

УДК 631.417.2:631.445.124:632.122.1

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИРОДНЫХ И ОКИСЛЕННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НИЗИННОГО ТОРФА ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ¹

© 2019 г. Л. В. Переломов^{1,*}, Д. Л. Пинский², И. В. Переломова³, Ю. М. Атрошенко¹

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
300026 Тула, просп. Ленина, 125, Россия

² Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН
142290 Московская обл., Пущино, ул. Институтская, 2, Россия

³ Тульский государственный университет
300026 Тула, просп. Ленина, 92, Россия

*E-mail: perelomov@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 10.09.2019 г.

Изучено поглощение Pb, Zn, Cu и Ni природными и окисленными персульфатом калия гуминовыми кислотами, выделенными из низинного торфа. Адсорбция изученных тяжелых металлов (ТМ) удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с величинами предельной адсорбции 318, 287, 225 и 137 ммоль/кг для свинца, меди, цинка и никеля соответственно. Окисление природных гуминовых кислот персульфатом калия приводило к возрастанию количества карбоксильных групп, а также увеличению содержания кетонных и хиноидных фрагментов в их составе. Окисленные гуминовые кислоты поглощали большее количество ТМ по сравнению с исходными природными веществами.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, фенолы, тяжелые металлы, персульфатное окисление, адсорбция.

DOI: 10.1134/S0002188119120081

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии очистки объектов окружающей среды от химических загрязнений требуют разработки и использования качественно новых, эффективных материалов, характеризующихся повышенной емкостью поглощения, селективностью и природосообразностью. Кроме этого, актуальными являются вопросы о доступности данных материалов и их невысокой стоимости. Данным требованиям в полной мере отвечают гумусовые вещества (ГВ), широко распространенные в различных природных средах. Например, по данным [1, 2], на их долю приходится от 50 до 80% всего органического углерода почв, природных вод и донных отложений. В промышленном масштабе гумусовые вещества полу-

чают из торфа, сапропеля и угля, где их общемировые запасы достигают гигатонн.

Согласно наиболее общим классическим представлениям, гумусовые кислоты состоят из каркасной (негидролизующей) части, представленной ароматическими структурами, и периферической (гидролизующей) части, состоящей из полисахаридных и полипептидных фрагментов [2–5].

Реакционная способность гумусовых кислот зависит от содержания ароматических конъюгатов и степени конденсации, а также в значительной степени — от количества различных функциональных групп, входящих в состав как каркасной, так и периферической части. Целенаправленная химическая модификация гумусовых кислот может изменить состав и увеличить содержание необходимых функциональных групп и тем самым улучшить их сорбционные свойства. К числу возможных способов модификации органических веществ гумуса относится их окисление (окислительная деграда-

¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 18-04-00274 и выполнена в сотрудничестве с РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования” СПбГУ.

ция, окисление фенольных групп, окислительная полимеризация), восстановление, введение фрагментов органических молекул в структуры гумусовых кислот.

Наиболее широко используемые методы деградационного окисления ГВ включают реакции с перманганат-ионом, гипохлоритом, оксидами металлов, нитробензолом, перекисью водорода, перуксусной кислотой и азотной кислотой. Частичная деградация растворами перманганата калия большого количества гумусовых кислот из почв, вод и отложений привела к появлению алифатических, фенольных и бензолкарбоновых кислот в качестве основных фрагментов [6]. Щелочные растворы оксидов меди, ртути и серебра также использовали для разложения гуминовых веществ, но широко применяли только оксид меди. Его использование также приводило к появлению алифатических, фенольных и бензолкарбоновых кислот, но в относительно меньших количествах, чем при использовании перманганата калия [7]. Возможно также окисление гумусовых веществ и в кислых условиях. В работе [8] описано использование в качестве окислителя перуксусной кислоты, но доля деградации исходного полимера, общий выход фрагментов и идентифицированные типы структур оказались аналогичны тем, которые были получены методами перманганатного окисления и окисления оксидом меди.

Описанные методы приводят к значительному разрушению структуры гумусовых кислот с возможностью вторичных реакций, ускоряемых присутствием кислорода. Для более мягкого, неразрушающего окисления в работе [9] предложен метод, который осуществляется в кислотных условиях с использованием нового реагента — персульфата калия, который традиционно применяли океанографы для определения углерода в морской воде [10]. Впоследствии для неразрушающего окисления гумусовых кислот был предложен еще ряд методов, большинство из которых затрагивало фенольные группы в их составе.

Фенолы могут легко окисляться даже кислородом воздуха. При этом вначале образуется свободный феноксильный радикал $C_6H_5O\cdot$, который затем быстро превращается в различные более сложные продукты окисления. При окислении фенола сильными окислителями окислению подвергается не только углерод, связанный с гидроксильной группой, но и атом, находящийся в *ortho*-положении по отношению к гидроксилу, в результате чего образуется бензохинон [11].

