

**Лекция 9**  
**Свойства гуминовых веществ и их  
взаимосвязь со структурой**

**И.В. Перминова**

**Химический факультет  
МГУ имени М.В. Ломоносова**

# Содержание

## **Введение**

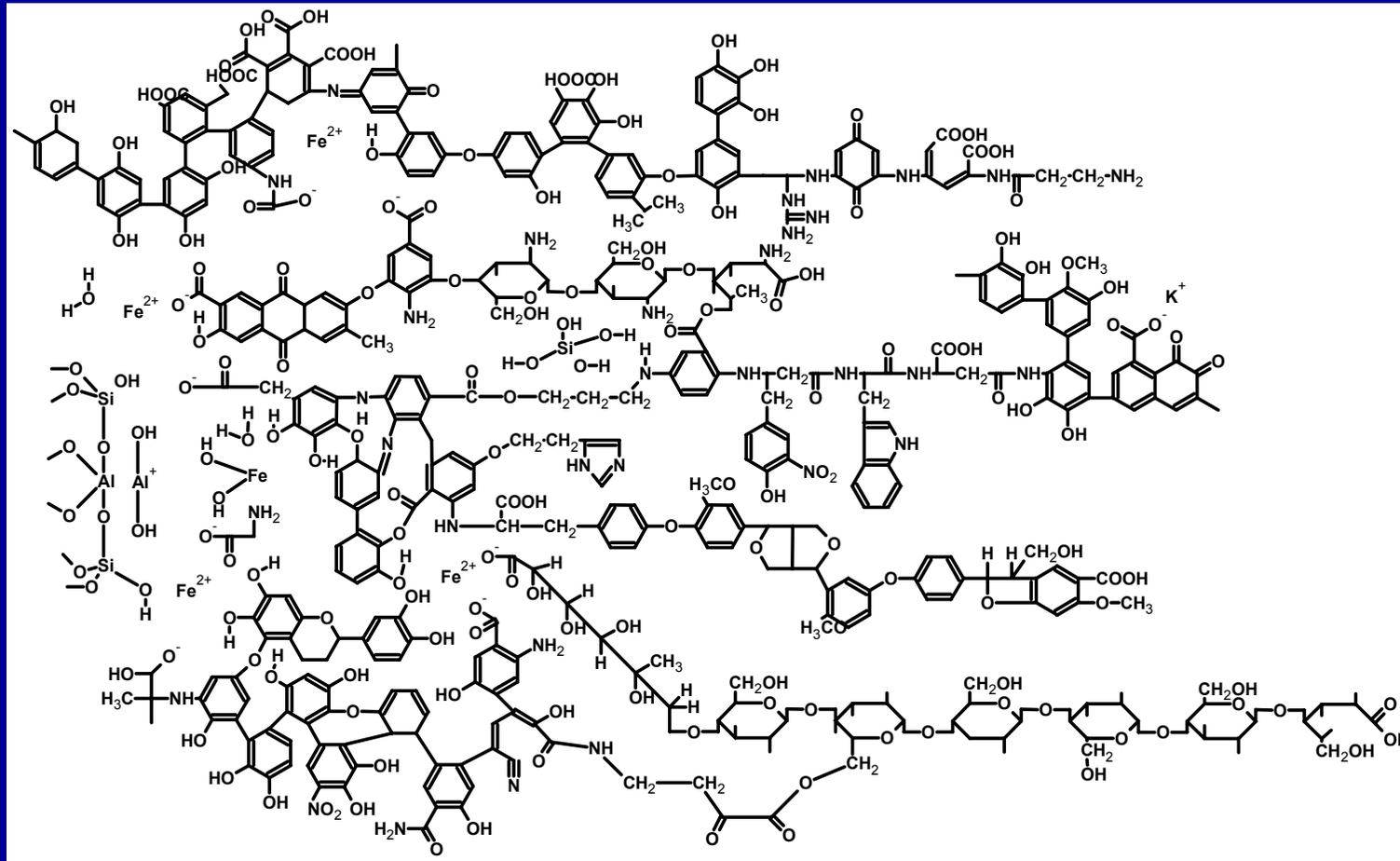
- Структура и реакционная способность гуминовых веществ
- Влияние гуминовых веществ на поведение экотоксикантов

## **Связывающие свойства гуминовых веществ в гомогенных и гетерогенных системах**

- Связывание органических экотоксикантов растворенными гуминовыми веществами
- Сорбция органических экотоксикантов на иммобилизованных гуминовых веществах
- Взаимосвязь структура-связывающие свойства ГВ

## **Выводы**

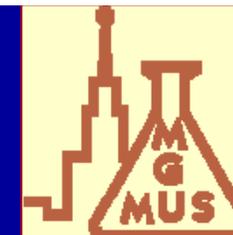
# Структура гуминовых веществ (Kleinhenpel, 1970)



# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГВ

Структурный фрагмент	Тип взаимодействия
<p data-bbox="241 614 510 678">- COOH</p> <p data-bbox="241 718 403 782">- OH</p> <p data-bbox="241 829 470 893"><math>&gt;C=O</math></p>  <p data-bbox="241 1332 436 1412">- CH<sub>n</sub></p>	<p data-bbox="846 622 1624 678">кисотно-основные</p> <p data-bbox="846 726 1769 790">комплексобразование</p> <p data-bbox="846 837 1915 893">окисление-восстановление</p> <p data-bbox="846 949 2038 1284">донорно-акцепторное взаимодействие (комплексы с переносом заряда, водородные связи)</p> <p data-bbox="846 1316 2027 1380">гидрофобное взаимодействие</p>

# ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



Общее содержание кислорода, кислорода,	Карбо- кисильные COOH	Фенольные $C_{Ar}OH$	Спиртовые $C_{Alk}OH$	Карбо- нильные C=O	Учтенный кислород, кислород,
%	% кислорода				%
Гуминовые кислоты					
37.2	24	33	10	8	75
36.8	26	25	15	7	74
35.4	18	38	13	4	73
Фульвокислоты					
47.3	58	19	12	6	95
44.8	65	12	13	9	99
47.7	61	9	16	4	90

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ ГРУПП

Определение общей кислотности баритовым методом  
(обратное титрование):



(**A** – кислотный остаток гумусовых кислот)

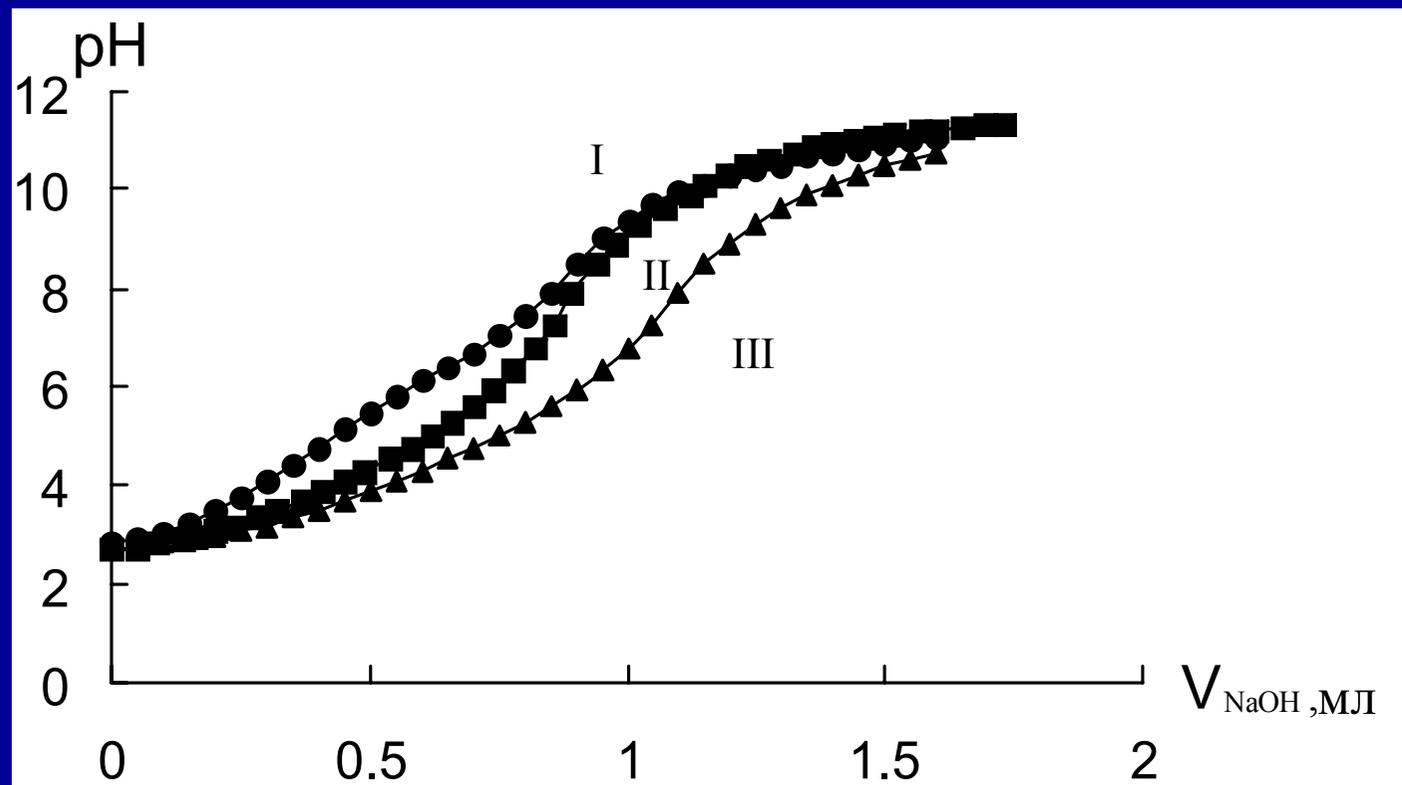
Определение карбоксильной кислотности кальциево-ацетатным методом (заместительное титрование):



Определение количества фенольных групп (по разности):



# КРИВЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



I – торфяные, II – водные, III – почвенные.

# МЕТОД рК-СПЕКТРОСКОПИИ

Алгоритм расчета основан на численном решении относительно  $q_i$  (мольная доля групп с константой диссоциации  $K_i$ ) интегрального уравнения кривой титрования (КТ), записанного для каждой точки КТ:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{c_0 V_0} (V_0 + V_T) + \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} = \sum_{i=1}^N q_i \frac{K_i}{K_i + [\text{H}^+]}$$

где

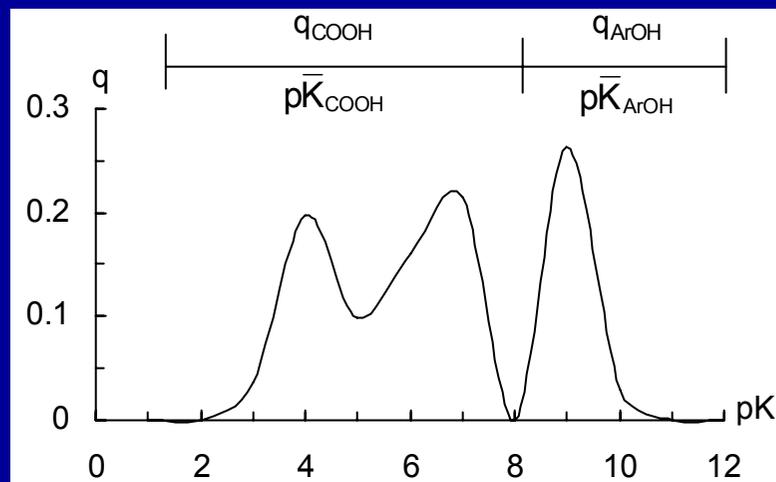
$\alpha$  – степень диссоциации поликислоты,

$c_0$  и  $V_0$  – концентрация и начальный объем титруемого раствора,

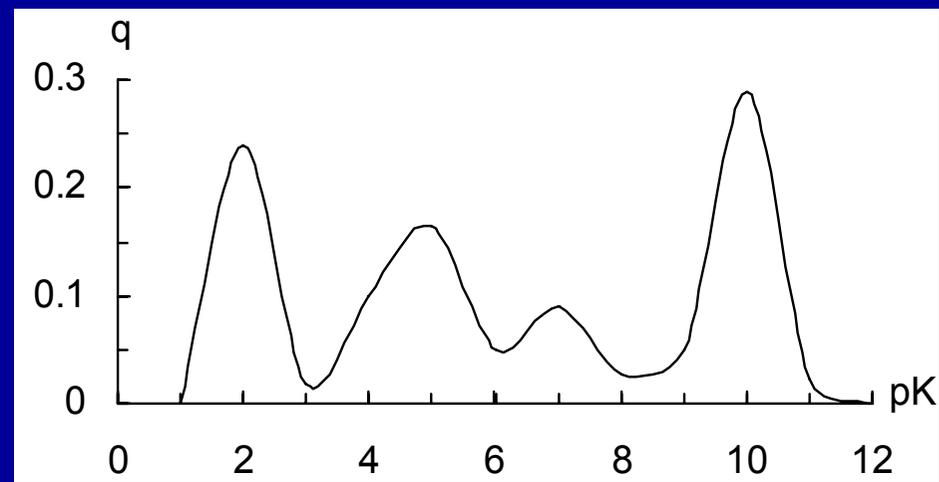
$c_T$  и  $V_T$  – концентрация и добавленный объем титранта

