүрүү боюнча анализденди. Гумин препараттарынын металл иондоруна ($UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$) карата сорбциялык жөндөмдүүлүгү, бул металл иондорунун гидролиз процесстери изилденди. Ар түрдүү методдорду (ион алмашуучу сорбция, гель-чыпкалоо, полярография, ион алмашуучу хроматография) колдонуу менен гумин препараттарынын комплекс пайда кылуусу изилденди. Түрдүү шарттарда атразиндин гумин препараттары менен байланышуу процесстери изилденди. Биотестирлөө методдору менен гумин препараттарынын $UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ иондоруна, ошондой эле атразинге тийгизген уусуздандыруучу таасири аныкталды.

Жалпы жонунан гумин препараттарын бардык башка гумин заттарындай эле, молекулалык структурасында түрдүү токсиканттарды молекулалык таанып билүүгө жөндөмдүү болгон көптөгөн борборлору бар болгондуктан, комплекстүү таасир этүүчү уусуздандыргычтар катары кароого болот. Бирок айрым фракцияларды багыттуу тандоо жана гумин заттарын химиялык модификациялоо айрым токсиканттарга атайын жогорку дэңгээлде таасир этүүчү мүнөзгө ээ болгон препараттарды алууга мүмкүндүк берет.

Колдонуу жактары: гумус заттарынын химиясы, экология, агрохимия жана топурак таануу.

РЕЗЮМЕ

диссертации Ли Сергея Павловича на тему: «Исследование структурных фрагментов, реакционной способности и детоксицирующих свойств модифицированных гумусовых веществ» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Ключевые слова: гумусовые вещества, супрамолекулярные ансамбли, полимолекулярные ассоциаты, детоксикация, химическая модификация.

Объект исследования: гуминовые кислоты, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты, криоструктурированные гуминовые кислоты, оксигуминовые кислоты, формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты, азотпроизводные гуминовых кислот, атразин.

Цель работы: разработка супрамолекулярных гуминовых препаратов, обладающих способностью оказывать на химические загрязнители как комплексное, так и специфическое детоксицирующее воздействие.

Методы исследования: гель-фильтрация, ионообменая хроматография, полярография, ИК – спектроскопия, ЯМР – спектроскопия, ЭПР – спектроскопия, методы инверсии.

Аппаратура: анализатор «Карло Эрба», спектрофотометр СФ-46, спектрофотометр Perkin-Elmer System-2000, спектрометр Bruker Aspect 3000,

спектрометр SE/X 2547 Radiopan, ЯМР-спектрометр Bruker DMX 500, атомно-абсорбционный спектрометр Perkin Elmer Analyst 800, фотоколориметр «КФК–2», универсальный полярограф ПУ–1, хроматограф System Gold^{TM} Model 126 (Beckman, США), спектрометр Bruker Advance MHz.

Для восстановления нормальной жизнедеятельности поврежденных биогеоценозов необходимо проводить детоксикацию загрязненных объектов, успешность которой во многом зависит от эффективности применяемых детоксицирующих агентов.

В связи с этим представляется весьма актуальной проблема разработки детоксикантов, Для гумусовых веществ характерно комплексное воздействие на экологические процессы. Гумусовые вещества по современным научным представлениям рассматриваются как супрамолекулярные ансамбли (агрегаты), представленные полимолекулярными ассоциатами.

В этой связи указанная выше актуальная проблема в настоящей работе решена путем направленной модификации гумусовых веществ для получения супрамолекулярных гуминовых рецепторов с обогащенными структурными фрагментами, определяющими высокое сродство к связываемому субстрату (токсиканту).