Для гидроксирования ароматических колец также используется реактив Фентона, представ-

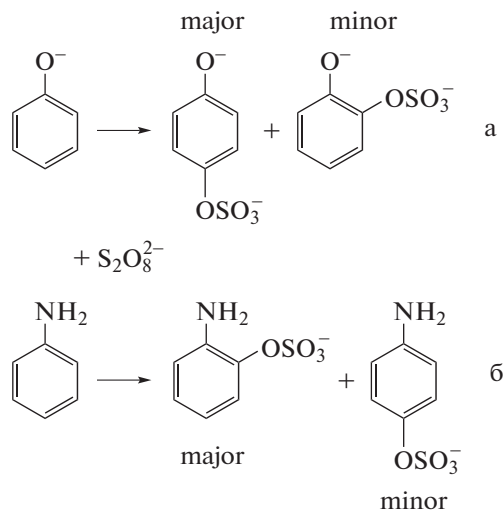


Рис. 1. Схема реакций Эльбса (а) и Бойленда-Симса (б).

ляющий собой смесь пероксида водорода и сульфата железа, а также смеси H_2O_2 и иона титана (III), H_2O_2 в смеси SbF_5-HF , смесь ионов железа (II), кислорода, аскорбиновой кислоты и этилентетрааминотетрауксусной кислоты (реактив Уденфренда), α -азогидропероксиды, O_2 и KOH в жидком аммиаке, а также различные перкислоты, например, перазотистая и трифтороперуксусная кислота [12–14]. Одним из реагентов, используемых для окисления ароматических фенолов и аминов, как уже было сказано, является пересульфат калия. Использование данного реагента для окисления ароматических фенолов носит название реакции Эльбса, ароматических аминов — реакции Бойленда–Симса [15]. Обе эти реакции представляют собой нуклеофильное замещение пероксида кислорода пероксидисульфат-ионом (рис. 1). При окислении по реакции Эльбса нуклеофил представляет собой фенолятный анион (или таутомер), а по реакции Бойленда–Симса — нейтральный ароматический амин. Продукты реакций представляют собой ароматические сульфаты, где сульфогруппа занимает *para*-положение относительно фенольной группы при окислении по реакции Эльбса и *ortho*-положение при окислении по реакции Бойленда–Симса. Эти соединения могут быть гидролизваны в кислоте до двухатомных фенолов или аминофенолов [15].

В работе [14] классическими титриметрическими методами (с использованием гидроксида бария при определении общей кислотности и ацетата кальция при определении карбоксильных групп) было изучено изменение содержания различных функциональных групп в гуминовых кислотах из леонардита, гидроксильированных по ре-

акции Эльбса, а затем восстановленных сульфитом натрия. Установлено увеличение общей кислотности и содержания карбоксильных групп в модифицированных гуминовых кислотах по сравнению с исходными. При этом наблюдали снижение содержания фенольных гидроксиллов [14].

Цель работы – сравнительное изучение поглощения тяжелых металлов (ТМ) природными гуминовыми кислотами и гуминовыми кислотами, окисленными персульфатом калия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика месторождения торфа. Для экстракции гумусовых веществ использовали низинный торф месторождения “Коммуна”, расположенного в Тульской обл., Суворовском р-не, в 0.5 км к северу от курорта “Краинка”, на противоположной от курорта стороне поймы р. Черепеть. Торфяное болото с указанным месторождением относится к классу типов пойменные и балочные болота, подклассу пойменные болота, группе эвтрофных болот, типу черноольховых (черноольхово-крапивный вариант) болот [16]. Торфяник низинного типа, питается подземными, поверхностно-сточными, а в период паводков – речными водами; имеет сток в р. Черепеть. Длина месторождения – 900 м, наибольшая ширина – 800 м, площадь – 38 га. Общая мощность торфяного слоя – от 1.5 до 5.0 м. Поверхность покрыта ольшаником с высотой деревьев до 10 метров и густым подлеском.

Залежь сложена пресноводным низинным тростниковым, древесно-тростниковым и тростниковым торфом. Степень разложения – 40–45%. Реакция среды в торфяной массе – слабокислая (рН 5.9), окислительно-восстановительный потенциал – положительный (126 мВ), что свидетельствует о преобладании в торфяной массе окислительных процессов. Для экспериментов использован торф из верхней части залежи, находящейся над водой. Он имеет традиционную для торфа рассыпчатую консистенцию и темно-коричневый цвет, что отличает его от торфяных грязей, располагающихся под водой и представляющих пластичную массу черного цвета.

Выделение гумусовых кислот из торфа. Согласно [17], измельченный торф несколько раз обрабатывали смесью бензол : этанол (1 : 1) в соотношении торф : экстрагент = 1 : 3. Для исчерпывающей дебитумизации обработку проводили до тех пор, пока экстрагируемый раствор не становился почти бесцветным. После экстракции торф высушивали при температуре 40–60°C в течение 8 ч до исчезновения запаха бензола. Затем торф залива-

ли раствором 0.1 М NaOH в соотношении 1 : 10, выдерживали на водяной бане при 90°C в течение 3 ч и оставляли на ночь. Щелочной раствор сливали и отфильтровывали. Экстракцию повторяли несколько раз.

Для выделения гумусовых кислот полученный щелочной экстракт подкисляли с помощью HCl до рН 1.0. Затем путем фильтрации отделяли раствор фульвокислот от осадка гуминовых кислот. Осадок гуминовых кислот промыли дистиллированной водой до рН ~ 6.0, отделяя жидкую фазу от осадка центрифугированием в течение 15 мин при 8 тыс. об./мин. Гуминовые кислоты были высушены над безводным CaCl₂ при 20°C до постоянной массы и перетерты в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния.