# ТИПИЧНЫЕ рК-СПЕКТРЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

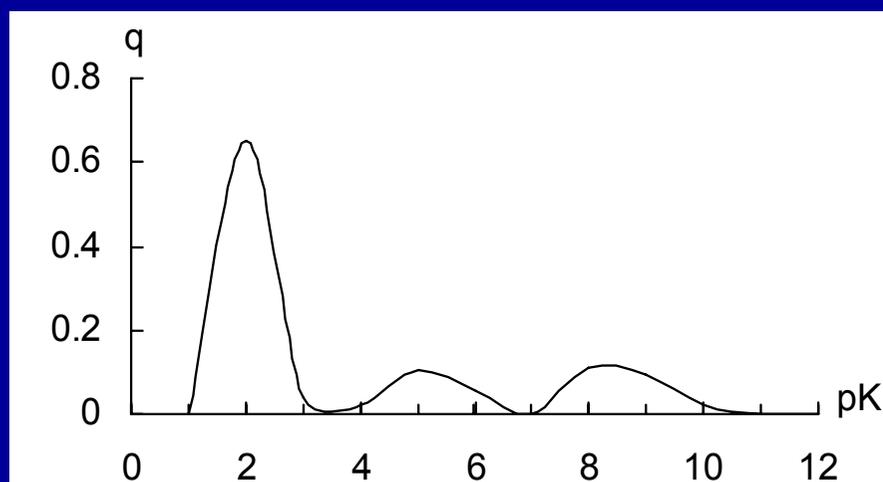
Торфяные



Почвенные



Водные



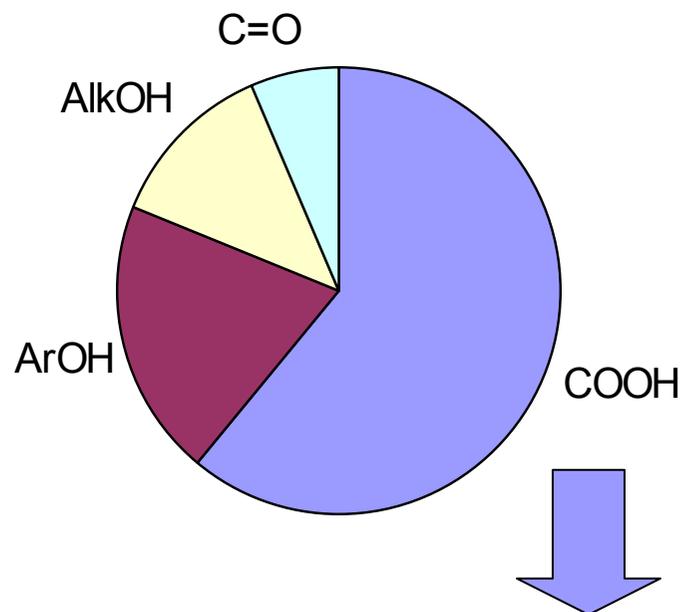
# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП МЕТОДАМИ ТИТРИМЕТРИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ПМР

Препарат	Содержание COOH-групп, мэкв/г		
	ПМР	Ca-As	pK-спектр
<b>T5</b>	3.0	3.1	3.0
<b>T6</b>	3.3	3.1	2.7
<b>T7</b>	3.0	2.9	2.5
<b>T10</b>	3.8	3.1	6.0
<b>HTL</b>	3.5	4.0	3.9
<b>SEL</b>	4.0	3.9	4.3

Единицы измерения содержания кислотных групп в составе ГВ – ммоль/г

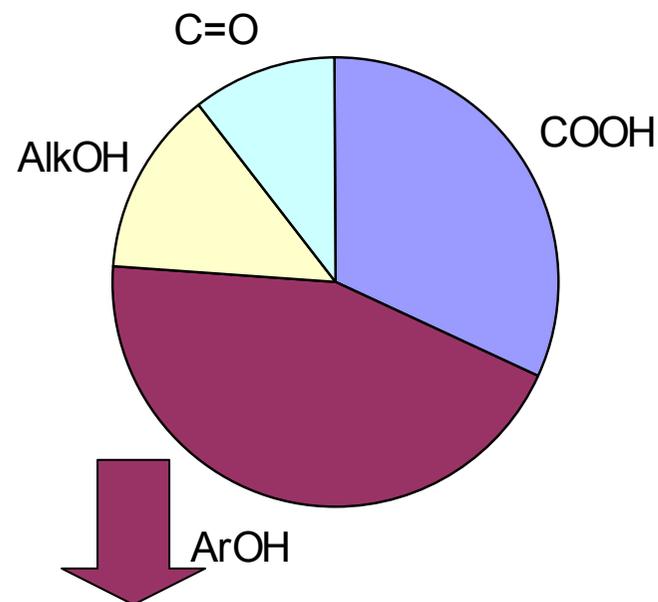
# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ГВ

## ФУЛЬВОКИСЛОТЫ



ФК – БОЛЕЕ СИЛЬНЫЕ  
КОМПЛЕКСУЮЩИЕ АГЕНТЫ

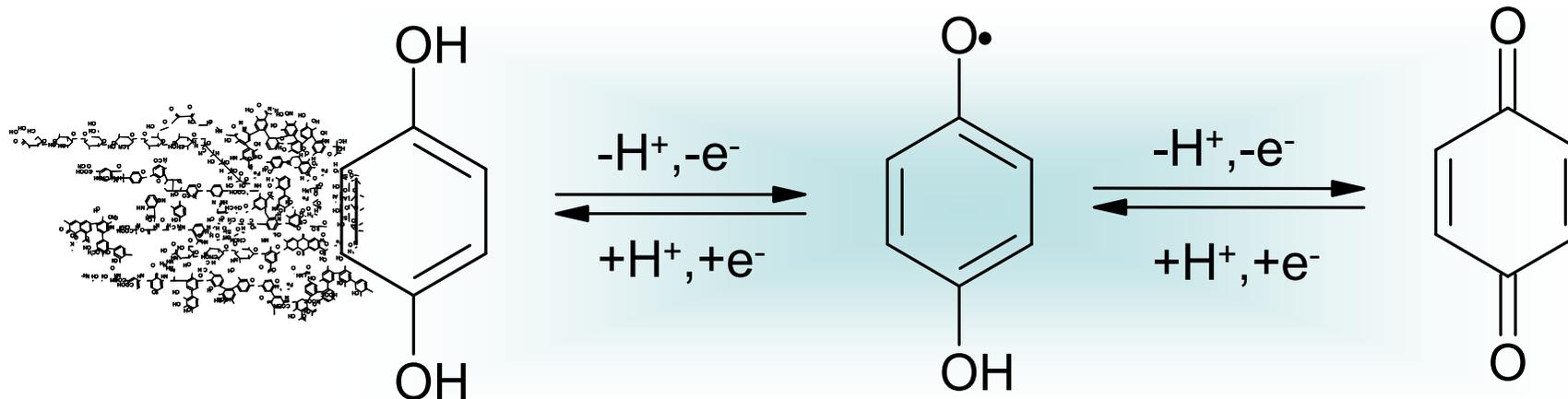
## ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ



ГК - БОЛЕЕ МОЩНЫЕ  
РЕДОКС-АГЕНТЫ

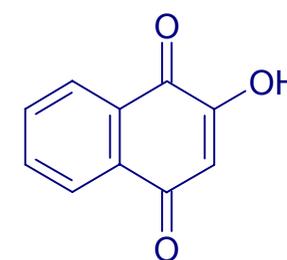
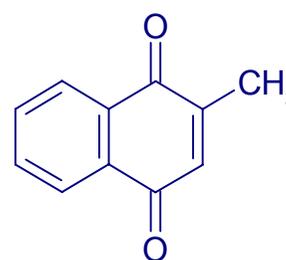
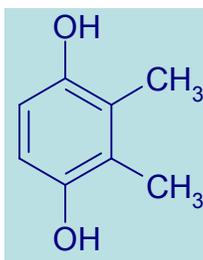
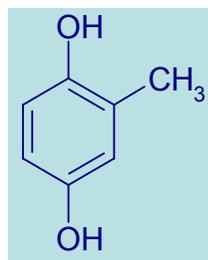
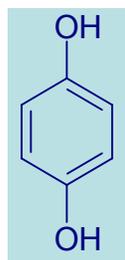


# ПРИСУТВИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ГРУПП ОПРЕДЕЛЯЕТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



**Гидрохиноны**

**Нафтохиноны**



$E^\circ$ , мВ	516 (pH 5)	436 (pH 5)	419 (pH 5)
$E^\circ$ , мВ	696	641	

422

358

$E^\circ$ , мВ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал

# СРАВНЕНИЕ ТЕОРИЙ

Кислотно-основные реакции

Окислительно-восстановительные реакции

## ОБЩЕЕ

- *Реакция: передача  $H^+$*
- *Кислота – донор, основание – акцептор*
- $HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$
- $pH = pK + \lg([HA]/[A^-])$

- *Реакция: передача  $e^-$*
- *Восстановитель – донор, окислитель – акцептор*
- $Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$
- $E = E_0 + 0.059 \cdot \lg([Ox]/[Red])$

## РАЗЛИЧИЯ

- *Быстрые и обратимые*
- *В воде  $\Delta G < 40$  кДж/моль*
- *pH не зависит от E*

- *Часто медленные и необратимые*
- *В воде  $\Delta G < 120$  кДж/моль*
- *E зависит от pH*

# УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА: ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ pH

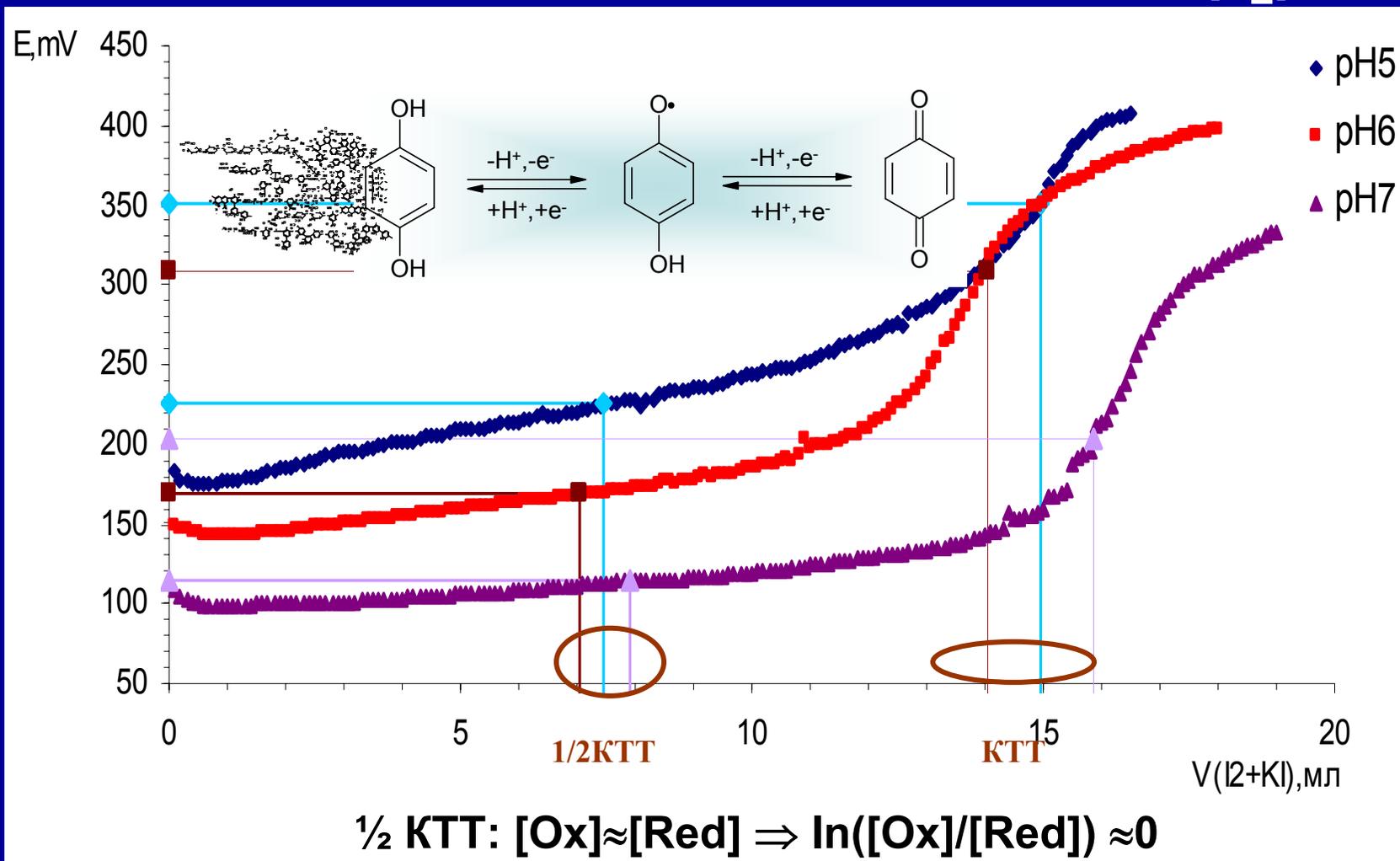


$$E = E_0 + \frac{zF}{RT} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^h}{[\text{Red}]}$$