Из окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия Кыргызской Республики с использованием методов экстракции, фракционирования, а также химической модификации получены гуминовые препараты: гуминовые кислоты; фульвокислоты; гиматомелановые кислоты; криоструктурированные гуминовые кислоты; оксигуминовые кислоты; формилированные (карбонилированные) гуминовые кислоты; азотпроизводные гуминовых кислот. Гуминовые препараты анализированы на элементный состав, содержание кислородсодержащих функциональных групп, молекулярно-массовое распределение. Изучена сорбционная способность гуминовых препаратов по отношению к ионам металлов (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}), исследованы процессы гидролиза этих ионов металлов. С использованием различных методов (ионнообменная сорбция, гель-фильтрация, полярография, ионообменная хромотография) изучено комплексообразование. Исследовано связывание атразина гуминовыми препаратами при различных условиях. Методами биотестирования установлено детоксицирующее воздействие гуминовых препаратов на UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, а также на атразин.

В целом гуминовые препараты, как и все другие гуминовые вещества, в силу присутствия в их молекулярной структуре множества центров, способных к молекулярному распознаванию различных токсикантов, следует рассматривать в качестве детоксикантов комплексного действия. Однако целенаправленный отбор отдельных фракций и химическая модификация гуминовых веществ позволяет получить препараты, характеризующиеся повышенным уровнем специфичности к отдельным токсикантам.

Область применения: химия гумусовых веществ, экология, агрохимия и почвоведение.

SUMMARY

the dissertation of Li Sergey Pavlovich on the topic: "Investigation of structural fragments, reactivity and detoxifying properties of modified humic substances" for the degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.03 - organic chemistry and 02.00.04 - physical Chemistry

Key words: humic substances, supramolecular ensembles, polymolecular associates, detoxification, chemical modification.

Object of the study: humic acids, fulvic acids, gumatomelanoic acids, cryostructured humic acids, oxyhumic acids, formed (carbonylated) humic acids, nitrogen derivatives of humic acids, atrazine.

The purpose of the work: development of supramolecular humic preparations, which have the ability to exert a complex and specific detoxification effect on chemical pollutants.

Methods: gel filtration, ion exchange chromatography, polarography, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, EPR spectroscopy, inversion methods.
Equipment: Carlo Erba analyzer, SF-46 spectrophotometer, Perkin-Elmer System-2000 spectrophotometer, Bruker Aspect 3000 spectrometer, spectrometer SE / X 2547 Radiopan, NMR spectrometer Bruker DMX 500, atomic absorption spectrometer Perkin Elmer Analyst 800, photocolorimeter KFK-2, universal polarograph PU-1, chromatograph System GoldTM Model 126 (Beckman, USA), spectrometer Bruker Advance MHz.

To restore the normal life of damaged biogeocenoses, it is necessary to detoxify contaminated sites, the success of which largely depends on the effectiveness of the detoxifying agents used.

In this connection, the problem of the development of detoxicants is very urgent. Humic substances are characterized by a complex effect on ecological processes. Humic substances according to modern scientific concepts are considered as supramolecular ensembles (aggregates), represented by polymolecular associates.
In this connection, the above-mentioned actual problem in the present work was solved by directed modification of humic substances to obtain supramolecular humic receptors with enriched structural fragments that determine high affinity for the binding substrate (toxicant).

From humified brown coal of the Kyzyl-Kiya deposit of the Kyrgyz Republic using the extraction, fractionation, and chemical modification methods humic preparations have been obtained: humic acids; fulvic acids; gimatomelanic acids; cryostructured humic acids; oxyhumic acids; formed (carbonylated) humic acids; nitrogen derivatives of humic acids. Humic preparations are analyzed for elemental composition, content of oxygen-containing functional groups, molecular weight distribution. The sorption ability of humic preparations with respect to metal ions (UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) has been studied, processes of hydrolysis of these metal ions have been studied. Using complex methods (ion-exchange sorption, gel filtration, polarography, ion-exchange chromatography), complex formation has been

studied. The binding of atrazine with humic preparations under various conditions has been studied. By methods of biotesting detoxifying effect of humic preparations on UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, and also on atrazine has been established.

In the whole humic substances, like all other humic substances, in the presence of a number of centers in their molecular structure, which are very similar to the multiplication of various toxicants, it should be considered as a detoxicant for a complex act. However, a selective selection of individual fractions and chemical modification of humic substances allows obtaining preparations characterized by an elevated level of specificity to individual toxins.

Field of application: chemistry of humic substances, ecology, agrochemistry and soil science.