Окисление гуминовых кислот. Окисление ГК проводили по методу, предложенному для фенолов [18]. Навеску ГК (3 г) растворяли в 50 мл 10%-ного раствора NaOH и добавляли 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при интенсивном перемешивании в течение 1 ч добавляли 15 ммоль насыщенного раствора K₂S₂O₈. Температуру смеси поддерживали на уровне 20°C. Смесь оставляли на 12 ч, после чего центрифугированием проводили отделение твердой фазы от жидкой.

ЯМР спектроскопия ¹³C. Распределение углерода ГК по структурным фрагментам, определяли методом спектроскопии ЯМР ¹³C. Работы выполнены в Ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета на приборе “Avance 400 WB” со стандартным двухканальным датчиком с системой вращения под магическим углом. Ротор – 4 мм, оксид циркония. Частота вращения – 12 500 Гц. Для получения спектров гуминовых веществ (ГВ) были использованы 2 метода: 1 – метод прямого возбуждения (количество сканов – 5000, длительность возбуждающего импульса – 3.2 мкс, релаксационная задержка – 10 с), 2 – метод кросс-поляризации/вращения под магическим углом (CP/MAS) (количество сканов – 2500, длительность контакта – 500 мкс, релаксационная задержка – 3 с). Полученные спектры исходных торфяных ГВ (гуминовых кислот, гиматомелановых кислот, фульвокислот) представлены на рис. 3, 4.

Адсорбционный эксперимент. Для изучения поглощения катионов свинца, цинка, меди и никеля исходными и окисленными гуминовыми кислотами использовали растворы солей Pb(NO₃)₂, ZnCl₂, CuSO₄, NiSO₄ в среде, содержащей 20 мМ KNO₃ при рН 5.0. Поглощение указанных ТМ исходными гуминовыми кислотами было изучено

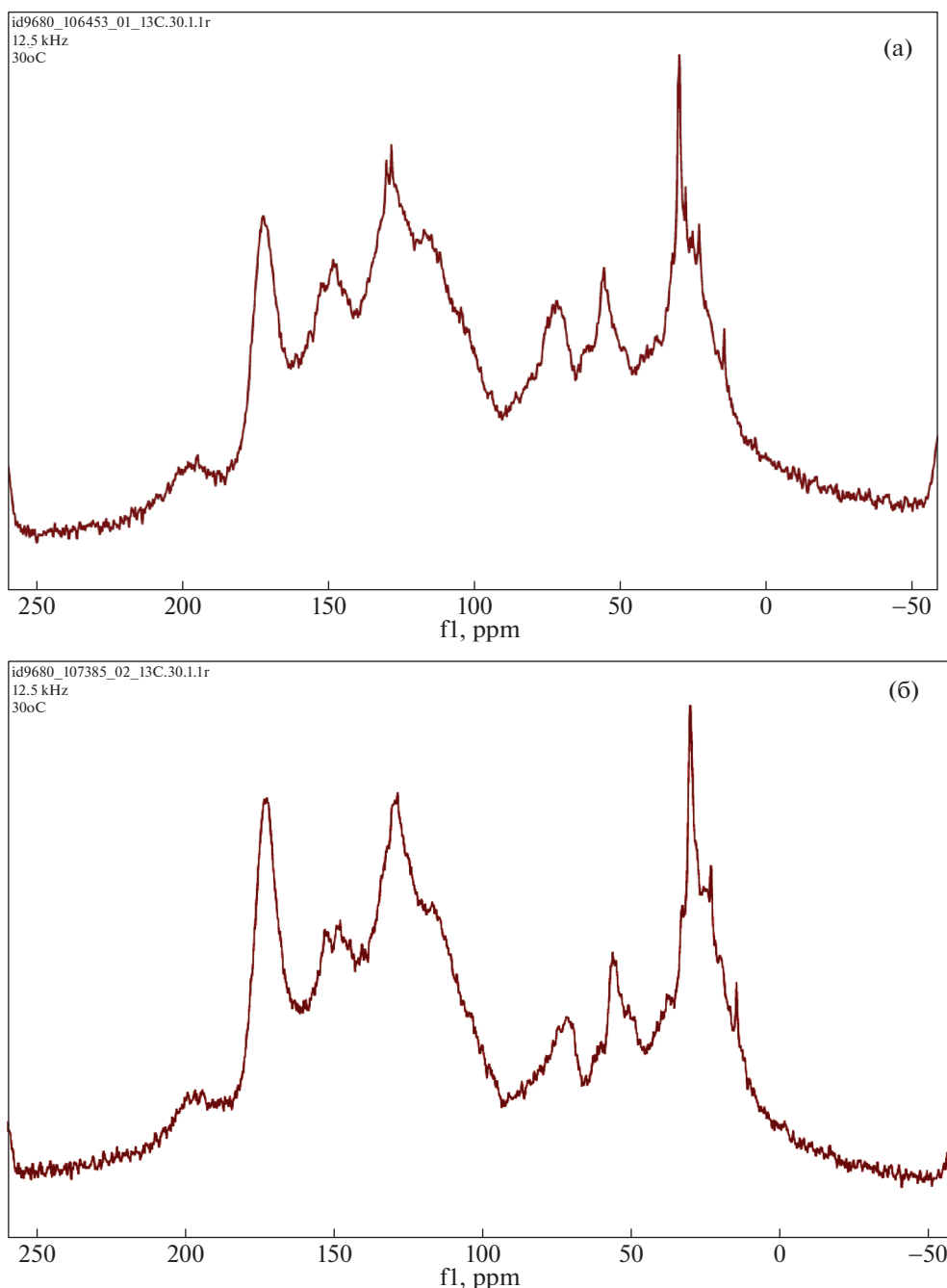


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C образцов исходной ГК (№ 1) (а) и окисленной ГК (№ 2) (б), полученные методом прямого возбуждения.