$$E = E_0 - 0.059 \cdot (z/h)$$

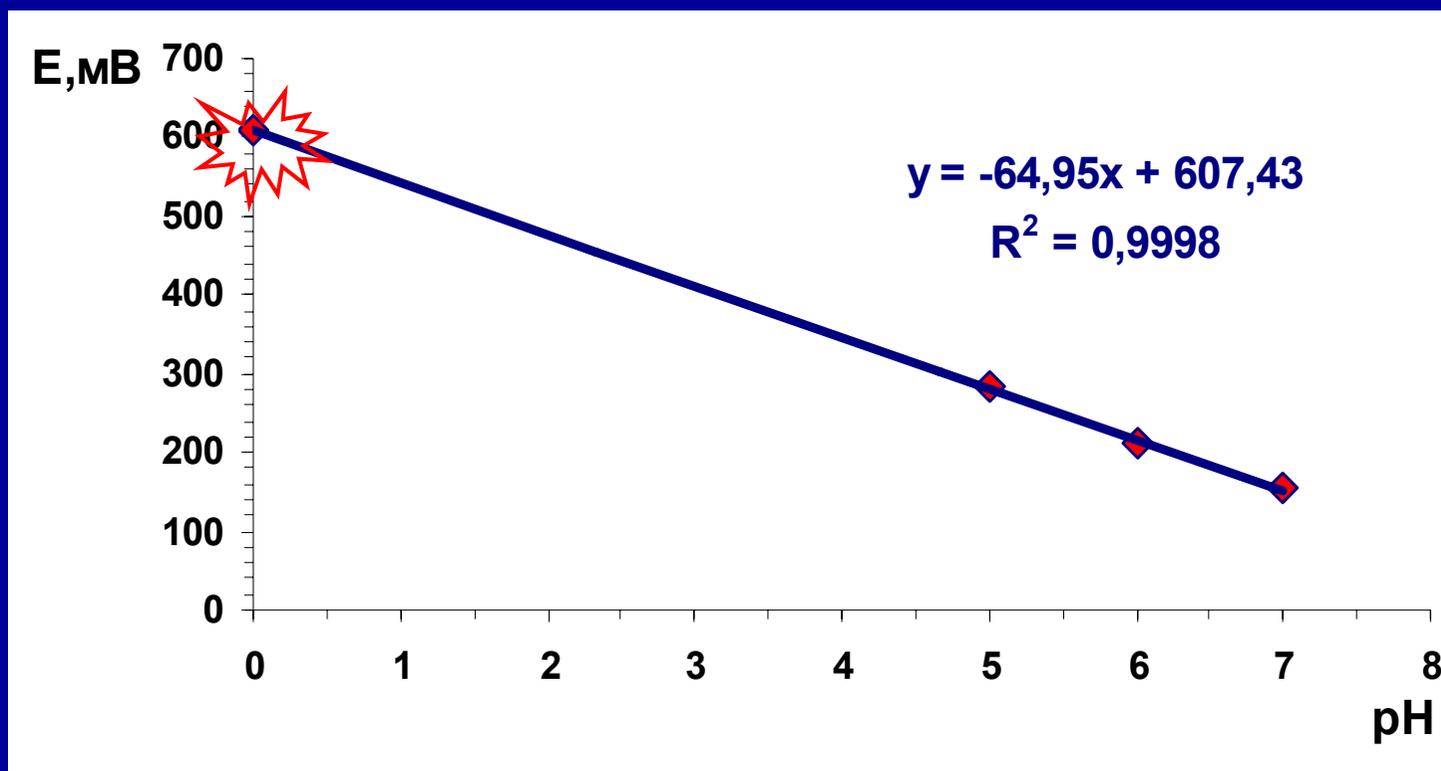


# ТИПИЧНЫЕ КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЙОДОМ (I<sub>2</sub>)



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬНОГО РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА ПО ДАННЫМ РЕДОКС-ТИТРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ УГЛЯ

Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 2001, 102, 329



- 0,07M фосфатный буфер
- Окислитель: 1,8 мМ I<sub>2</sub> + 9,2 мМ KI
- Растворы препаратов с концентрацией 50 мг/л
- 3 минуты между добавлением каждой порции йода
- Насыщенный хлоридсеребряный электрод;  $E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} = 0,222$  В

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ГВ ФЕРРИЦИАНИДНЫМ МЕТОДОМ

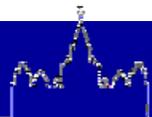
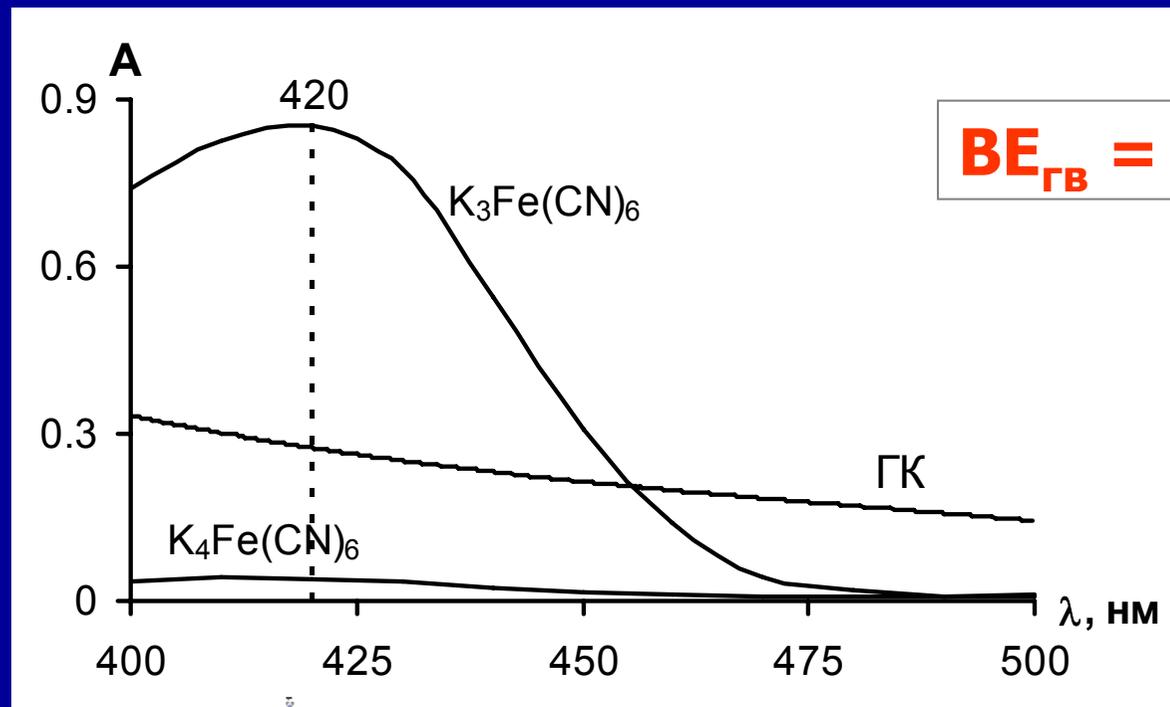


$$E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,543 \text{ В}$$

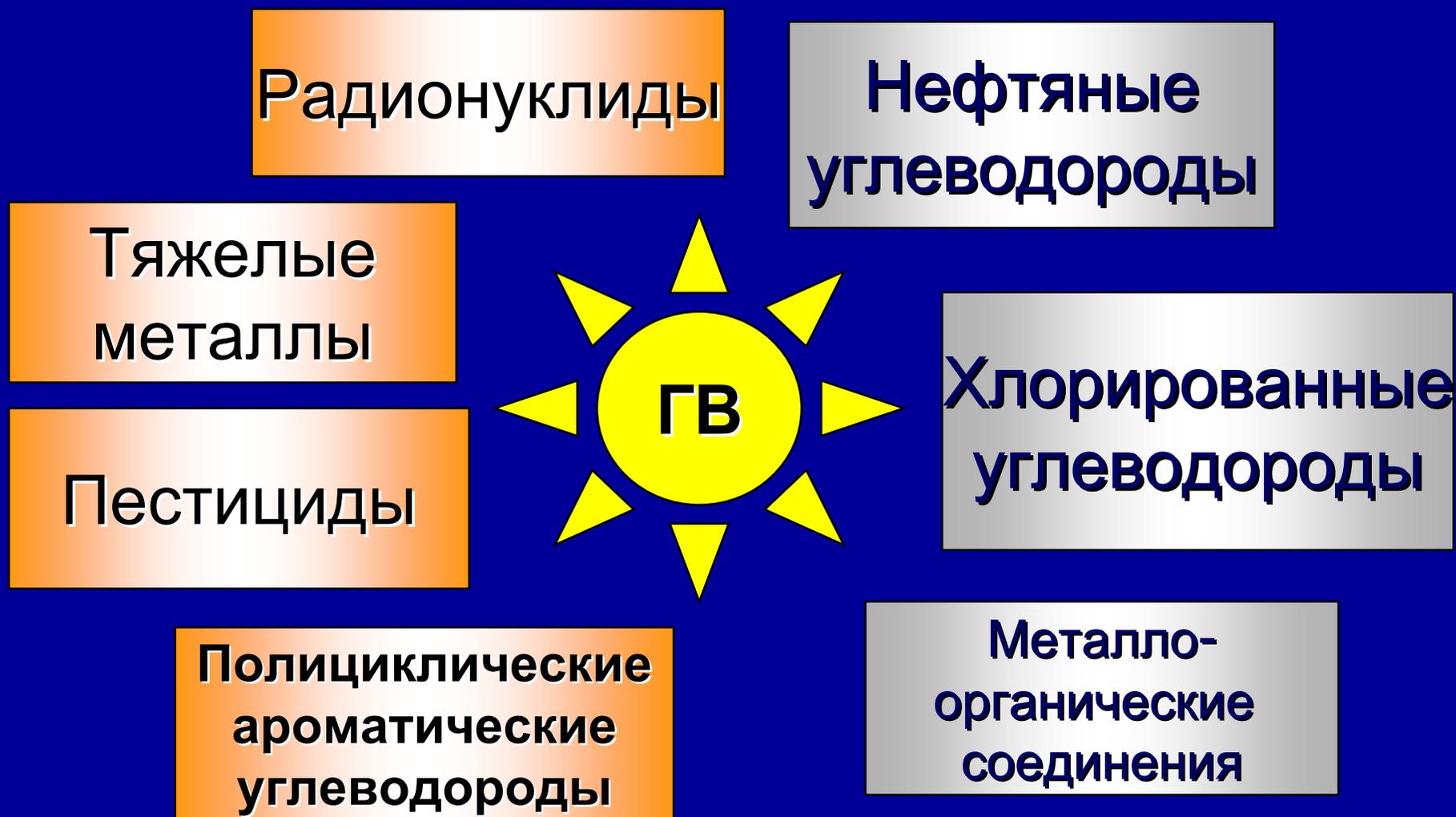
$$\text{ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ (ВЕ)} = \frac{\Delta C (\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)}{C_{\text{ГК}}}$$



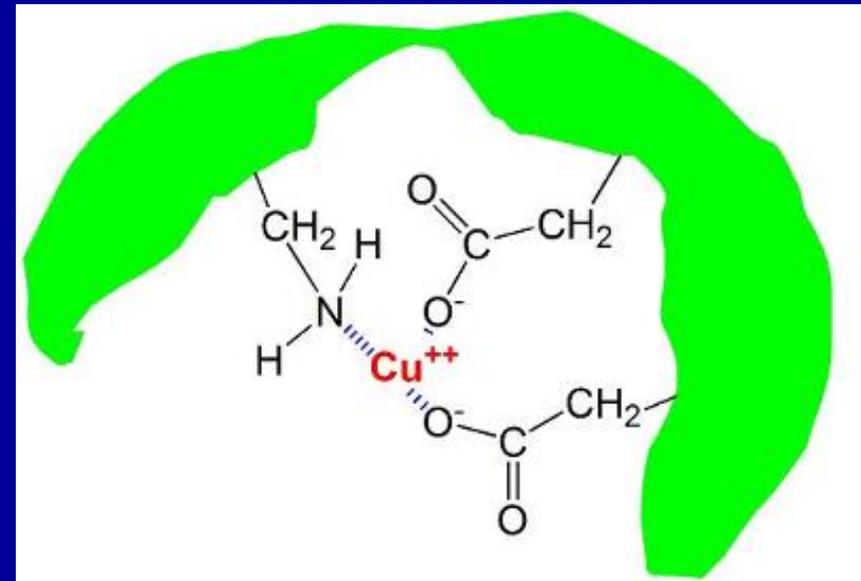
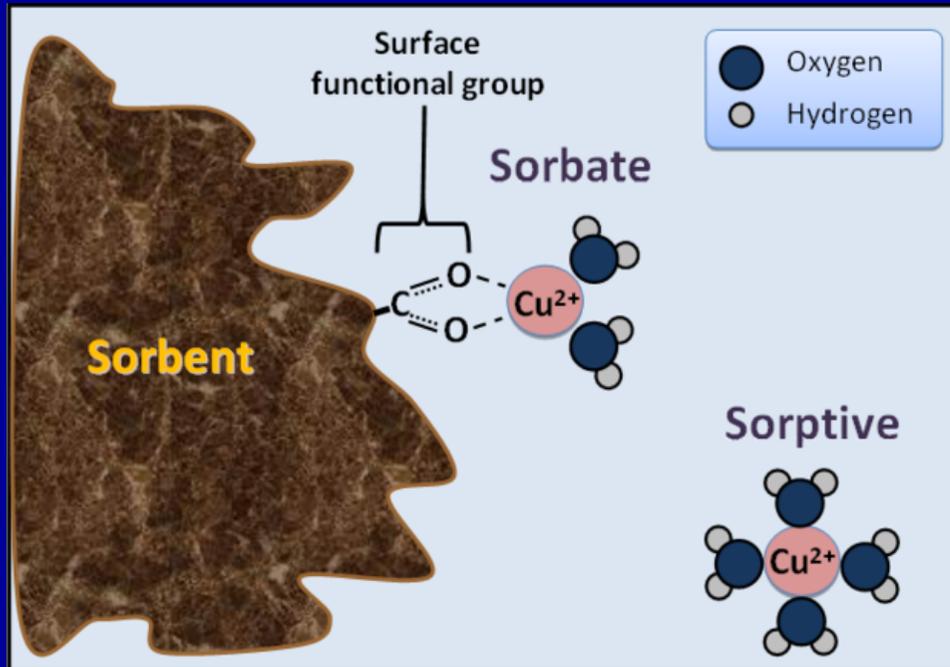
$$\text{ВЕ}_{\text{ГВ}} = 0.6 - 2.0 \text{ ммоль/г}$$



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭКОТОКСИКАНТАМИ



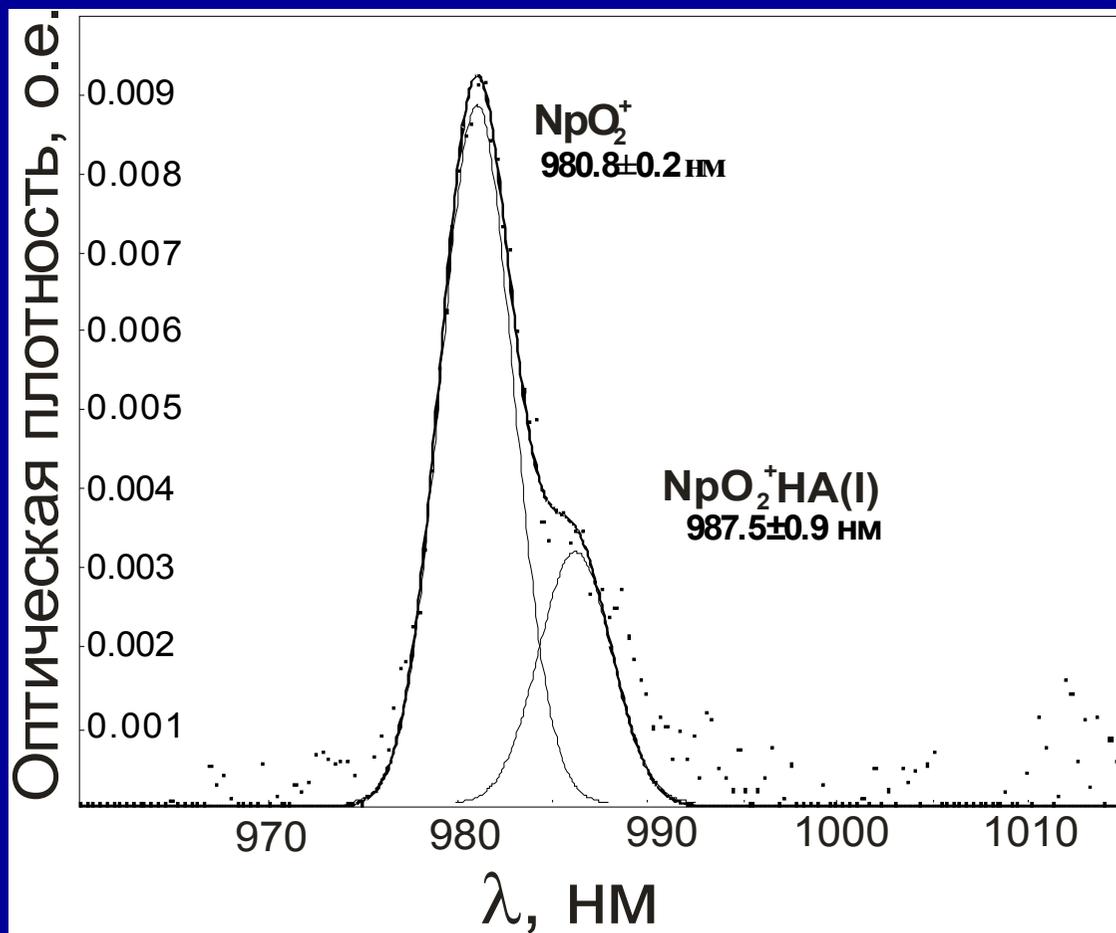
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МЕТАЛЛАМИ



$$K = \frac{[CuHS]}{[Cu^{2+}] \cdot [HS]}$$

Константа комплексообразования меди с гуминовыми веществами

# КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГВ В ОТНОШЕНИИ АКТИНИДОВ НА ПРИМЕРЕ Np(V)

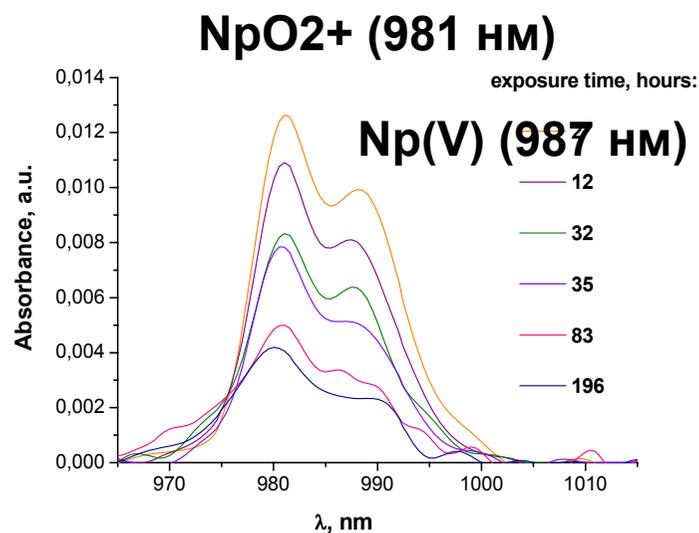


Определение Np(V)  
проводилось путем  
измерения оптической  
плотности в полосе  
поглощения  $\text{NpO}_2^+$  (981 нм)  
и гуминового комплекса  
Np(V) (987 нм)

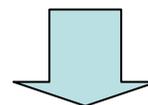
$C(\text{Np}) > 10^{-5} \text{ М}$

Метод определения: Спектрофотометрия в ближней  
инфракрасной области (NIR-spectrophotometry)

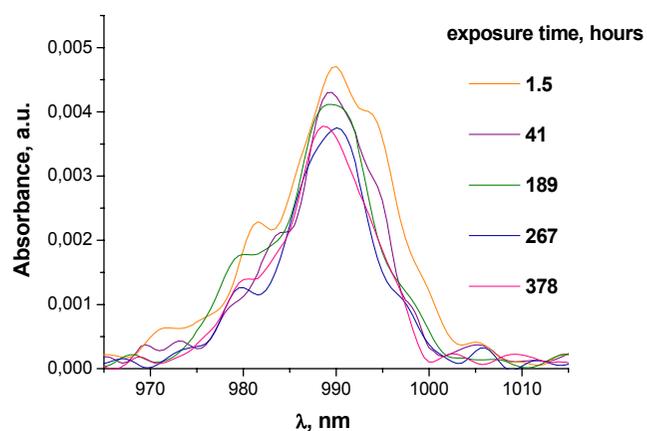
# КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ГВ В ОТНОШЕНИИ Np(V)



$$\beta = \frac{[NpO_2^+ HS]}{[NpO_2^+]_f \cdot [HS]_f}$$



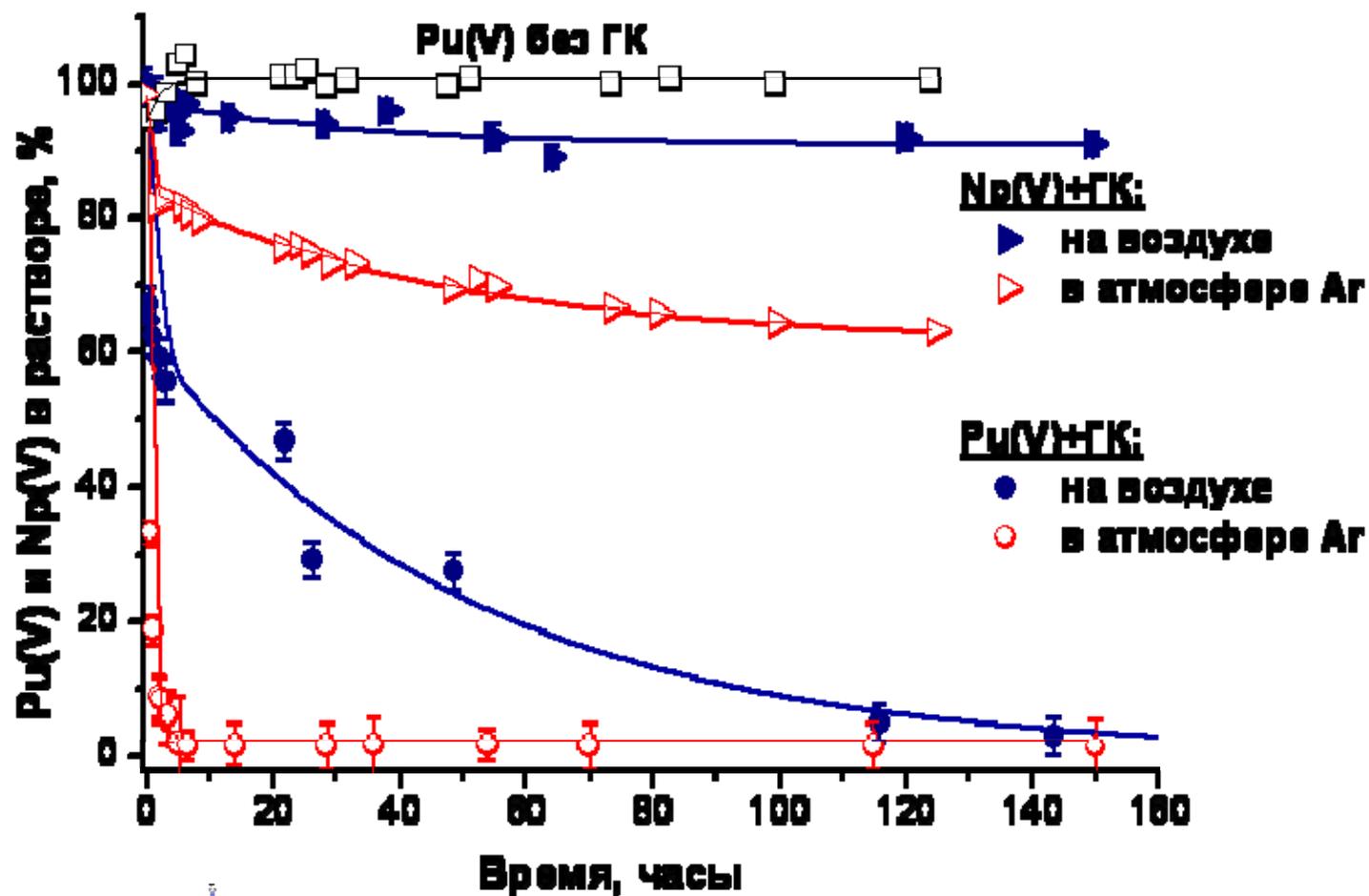
ПРЕПАРАТ	lgβ (pH 4,5)*	lgβ (pH 4,5)**	lgβ (pH 7,4)**
ГВ [1]	2,26 ± 0,16	-	-
Aldrich ГК [2]	-	-	3,59 ± 0,17
Aldrich ГК [3]	-	2,28 ± 0,06 (pH 6)	3,70 ± 0,04



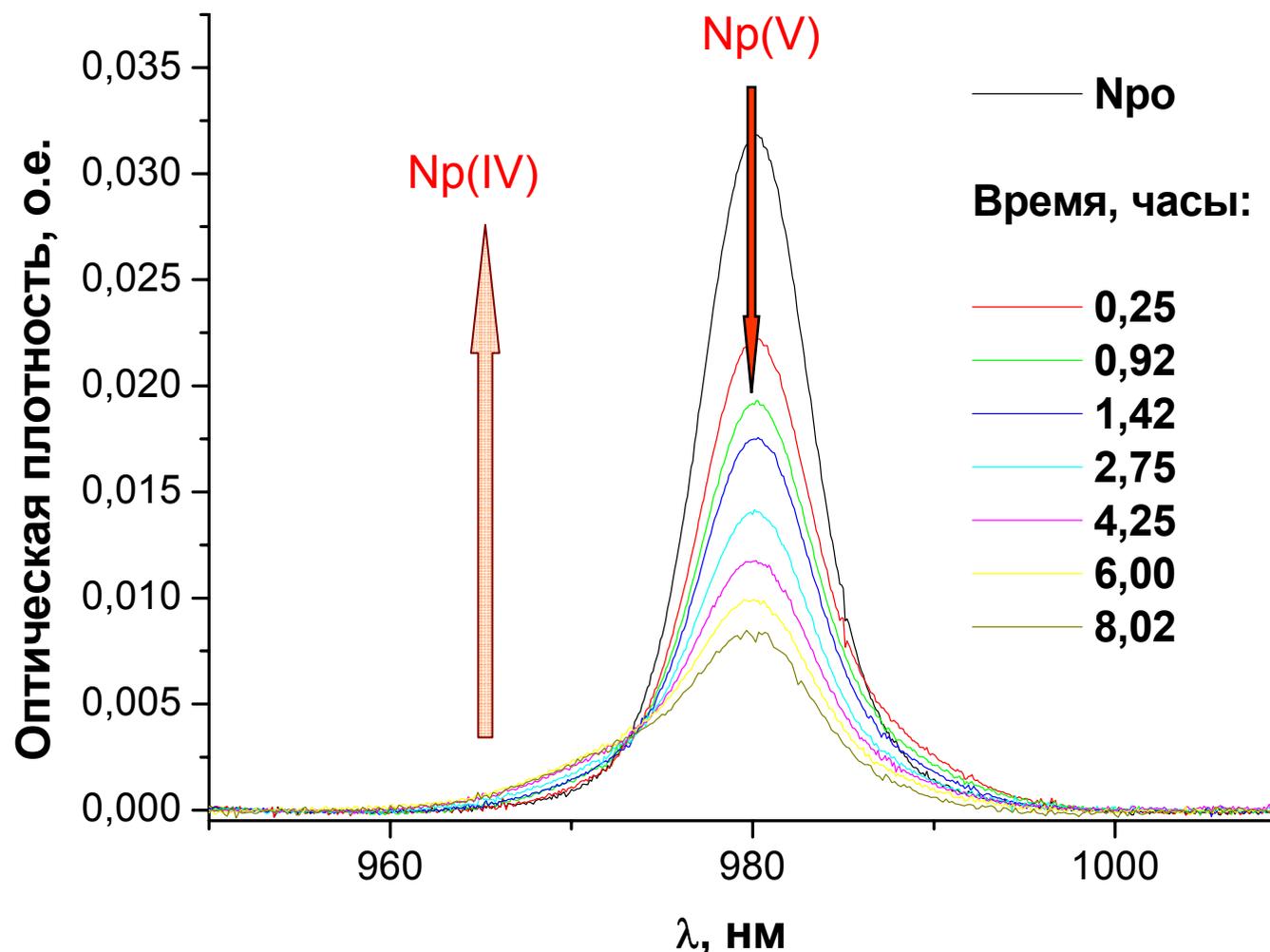
- [1] Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S. N., Kovalenko A.N., Haire R.G.H. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41(20), 7010-7015  
 [2] Sachs, S, Bernhard, G. *Radiochim. Acta* 2005, 93, 141-145.  
 [3] Kim, J.I., Sekine, T. *Radiochimica Acta* 1991, 55, 187-192.