при их концентрациях в растворе 0,4, 0,8, 2,0 и 4,0 мМ/л при соотношении ГК : раствор, равном 1 : 125. Поглощение ТМ окисленными ГК изучали при максимальной концентрации металлов – 4,0 мМ/л. К навескам 0,2 г ГК приливали 25 мл соответствующих растворов и тщательно перемешивали магнитной мешалкой при температуре $\approx 20^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. По окончании эксперимента равновесный раствор отделяли от сорбента при

помощи шприцевого мембранного фильтра с размером пор $< 0,2$ мкм. Концентрации ТМ в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре "Perkin Elmer Optima 5300 DV". Количество адсорбированных металлов рассчитывали по разности между их концентрациями в исходном и равновесном растворах.

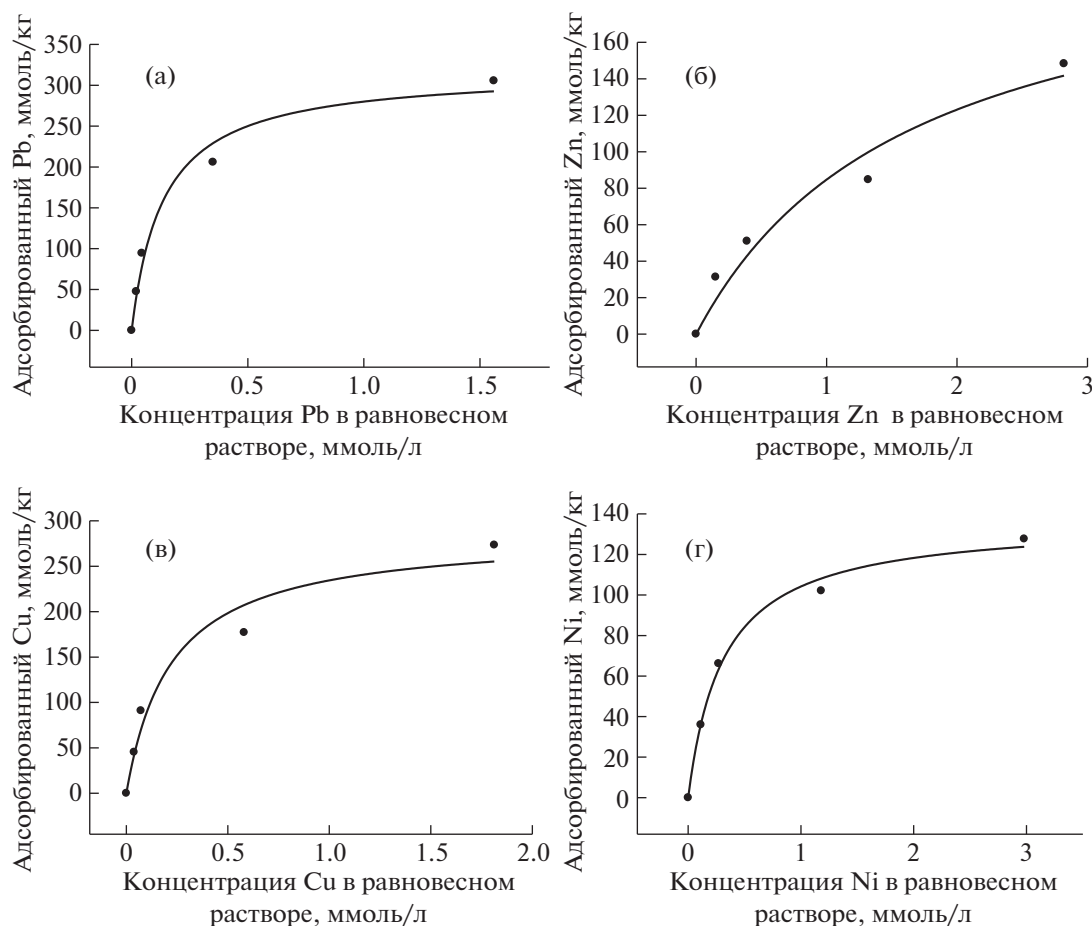


Рис. 3. Изотермы адсорбции Pb (а), Zn (б), Cu (в) и Ni (г) природными торфяными гуминовыми кислотами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модификации ГК, выявленные методом ^{13}C ЯМР спектроскопии. Для выявления структурных изменений в ГК после обработки персульфатом калия в щелочной среде исходный (№ 1) и модифицированный (№ 2) образцы ГК были проанализированы методом ^{13}C ЯМР спектроскопии. Общий вид спектров ЯМР ^{13}C образцов ГК представлен на рис. 2.