# ВОССТАНОВЛЕНИЕ Pu(V) И Np(V) ГВ НА ВОЗДУХЕ И В АТМОСФЕРЕ АРГОНА



# ТИПИЧНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ Np(V) ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГВ

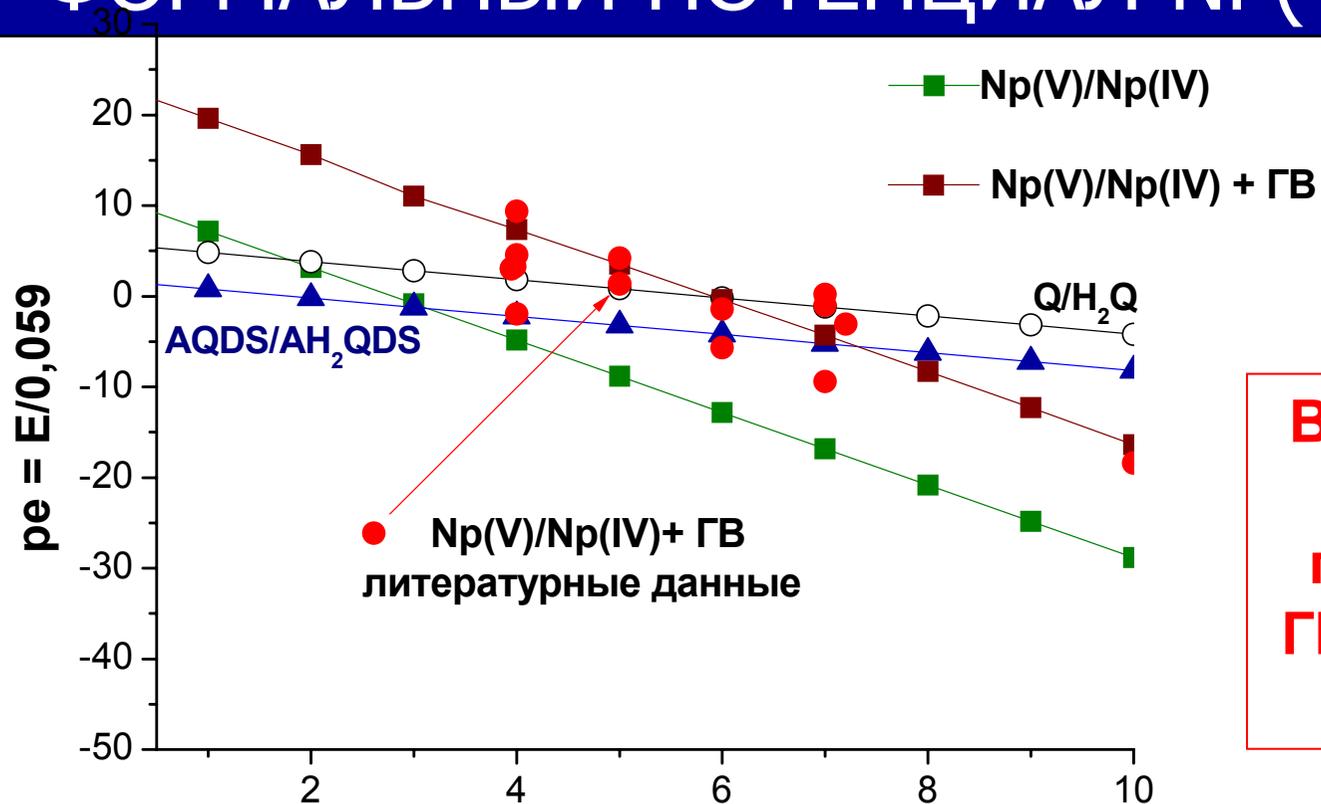


Восстановление  
Np(V) препаратом  
ГВ, с  
повышенным  
содержанием  
гидрохинона  
HQ250

В области 975 нм  
наблюдается  
хорошо  
выраженная  
изобестическая  
точка

$C_0(\text{Np}) = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{ГВ}) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{O}_2) < 5 \text{ ppm}$ , pH 4,5

# ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ФОРМАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ Np(V)/Np(IV)

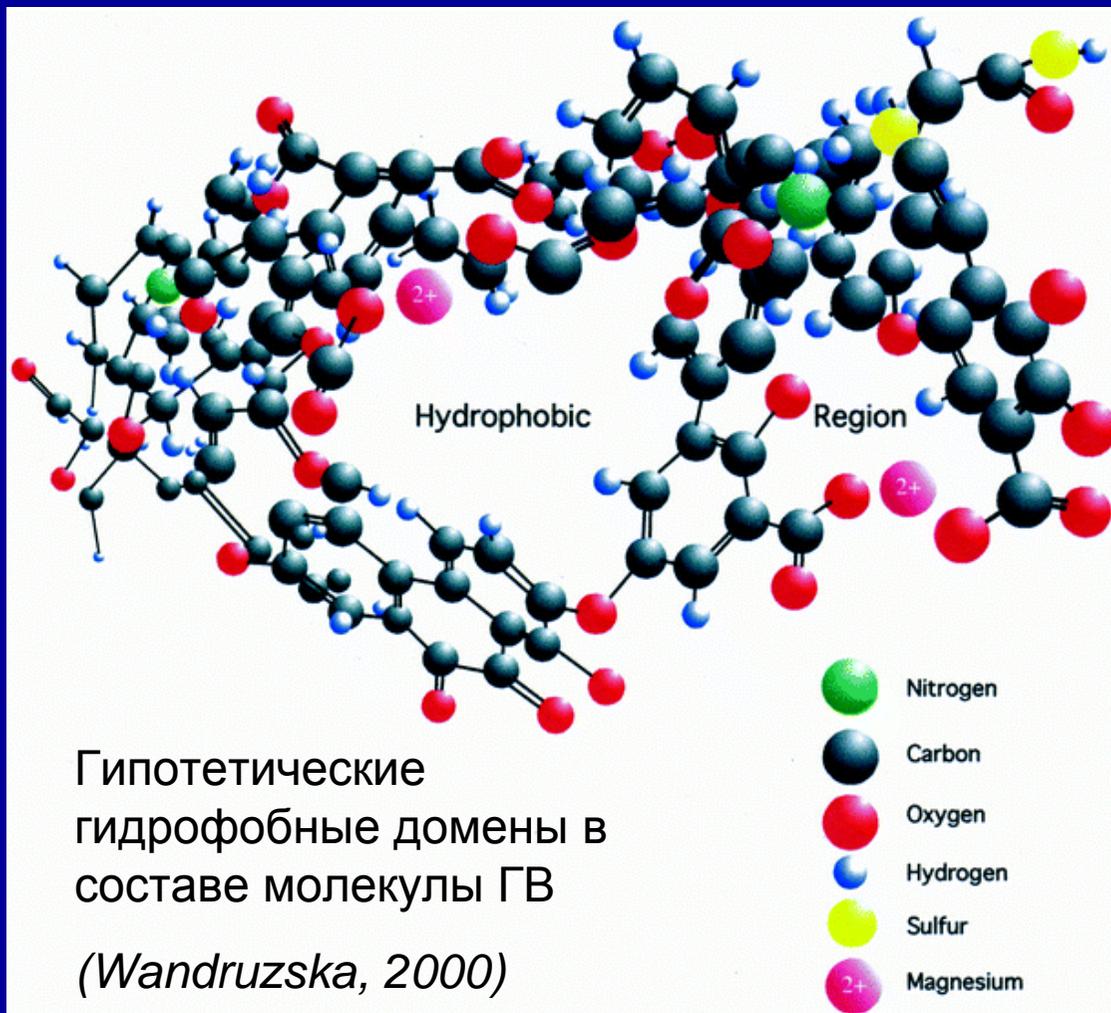


**Восстановление  
Np(V)  
производными  
ГК возможно при  
pH < 6**

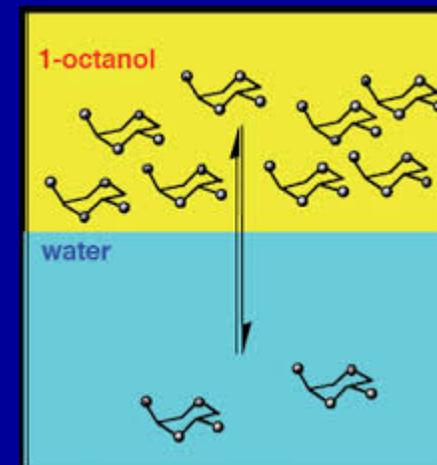
$$E' = E^0 + \frac{0,059}{1} \left( \lg \frac{1 + \sum_{\text{pH}} \beta_{\text{Np}(\text{HS})_m} [\text{HS}]^m}{1 + \sum \beta_{\text{NpC}_2(\text{HS})_n} [\text{HS}]^n} - 4 \text{pH} \right)$$

Константы устойчивости комплексов Np(V) Np(IV) с ГК  
lg(β<sub>IV</sub>/β<sub>V</sub>) ~ 2,3 – 9,8

# ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ГВ: ОКТАНОЛЬНО-ВОДНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ



Измерение гидрофобности основано на оценке распределения вещества между октанолом и водой:



$$K_{OW} = \frac{[HS]_{\text{octanol}}}{[HS]_{\text{water}}}$$

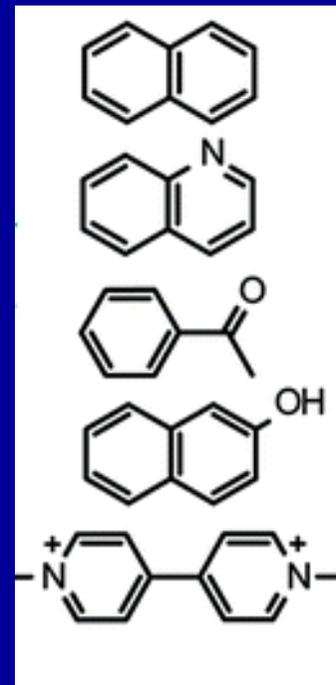
# ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ

TABLE 10. OCTANOL/WATER PARTITION COEFFICIENTS  
FOR ORGANIC COMPOUND PRIORITY POLLUTANTS  
AND 301(h) PESTICIDES

Pollutant	Octanol/Water Partition Coefficient (log $K_{ow}$ )	Pollutant	Octanol/Water Partition Coefficient (log $K_{ow}$ )
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	9.2	Parathion*	3.8
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	7.7	Chlorobenzene	3.8
Benzo[ghi]perylene	7.0	2,4,6-Trichlorophenol	3.7
PCB-1260	6.9	$\beta$ -Endosulfan	3.6
Mirex*	6.9	Endosulfan sulfate	3.6
Benzo[k]fluoranthene	6.8	$\alpha$ -Endosulfan	3.6
Benzo[b]fluoranthene	6.6	Naphthalene	3.6
PCB-1248	6.1	Fluorotrichloromethane <sup>b</sup>	3.5
2,3,7,8-TCDD (dioxin)	6.1	1,4-Dichlorobenzene	3.5
Benzo[a]pyrene	6.0	1,3-Dichlorobenzene	3.4
Chlordane	6.0	1,2-Dichlorobenzene	3.4
PCB-1242	6.0	Toxaphene	3.3
4,4'-DDD	6.0	Ethylbenzene	3.1
Dibenzo[a,h]anthracene	6.0	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	3.1
PCB-1016	5.9	<i>P</i> -Chloro- <i>m</i> cresol	3.1
4,4'-DDT	5.7	2,4-Dichlorophenol	3.1
4,4'-DDE	5.7	3,3'-Dichlorobenzene	3.0
Benzo[a]anthracene	5.6	Aldrin	3.0
Chrysene	5.6	1,2-Diphenylhydrazine	2.9
Endrin aldehyde	5.6	4-Nitrophenol	2.9
Fluoranthene	5.5	Malathion <sup>c</sup>	2.9
Hexachlorocyclopentadiene	5.5	Tetrachloroethene	2.9
Dieldrin	5.5	4,6-Dinitro- <i>o</i> -cresol	2.8
Heptachlor	5.4	Tetrachloroethane	2.8
Heptachlor epoxide	5.4	Bis[2-chloroisopropyl]ether	2.6
Hexachlorobenzene	5.2	1,1,1-Trichloroethane	2.5
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	5.1	Trichloroethene	2.4
4-Bromophenyl phenyl ether	5.1	2,4-Dimethylphenol	2.4
Pentachlorophenol	5.0	1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.4
4-Chlorophenyl phenyl ether	4.9	Bromoform	2.3
Pyrene	4.9	1,2-Dichloropropane	2.3
2-Chloronaphthalene	4.7	Toluene	2.2
Endrin	4.6	1,1,2-Trichloroethane	2.2
PCB-1232	4.5	Guthion <sup>d</sup>	2.2
Phenanthrene	4.5	Dichlorodifluoromethane <sup>b</sup>	2.2
Fluorene	4.4	2-Chlorophenol	2.2
Anthracene	4.3	Benzene	2.1
Methoxychlor <sup>e</sup>	4.3	Chlorodibromomethane	2.1
Hexachlorobutadiene	4.3	2,4-Dinitrotoluene	2.1
1,2,4-Trichlorobenzene	4.2	2,6-Dinitrotoluene	2.0
Bis[2-ethoxy]phthalate	4.2	<i>trans</i> -1,2-Dichloropropene	2.0
Acenaphthylene	4.1	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	2.0
Butyl benzyl phthalate	4.0	Demeton <sup>f</sup>	1.9
PCB-1221	4.0	Chloroform	1.9
Hexachloroethane	3.9	Dichlorobromomethane	1.9
Acenaphthene	3.9	Nitrobenzene	1.9
$\alpha$ -Hexachlorocyclohexane	3.8	Benzidine	1.8
$\delta$ -Hexachlorocyclohexane	3.8	1,1-Dichloroethane	1.8
$\beta$ -Hexachlorocyclohexane	3.8	2-Nitrophenol	1.8
$\gamma$ -Hexachlorocyclohexane	3.8	Isophorone	1.7