Анализ спектров поглощения атомов углерода в соответствующих диапазонах спектра ^{13}C ЯМР подтвердил наличие ароматических и алифатических фрагментов, а также различных функциональных групп, и соответствовал литературным данным о строении ГК [19]. Для определения структурных параметров, характеризующих фрагментный состав ГК, весь спектр был разделен на ряд диапазонов (в соответствии с характеристическими величинами химических сдвигов атомов углерода) и определена их относительная интегральная интенсивность (табл. 1).

Сравнительный анализ полученных количественных результатов спектров ЯМР ^{13}C позволил сделать ряд заключений о структурных особенностях исходной и модифицированной ГК (табл. 1, 2).

Показатель общей ароматичности образца исходной ГК (f_{ar}), который является одной из важнейших характеристик макромолекул ГК, составил 40.7%. Доля ароматических атомов в образце модифицированной ГК несколько понизилась до 38.4%.

Соотношение ароматической и алифатической частей в составе ГК немодифицированных и модифицированных образцов составляло 0.83 и 0.89 соответственно, т.е. содержание ароматических фрагментов ГК было меньше, чем алифатических, и этот показатель практически не менялся в ходе модификации.

Из спектров ЯМР ^{13}C были рассчитаны атомные отношения O : C, которые учитывают содержание в составе ГК карбонил-, фенолсодержащих фрагментов, кислородсодержащих углеводных фрагментов и метоксильных групп. Показано

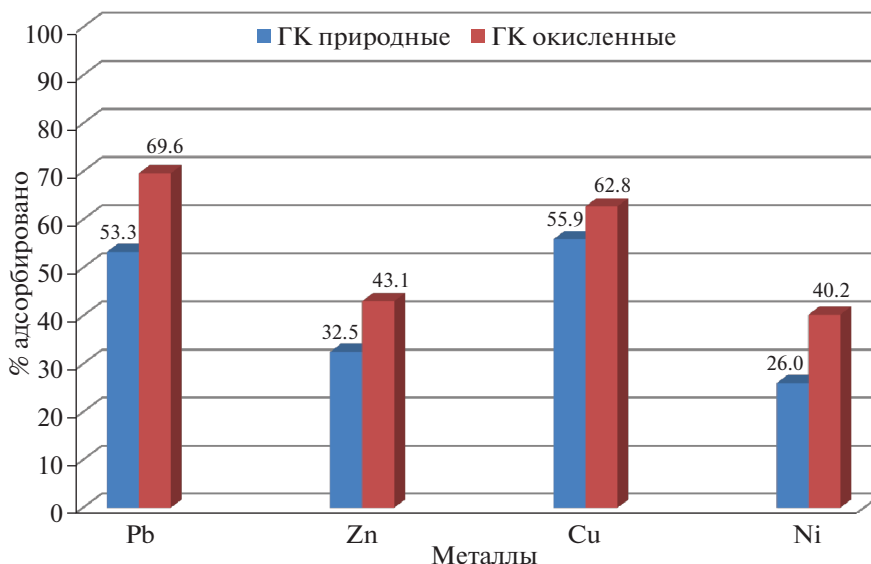


Рис. 4. Поглощение тяжелых металлов природными и окисленными ГК при pH 5.0 и концентрации элементов в растворе 4.0 мМ/л.

(табл. 2), что атомные отношения O : C для образцов № 1 и № 2 имели очень близкие величины. Одинаковой оказалась и степень окисленности ароматического ядра $O : C_{ar} = 0.32$. Степень окисленности алифатической компоненты для образца № 1 была выше, чем ароматической, и составляла 0.49. В образце № 2 этот показатель несколько снижился — до 0.41.

Многие свойства ГК определяются типом и количеством функциональных групп в их составе: 1 — содержание атомов углерода карбоксильных групп в исходном образце составляло 7.38%. Концентрация карбоксильных фрагментов в модифицированных ГК возросла до 9.39%; 2 — количество фенольных фрагментов $C_{онфен}$, которое определяли по разности интегральных интенсивностей в диапазонах $C_{ar}-O$ и CH_3O -фрагментов в спектрах ЯМР ^{13}C , в исходных ГК составило 10.6%, а в модифицированных образцах этот по-

казатель немного снизился до 10.0%; 3 — содержание атомов углерода кетонных и хиноидных групп в модифицированных ГК было значительно больше, чем в исходных ГК (4.7 и 0.2% соответственно); 4 — сигналы атомов углерода в области 160–168 м.д. могут быть отнесены к неорганическим карбонатам, не входящим в структуру ГК и соответствуют Na_2CO_3 ($\delta C = 168$ м.д) и $NaHCO_3$ ($\delta C \approx 162$ м.д); 5 — о наличии лигнинной составляющей в ГК торфа (как наиболее устойчивой к трансформации в условиях малого доступа кислорода и низкой биологической активности водоемов) можно судить по сигналам $\delta C \approx 93$ м.д ($C_{\alpha,\beta}-O-4$) и ≈ 56 м.д (CH_3O -группы); 6 — содержание $C_{alk}-O$ фрагментов в исходном образце достаточно высокое (19.8%), что также свидетельствовало о “незрелости” ГК используемого торфа. В модифицированном образце этот показатель снижился до 14.9%.

Таблица 1. Фрагментный состав природных и окисленных ГК

№ образца ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах (относительные интенсивности*, %)								
	$C=O$ (220–186)**	$C_{хин}$ (186–180)	$COOH$ $COOR$ (180–168)	CO_3^{2-} HCO_3^- (168–160)	$C_{ar}-O$ (160–140)	$C_{ar}-H,$ $C_{ar}-C$ (140–106)	$C_{alk}-O,$ $C_{\alpha\beta}-O-4$ (106–58)	CH_3O (58–54)	C_{alk} (54–0)
1	0.2	0.43	7.38	2.75	13.0	27.6	19.8	2.49	26.3
2	4.67	1.31	9.39	3.08	12.2	26.1	14.9	2.20	26.1

*Доли соответствующих атомов углерода от общего их количества, выраженные в % и рассчитанные из интегральных интенсивностей: $P_x = I_x / I_{общ}$.

**Химические сдвиги, δC , м.д.

Таблица 2. Показатели структурных особенностей природных и окисленных ГК

№ образца ГК	Показатели							
	f_{ar}^a	C_{ar}/C_{alk}^b	O/C^c	O/C_{ar}^d	O/C_{alk}^e	$C_{ОНФен}^f$	НН ^{жс} , %	НВ ^з , %
1	40.7	0.83	0.54	0.32	0.49	10.6	38.4	53.9
2	38.4	0.89	0.55	0.32	0.41	10.0	40.3	52.2

Примечание. a – показатель общей ароматичности, соответствующий доле ароматических атомов от общего углерода в составе ГК: $f_{ar} = (P_{CarO} + P_{CarH}, C)$; b – соотношение алифатической и ароматической частей в макромолекуле ГК: $C_{ar}/C_{alk} = f_{ar}/(C_{alk-O} + CH_3O + C_{alk})$; c – показатель, позволяющий оценить долю кислородсодержащих углеродных фрагментов в составе ГК: $O/C = (P_{C=O} + 2P_{COOH} + P_{Car-O} + 1.25P_{Calk-O} + 0.5P_{CH_3O})$; d – степень окисленности ароматического ядра: $O/C_{ar} = C_{ar-O}/f_{ar}$; e – степень окисленности алифатической компоненты ГК: $O/C_{alk} = (C_{alk-O} + CH_3O) : (C_{alk-O} + CH_3O + C_{alk})$; f – содержание атомов углерода, связанных с фенольными группами: $C_{ОНФен} = (C_{ar-O} - CH_3O)$; $жс$ – содержание гидрофильных компонентов: $НВ = (C=O + C_{хин} + COOH + C_{ОНФен} + C_{alk-O})$; $з$ – содержание гидрофобных компонентов: $НН = (C_{ar-H} + C_{ar-C} + C_{alk})$.

Кроме уже перечисленных соотношений наиболее важным с точки зрения свойств ГК представляется соотношение гидрофильных и гидрофобных компонентов в макроструктурах ГК. К гидрофильным компонентам относят кислородсодержащие фрагменты ($C=O$, $C_{хин}$, $COOH$, $C_{ОНФен}$) и C_{alk-O} фрагменты. Гидрофобную часть представляют С- и Н-замещенные ароматические (C_{ar-H} , C_{ar-C}) и алкильные C_{alk} -фрагменты ГК. Соотношение гидрофильных и гидрофобных частей ГК характеризует такие их свойства, как растворимость, реакционная способность и др. В обоих исследованных образцах гидрофобная компонента преобладала над гидрофильной частью молекулы ГК. В модифицированном образце содержание гидрофильных фрагментов было на 1.9% больше по сравнению с исходным.

В спектрах ЯМР ^{13}C исследованных образцов наблюдали ряд относительно узких сигналов, которые можно отнести к следующим фрагментам и функциональным группам, δC , м.д.: 30 – CH_2 -группы; 56 – OSN_3 , $C-NH_2$; 72 – моно-, ди- и полигидроксильные (углеводные) фрагменты, алифатические спирты; 105 – ацетальные или кетальные углеводные фрагменты полисахаридной цепи; 128 – С-замещенное ароматическое кольцо; 149 и 153 – О-замещенный ароматический фрагмент; 172 – $COOH$, $COOR$ и $CONH$.

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции катионов ТМ природными торфяными гуминовыми кислотами

Катионы	K_L , л/М	Q_{max} , мм/кг	R	R^2
Cu	4.51 ± 1.93	286.47 ± 32.67	0.982	0.853
Pb	7.35 ± 2.71	318.2 ± 22.88	0.992	0.984
Zn	0.60 ± 0.33	224.96 ± 58.50	0.981	0.962
Ni	3.20 ± 0.45	136.77 ± 5.36	0.997	0.994

Таким образом, наиболее существенными изменениями в структуре гуминовых кислот в результате их окисления персульфатом калия было возрастание количества карбоксильных групп, а также значительное увеличение содержания кетонных и хиноидных фрагментов.

Адсорбция тяжелых металлов исходными и окисленными гуминовыми кислотами. Адсорбция 4-х изученных тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu, Ni) на ГК торфа удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра:

$$q = K_L Q_{max} c / (1 + K_L c) = Q_{max} (1 - 1 / (1 + K_L c)),$$

где q – количество компонента, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции или коэффициент Ленгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; Q_{max} – максимальная адсорбция, или емкость монослоя Ленгмюра. Изотермы адсорбции ТМ показаны на рис. 3, параметры уравнения – в табл. 3.