81

Высокий Log Kow



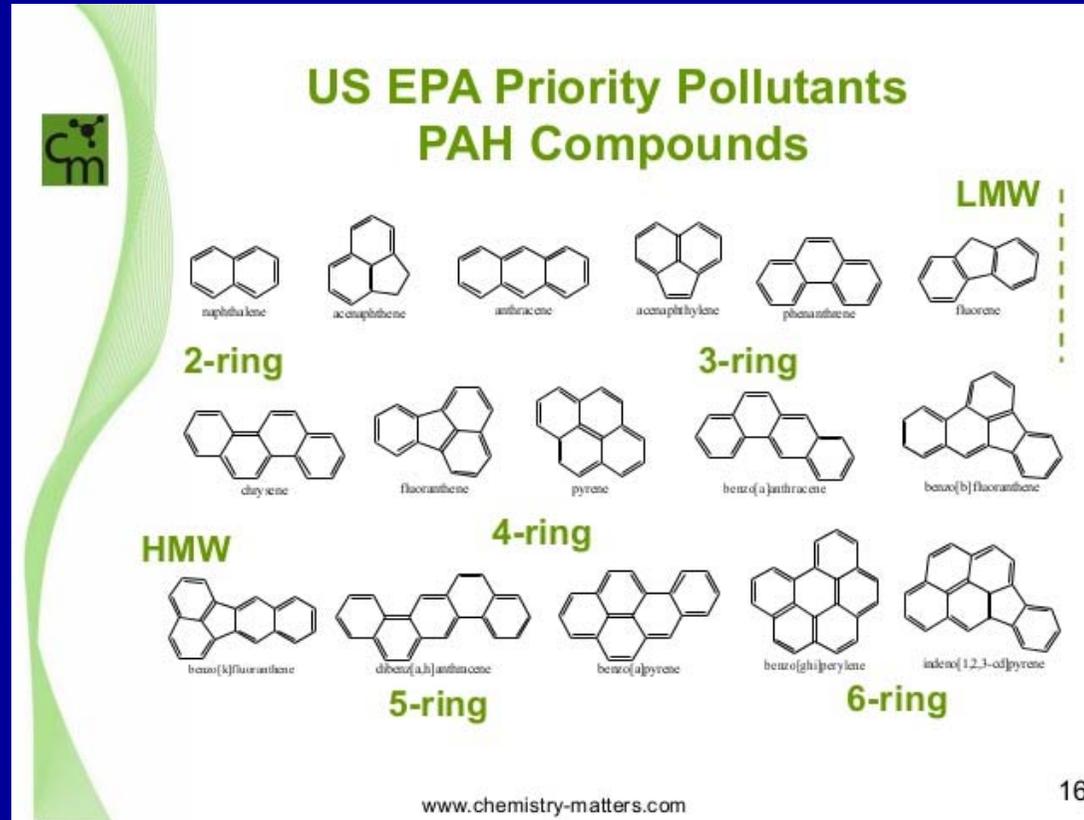
Низкий Log Kow

Различия в  
структуре  
экоотоксикантов  
сопряжены с  
изменениями в  
их Log $K_{ow}$ .

Присутствие  
полярных групп  
уменьшает  
гидрофобность.

Самые  
гидрофобные –  
самые опасные

# ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Регионы молекулы ПАУ, ответственные за канцерогенные свойства

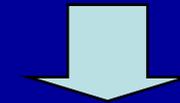
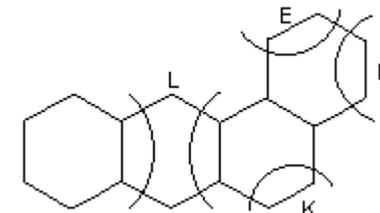


Figure 11. Key regions for the carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons

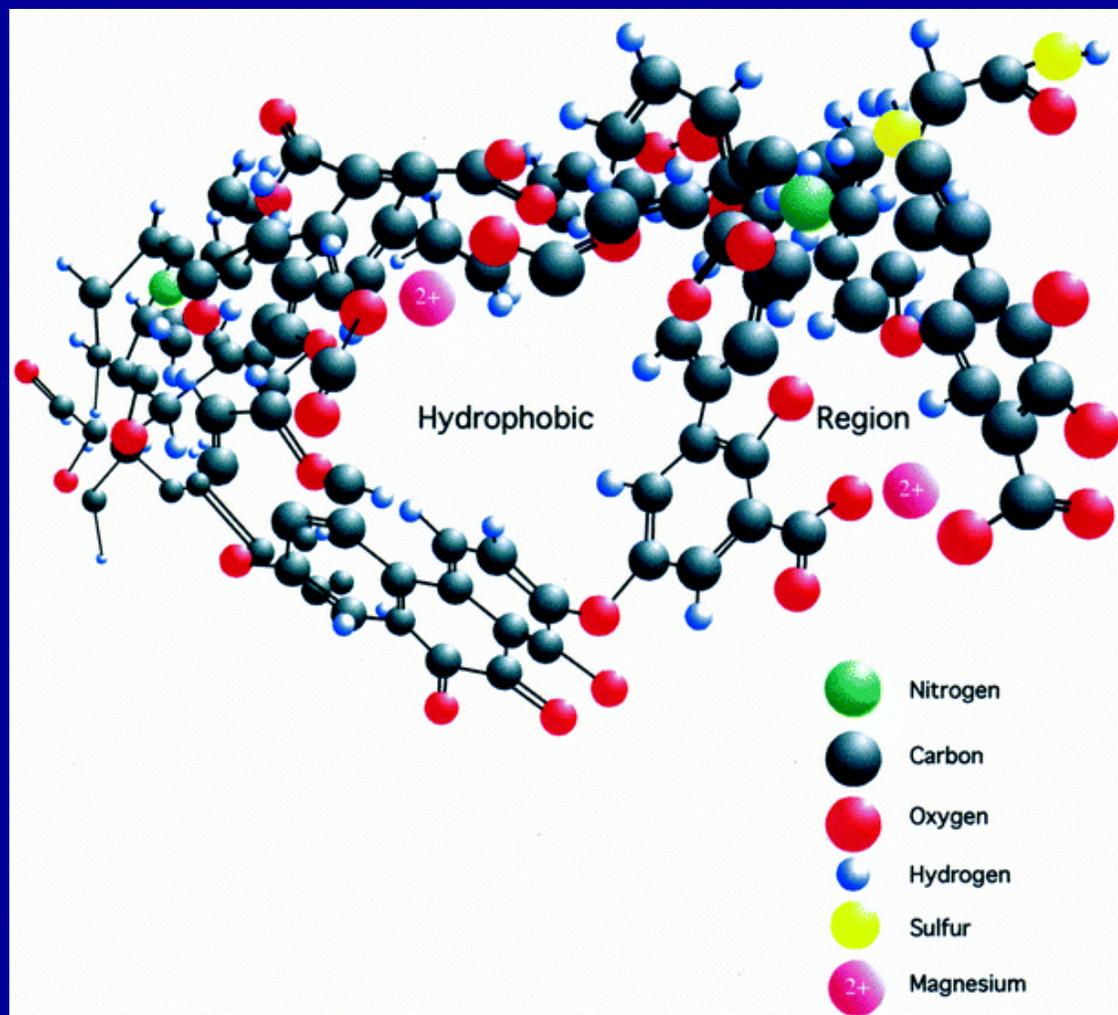


M region, metabolic activity region; E region, electrophilic activity region; L region, region of detoxification; K region, amphibolous region

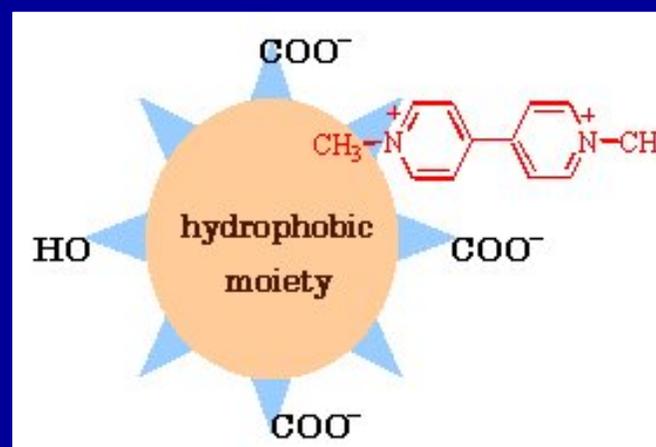
Высокогидрофобные экотоксиканты:

$$\text{Log}K_{ow} = 5-7$$

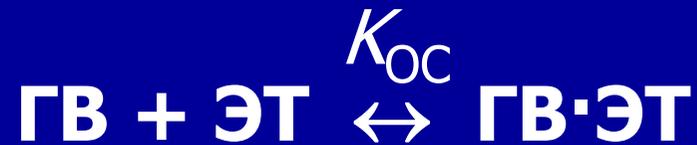
# ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ



$$K_{OW} = \frac{[HS]_{\text{octanol}}}{[HS]_{\text{water}}}$$



# ОЦЕНКА СВЯЗЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ РАСТВОРЕННЫХ ГВ К ОРГАНИЧЕСКИМ ЭТ



$$K_{OC} = \frac{[HS \cdot ET]}{[HS] \times [ET]}$$

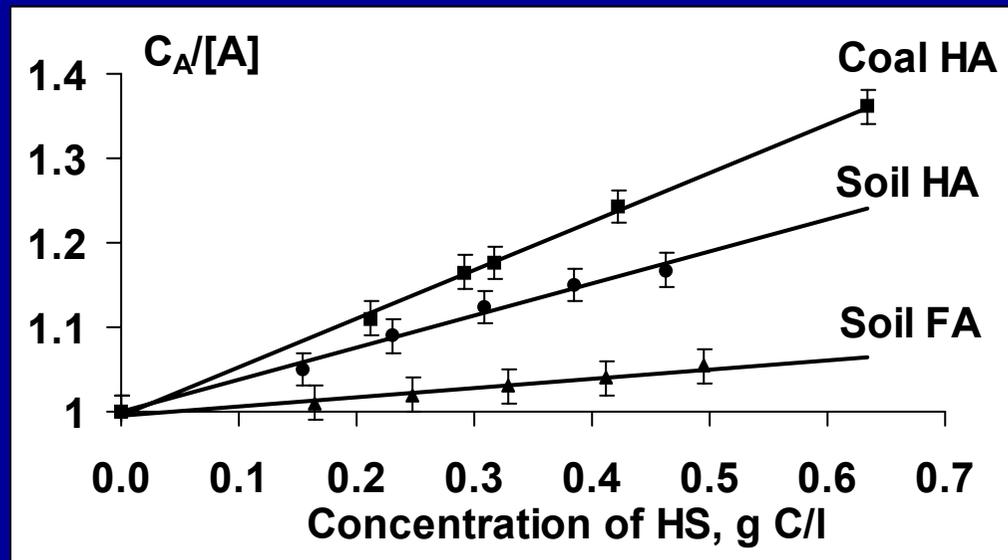
⇓

$$1/\alpha = K_{OC} \times C_{HS} + 1$$

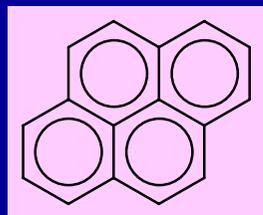
where

$$\alpha = [ET] / C_{ET}$$

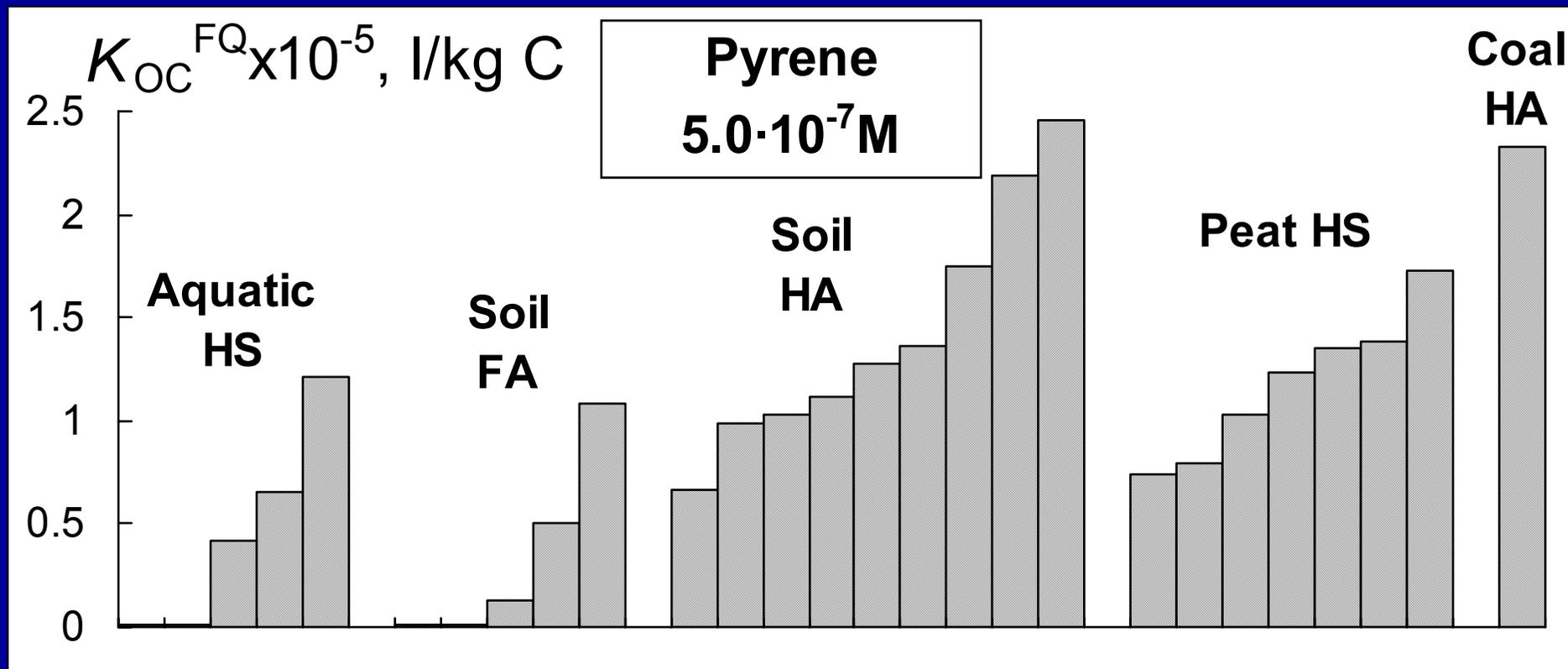
## Связывание ЭТ



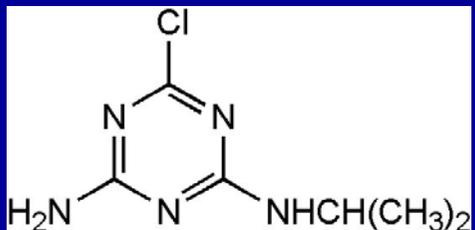
# КОНСТАНТЫ СВЯЗЫВАНИЯ ПИРЕНА РАСТВОРЕННЫМИ ГВ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ



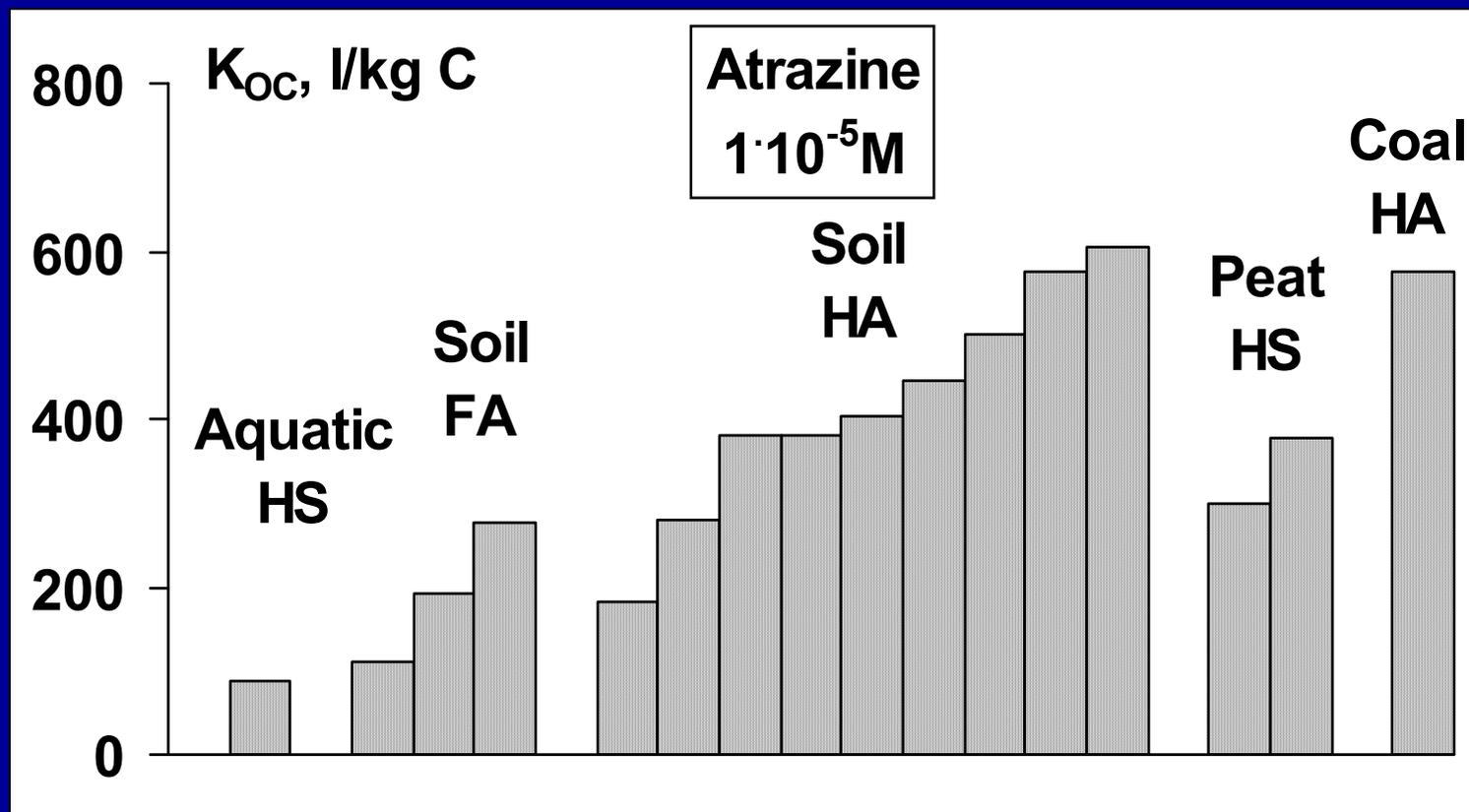
$\text{Log}K_{ow} = 5.18$



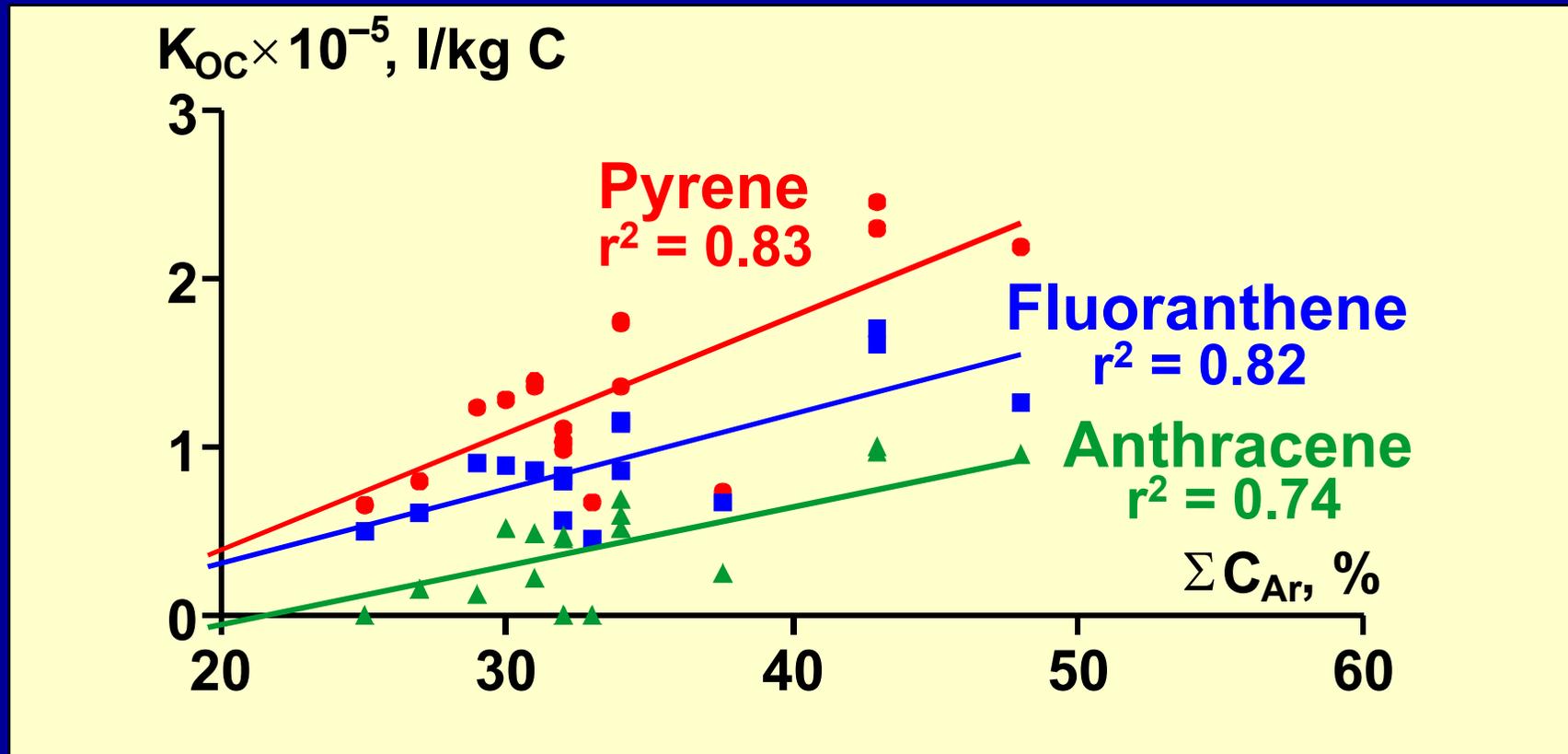
# КОНСТАНТЫ СВЯЗЫВАНИЯ АТРАЗИНА РАСТВОРЕННЫМИ ГВ



LogK<sub>ow</sub> = 2.18



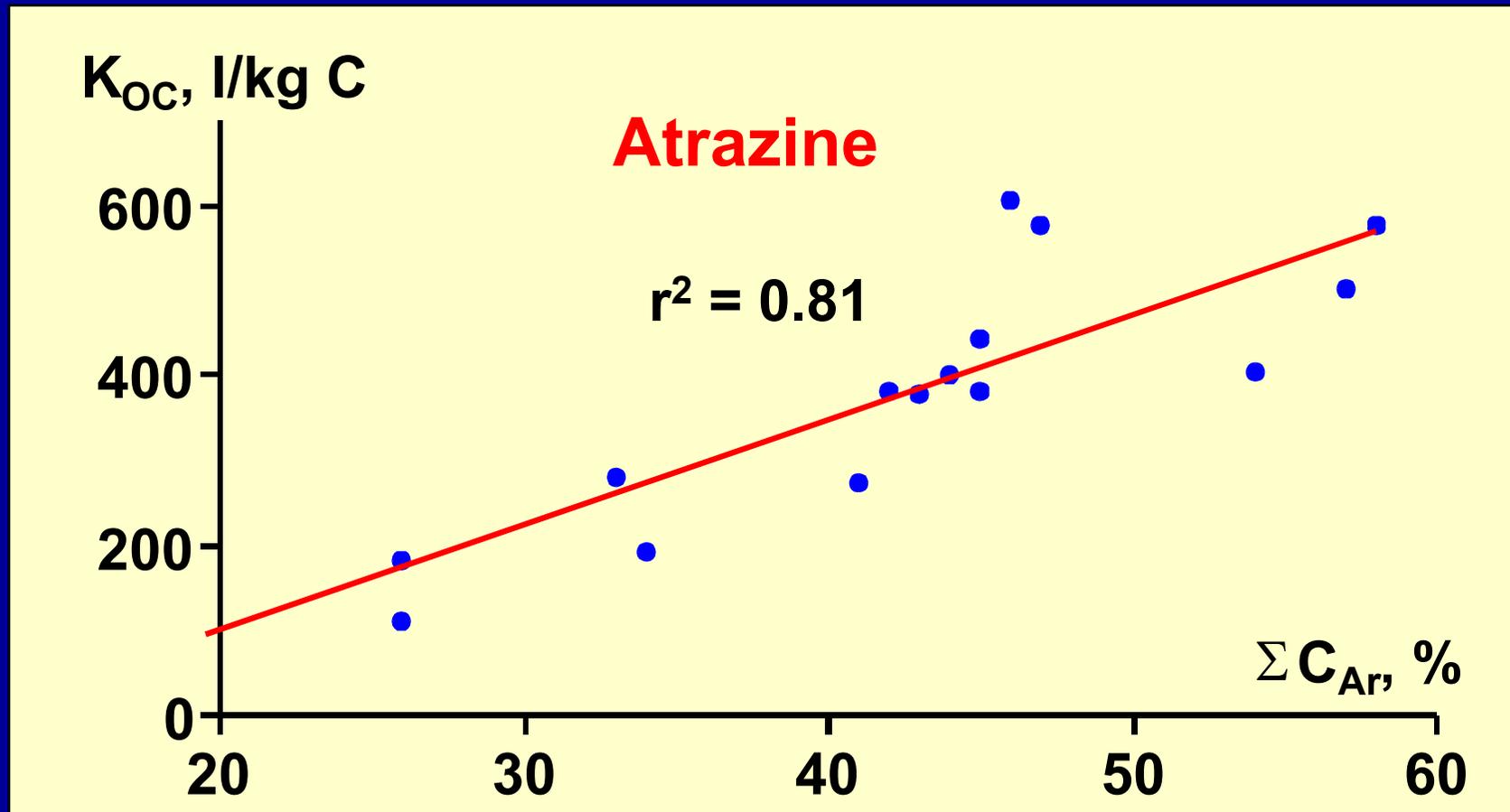
# ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО ДЛЯ КОНСТАНТ СВЯЗЫВАНИЯ ПАУ