Из представленных данных видно, что величины K_L уменьшались в ряду: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} \gg Zn^{2+}$, а величины Q_{max} в ряду: $Pb^{2+} \geq Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Следовательно, наибольшей прочностью связи обладали ионы Pb^{2+} и Cu^{2+} . Катионы Zn^{2+} удерживались природными ГК торфа значительно слабее, поэтому обладали большей подвижностью в свободном состоянии. Наибольшей поглотительной способностью природные ГК торфа также обладают по отношению к катионам Pb и Cu, наименьшей – по отношению к катионам Ni.

Известно, что при малых степенях заполнения адсорбента сорбция осуществляется преимуще-

ственно на адсорбционных местах, обладающих наибольшим сродством к сорбату. При этом надо иметь в виду, что для разных катионов ТМ эти места могут иметь разную природу, хотя конкуренция идет за все доступные адсорбционные позиции [20, 21]. По мере заполнения адсорбента катионами ТМ прочность связи между ними уменьшается за счет того, что незанятыми остаются адсорбционные позиции, наиболее слабо взаимодействующие с сорбатом. Кроме этого, адсорбированные катионы влияют друг на друга, препятствуя адсорбции катионов из раствора.

Наиболее прочно сорбируются катионы ТМ в плотной части двойного электрического слоя за счет донорно-акцепторных или координационных связей. При этом образуются внутрисферные поверхностные комплексные соединения. Это вид адсорбции называется специфической и обладает высокой избирательностью адсорбента к адсорбируемому катиону. Показано, что поглощенные катионы Cu^{2+} в таком случае образуют с ГК октаэдрические внутрисферные координационные комплексы хелатного типа, тогда как катионы Zn^{2+} более склонны к взаимодействию с такими компонентами почв, как силикаты, карбонаты и (гидро)оксидами Fe и Mn [22]. Возможно также образование тройных комплексов, в которых центральную позицию занимает ион меди, связанный с органическими и минеральными компонентами [23]. Возможно также образование малорастворимых солей ТМ с ГК. Однако эти процессы изучены слабо и в данной системе маловероятны.

Поглощение 4-х ТМ (Zn, Pb, Cu, Ni) при их концентрации в растворе 4.0 мМ/л (500 мг/кг сорбента) исходными и окисленными гуминовыми кислотами показано на рис. 4. Наш эксперимент наглядно показал, что окисление торфяных ГК персульфатом калия ведет к увеличению поглощения ими всех изученных металлов. Это увеличение для различных металлов было выражено в разной степени. Например, поглощение свинца увеличивалось на 16.3, никеля – на 14.2, цинка – на 10.6, меди – на 6.9%. Таким образом, окисление ГК черноольхового низинного торфа персульфатом калия приводило к росту поглощения ими ТМ, что возможно обусловлено ростом содержания в структуре ГК карбоксильных групп (с 7.38 до 9.39%) и кетонных и хиноидных групп (с 0.2 до 4.67%).

В работе [24] с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что катион Cu^{2+} связывается в ГК внутрисферно, с участием карбоксильных и аминогрупп [25]. Исследование методом ЭПР взаимодействия катио-

на меди с ГК указывало на то, что Cu^{2+} образует комплекс с кислородными лигандами, причем ОН-группы поверхности сорбента входят в координационную сферу гидратированных ионов Cu^{2+} .

Присутствие хинонных и семихинонных фрагментов в ГК определяло возможность реакций с участием ГК по свободнорадикальному механизму [26]. Свободные радикалы, обладая большим запасом энергии, являются одними из главных реакционных центров в молекулах гумусовых соединений [27]. Во многих источниках содержатся сведения об уменьшении числа свободных радикалов в гумусовых соединениях при их взаимодействии с катионом меди, железа, марганца и других ТМ [28].

ВЫВОДЫ

1. Гуминовые кислоты низинного торфа являются эффективными адсорбентами тяжелых металлов. Адсорбция изученных элементов удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. Величины максимальной адсорбции металлов уменьшались в ряду: свинец, медь, цинк, никель.
2. Окисление природных гуминовых кислот персульфатом калия приводило к возрастанию количества карбоксильных групп, а также значительному увеличению содержания кетонных и хиноидных фрагментов.
3. Окисленные гуминовые кислоты поглощали большее количество тяжелых металлов по сравнению с исходными природными веществами. Данный способ химической модификации гуминовых кислот может значительно увеличить эффективность их использования для ремедиации сред, загрязненных тяжелыми металлами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P.* Humic substances in soil, sediment and water. N.Y.: Wiley, 1985. 692 p.
2. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
3. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
4. *Liao W., Christman R., Johnson J.D., Millington D.S.* Structural characterization of aquatic humic materials // *Environ. Sci. Technol.* 1982. V. 16. № 7. P. 403–410.
5. *Stevenson F.J.* Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y.: Wiley Interscience, 1982. 512 p.
6. *Gjessing E.T.* Physical and chemical characteristics of aquatic humus. Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1976. 120 p.
7. *Schnitzer M., Ortiz de Serna M.L.* The chemical degradation of a humic acid // *Canad. J. Chem.* 1973. V. 51. P. 1554–1566.

8. *Meneghel R., Petit-Sarlotte C., Bloch J.* Sur la caracterisation et l'isolement des produits de degradation d'un acide humique apres oxydation peracetique // *Bul. Société Chimique de France*. 1972. V. 7. P. 2997–3001.
9. *Martín F., Sáiz-Jiménez C., González-Vila F.J.* The persulfate oxidation of a soil humic acid // *Soil Sci*. 1982. V. 132. № 3. P. 200–203.
10. *Sharp J.H.* Total organic carbon in seawater. Comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion // *Marine Chem*. 1973. V. 1. № 3. P. 211–229.
11. *Жиряков В.Г.* Органическая химия. М.: Химия, 1978. 408 с.
12. *Schnitzer M., Skinner S.* The peracetic acid oxidation of humic substances // *Soil Sci*. 1974. V. 118. № 5. P. 322–331.
13. *Martin F., Gonzalez-Vila F.J.* Persulfate oxidation of humic acids extracted from three different soils // *Soil Biol. Biochem*. 1984. V. 16. № 3. P. 207–210.
14. *Perminova I.V., Kovalenko A.N., Schmitt-Kopplin Ph., Hatfield K., Hertkorn N., Belyaeva E.Y., Petrosyan V.S.* Design of quinonoid-enriched humic materials with enhanced redox properties // *Environ. Sci. Technol*. 2005. V. 39. № 21. P. 8518–8524.
15. *Behrman E.J.* The Elbs and Boyland–Sims peroxydisulfate oxidations // *Beilstein J. Org. Chem*. 2006. V. 2. № 46:22.
16. *Волкова Е.М.* Болота Среднерусской возвышенности: генезис, структурно-функциональные особенности и природоохранное значение: Дис. ... д-ра биол. наук. СПб., 2018. 200 с.
17. *Lowe L.E.* Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river delta, British Columbia // *Sci. Total. Environ*. 1992. V. 113. P. 133–145.
18. *Sethna S.M.* The Elbs persulfate oxidation // *Chem. Rev*. 1951. V. 49. № 1. P. 91–101.
19. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 407 с.
20. *Пинский Д.Л.* Ионнообменные процессы в почвах. Пушкино, 1997. 167 с.
21. *Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С., Антоненко Е.М., Сушкова С.Н.* Влияние гранулометрического состава на поглощение меди, свинца и цинка черноземными почвами Ростовской области // *Почвоведение*. 2011. № 11. С. 1304–1311.
22. *Минкина Т.М., Солдатов А.В., Невидомская Д.Г., Мотузова Г.В., Подковырина Ю.С., Манджиева С.С.* Новые подходы в изучении соединений тяжелых металлов в почвах с применением рентгеноспектрального анализа и экстракционного фракционирования // *Геохимия*. 2016. № 2. С. 212–219.
23. *Pinskii D.L., Minkina T.M., Bauer T.V., Nevidomskaya D.G., Mandzhieva S. S., Burachevskaya M.V.* Copper adsorption by chernozem soils and parent rocks in Southern Russia // *Geochem. Inter*. 2018. V. 56. № 3. P. 266–275.
24. *Lakatos B., Tibai T., Meisel J.* EPR spectra of humic acids and their metal complexes // *Geoderma*. 1977. V. 19. № 4. P. 319–338.
25. *McBride M.B.* Cu²⁺ adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides // *Clays and Clay Minerals*. 1982. V. 30. № 1. P. 21–28.
26. *Сорокина Т.А.* Получение и применение биологически доступных соединений железа, стабилизированных гуминовыми веществами: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2014. 163 с.
27. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 217 с.
28. *Бабанин В.Ф., Ермилов С.С., Морозов В.В., Орлов Д.С., Фальков И.Г.* Исследование взаимодействия гуминовой кислоты с катионами металлов методами электронного парамагнитного резонанса и магнитных измерений // *Почвоведение*. 1983. № 7. С. 115–120.

Adsorption Capacity of Natural and Oxidized Humic Acids from Lowland Peat in Relation to Heavy Metals

L. V. Perelomov^{a, #}, D. L. Pinsky^b, I. V. Perelomova^c, and Y. M. Atroschenko^a

^a Tula Lev Tolstoy State Pedagogical University
prosp. Lenina 125, Tula 300026, Russia

^b Institute of Physico-Chemical and Biological Problems of Soil Science, RAS
ul. Institutskaya 2, Moscow region, Pushchino 142290, Russia

^c Tula State University, prosp. Lenina 92, Tula 300026, Russia

[#]E-mail: perelomov@rambler.ru

The absorption of Pb, Zn, Cu, and Ni by natural and oxidized by potassium persulfate humic acids isolated from peat has been studied. The adsorption of the studied heavy metals is satisfactorily described by the Langmuir equation with maximum adsorption values of 318, 287, 225 and 137 mmol/kg for lead, copper, zinc and nickel, respectively. Oxidation of natural humic acids with potassium persulfate leads to an increase in the number of carboxyl groups, as well as an increase in the content of ketone and quinoid fragments in their composition. Oxidized humic acids absorb a higher amount of heavy metals compared to the natural organic substances.

Key words: humic acids, phenols, heavy metals, persulfate oxidation, adsorption.