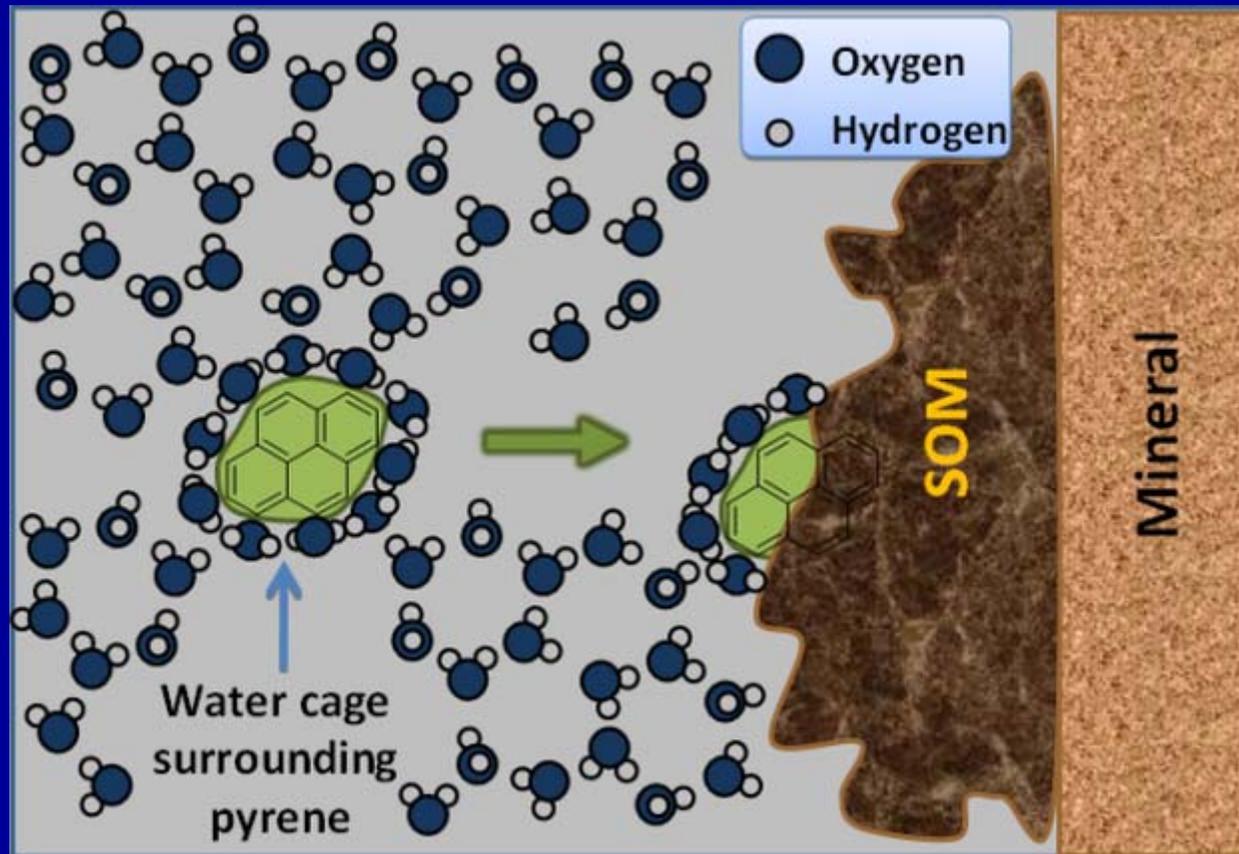
$K_{oc}$  – binding constant of PAH to HS

$\Sigma C_{Ar}$  – aromaticity of HS sample

# ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО ДЛЯ КОНСТАНТ СВЯЗЫВАНИЯ АТРАЗИНА



# СОРБЦИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ГВ



$$K_D = \frac{[ET]_{H_2O}}{[ET]_{\text{sorbent}}}$$

⇓

$$K_{OC} = \frac{K_D}{C_{org}, \%}$$

# СОРБЦИЯ АТРАЗИНА НА КОМПЛЕКСАХ ГВ-КАОЛИНИТ

каолинит-ГВ

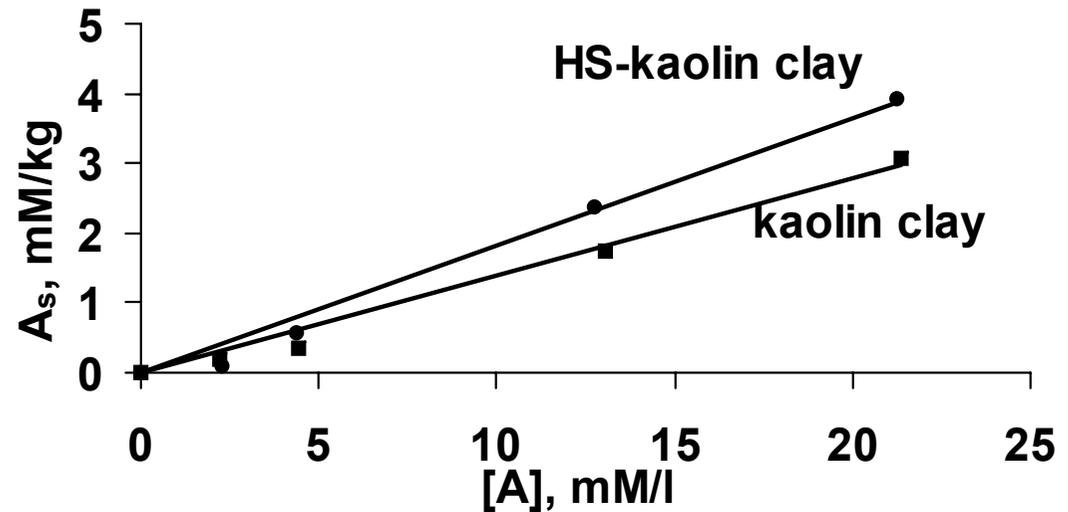


каолинит-ГВ-А

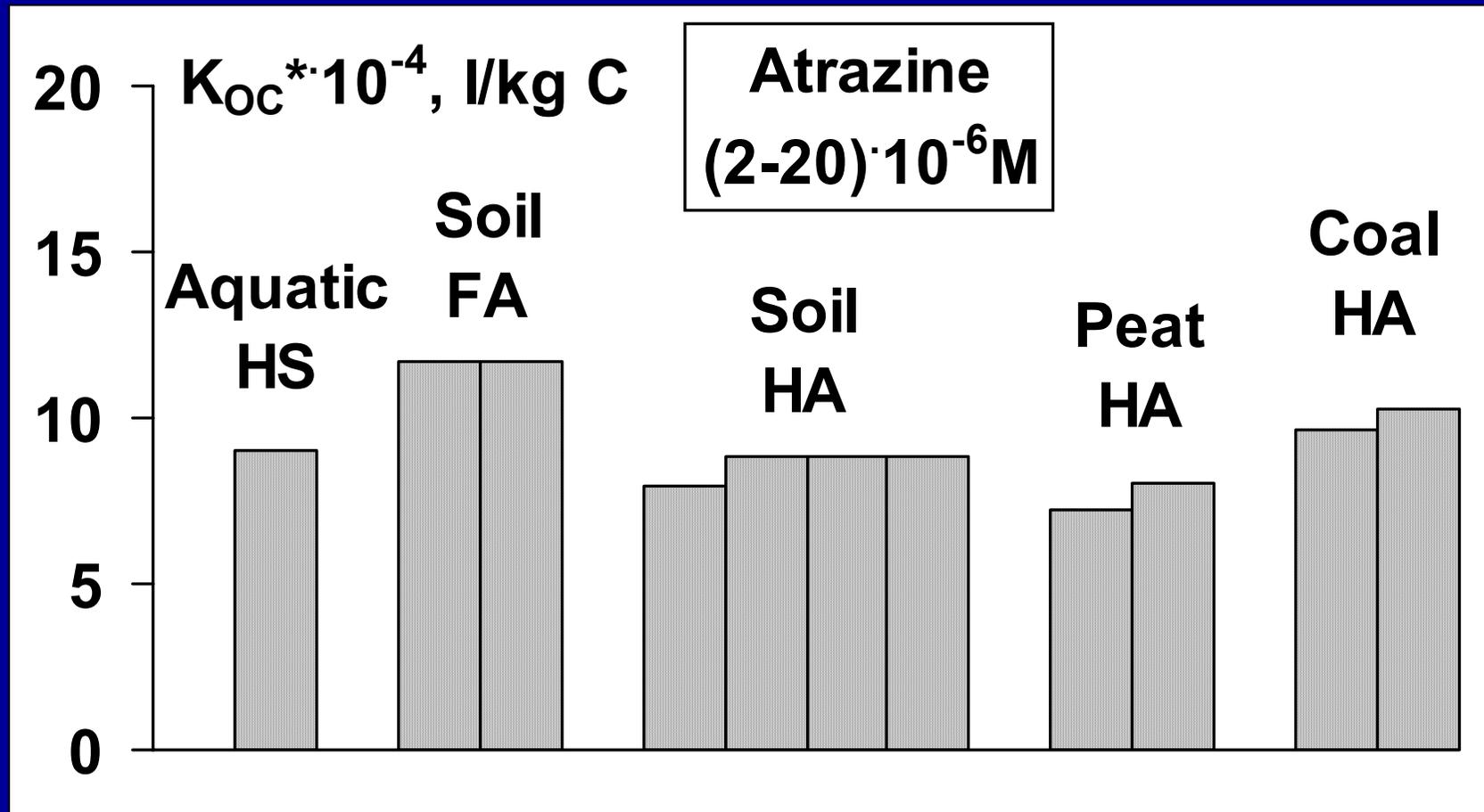
## Сорбция атразина

$$K_d = \frac{A_s}{[A]}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC, \%}$$



# СВЯЗЫВАНИЕ АТРАЗИНА СОРБЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ГВ-КАОЛИНИТ



# МЕДИАТОРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ГВ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ СРЕДАХ

- **Влияние на формы существования экотоксикантов как следствие образования комплексов и аддуктов**
- **Влияние на межфазное распределение экотоксикантов как следствие сорбционных взаимодействий**
- **Влияние на метаболические пути экотоксикантов как следствие окислительно-восстановительных взаимодействий**
- **Влияние на физиологические функции живых организмов по механизмам прямого и косвенного воздействия**

# СВЯЗЫВАНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ



уменьшение  
доли свободно-  
растворенной  
фракции ЭТ

уменьшение  
биоаккумуляции  
и токсичности

**РТ**

**биоремедиация  
фиторемедиация**

связывающие  
агенты  
детоксиканты

РТ – рекультивационная технология

# ВЛИЯНИЕ НА МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ

глина-ГВ

+ ЭТ

$K_{oc}$   
 $\leftrightarrow$

глина-ГВ·ЭТ

иммобилизация свободно-  
растворенного ЭТ

сорбенты

проницаемые  
реакционные  
барьеры

РТ

# ВЛИЯНИЕ НА МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ



мобилизация ЭТ,  
связанных с почвенным  
органическим веществом

РТ

солюби-  
зирующие  
агенты



промывные  
технологии

# Влияние на метаболические пути вследствие редокс-взаимодействий



высоковосстановленные ЭТ:  
**нефтяные УВ**

высокоокисленные ЭТ:  
**хлорированные УВ**

**Окислительная  
биodeградация**

**Восстановительная  
биodeградация**

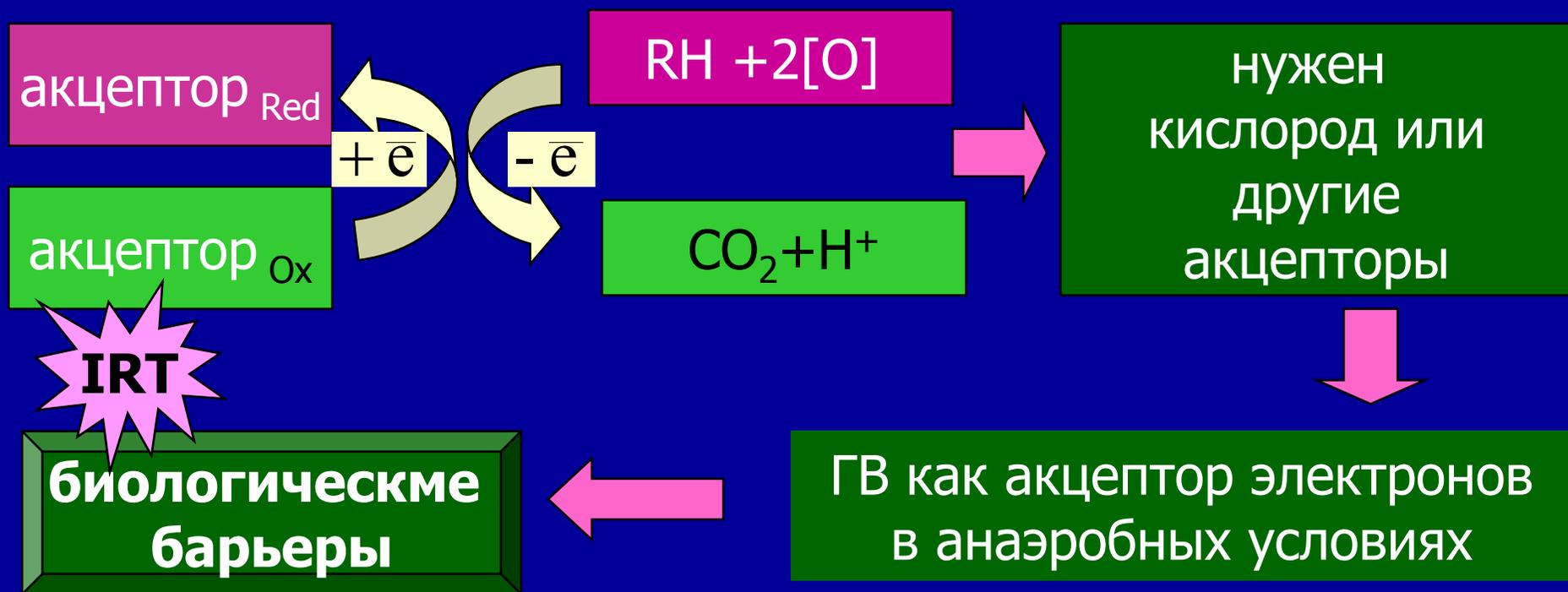
**акцепторы:**  
 $O_2, NO_3^-, Fe^{3+}, SO_4^{2-}$

**доноры:**  
 $Fe(II), [CH_2O]$

# ВЛИЯНИЕ НА МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ПУТИ ВСЛЕДСТВИЕ РЕДОКС ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

## Окислительная биodeградация

Высоковосстановленные ЭТ (нефтяные УВ):



# ВЛИЯНИЕ НА МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ПУТИ ВСЛЕДСТВИЕ РЕДОКС-ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

## Восстановительная биодеградация

Высокоокисленные ЭТ (хлорированные УВ):

