

УДК 631.472.56:631.41

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФОВ ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.Д. Дмитриева, М.М. Леонтьева, К.В. Осина

Тульский государственный университет, г. Тула
Кафедра химии

Гель-эксклюзионной хроматографией доказана полидисперсность гуминовых веществ. Независимо от их происхождения получены четыре фракции, отличающиеся по своим молекулярным массам и относительному содержанию. Низкомолекулярные фракции гуминовых веществ соединяются друг с другом посредством межмолекулярных взаимодействий и водородных связей в глобулярные гибко-линейные или эллипсоидные структуры, которые объединяются между собой, образуя «молекулярный ансамбль» макромолекул, что подтверждено атомно-силовой микроскопией. Установлена супрамолекулярная структура молекул гуминовых веществ торфов, сорбированных на гидрофильной слюде и определены размеры одиночных глобулярных молекул гуминовых веществ. Потенциометрическим титрованием определены значения констант диссоциации кислых групп (-COOH и -OH) в составе гуминовых веществ. Определена зависимость между долей гуминовых веществ в растворе при различных значениях pH среды. Доказано, что растворимость гуминовых веществ связана с химическим составом исходного биоматериала, из которого образованы анализируемые гуминовые вещества.

Ключевые слова: гуминовые вещества, торф, функциональный состав
DOI 10.26456/vtchem2019.1.17

Преобразование высшей растительности и мхов в торфа представляет собой процесс, приводящий к образованию лигнита, угля и антрацита. Во время образования торфяных пород происходит гумификация органических веществ. Следующим шагом диагенеза является обезвоживание и уплотнение осадочных отложений. Образование гуминовых веществ из растительных и животных остатков происходит стохастически, что регулируется кинетическими и термодинамическими ограничениями, таким образом, сохраняются только устойчивые структуры, не подверженные дальнейшей микробной и химической деградации [1]. Стохастический характер процесса гумификации обуславливает высокую структурную гетерогенность и полидисперсность гуминовых веществ [2]. Поэтому разнообразие растительного и животного материала, а также условия окружающей среды обуславливают степень неравномерности

образования торфяного органического продукта, приводящего к процессу гумификации [3].

Торфа содержат относительно нестабильные вещества, реакционная способность которых обуславливает их практическую значимость. Физико-химические и химические свойства торфов, удельная поверхностная активность, сорбция и ионный обмен, определяющие его защитные функции в окружающей среде, в значительной степени зависят от состава и молекулярной структуры основных составляющих - гуминовых веществ [4].

Гуминовые вещества (ГВ) являются основным компонентом торфяного органического вещества, химическая структура и концентрация которых зависят от условий и продолжительности разложение растений, совместное появление других органических и минеральных веществ, окислительно-восстановительного потенциала и рН окружающей среды [5, 6]. Они включают в себя ароматические системы, свободные и связанные фенольные группы, кислородные мостики, карбоксильные группы в качестве заместителей на ароматических кольцах, пептидные цепи и углеводы. Ядро состоит из ароматических колец фенольного типа или гетероциклических соединений, содержащих азот (индол, пиримидин, пурин и т. д.) Циклические макрокомплексы включают бензольные кольца, алифатические цепи и функциональные группы, такие как карбокси, гидроксиды, амин, метокси, карбонил, сложные и простые эфиры, амидные группы и т.д. [7]. Свойства и поведение этих элементов, а также их соединения определяют природу гуминовых веществ в целом. Таким образом, гуминовые вещества представляет собой сложные органические системы, образующиеся при биогеохимической деградации растительных и животных остатков. Амфифильная природа ГВ позволяет им взаимодействовать с разнообразием неорганических и органических соединений посредством химического связывания с менее полярными органическими веществами через неспецифические физические взаимодействия. Поэтому исследования молекулярной структуры гуминовых веществ и разработка аналитических методов, описывающих их физико-химические свойства, имеют большое значение. Детальный анализ ГВ позволит установить свойства данного типа природного объекта и его возможное применение в различных отраслях промышленности.

В связи с этим целью данной работы является обобщение ранее полученных данных физико-химических свойств гуминовых веществ торфов различного генезиса и установление количественной взаимосвязи между свойствами гуминовых веществ и видом торфа, из которого они были выделены.

В работе использовали гуминовые вещества, выделенные щелочной экстракцией [4] из торфов Тульской области различного происхождения: тростникового низинного (ТНТ), черноольхового низинного (ЧНТ), сфагнового верхового (СВТ) и сфагнового переходного (СПТ) [4, 8].

Рабочие растворы гуминовых веществ готовили растворением точных навесок препаратов в 0,1 М NaOH с последующим разбавлением раствора фоновым электролитом (0,1 М NaNO₃).

Фракционирование гуминовых веществ проводили методом эксклюзионной гель-проникающей хроматографией на сефадексе G-75, элюирующий агент – раствор 7 М мочевины [4]. Свободный объем колонки определяли по голубому декстрану, скорость элюирования – 0,5 см³/мин. Выход декстрана из колонки контролировали спектрофотометрически [4].

Спектры поглощения гуминовых веществ в ультрафиолетовой и видимой области спектра исследовали на спектрофотометре СФ-104 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм [9]; ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье-спектрометром ФМС 1201 с разрешением 4 см⁻¹ [10].

Кислотно-основные свойства гуминовых веществ – значения констант диссоциации (рК₁ и рК₂) и количество основных кислых групп (карбокислых и кислотных), определяли потенциометрическим титрованием на потенциометре Анион-4100 [11]. Полученные кривые титрования аппроксимировали функцией Грана и уравнением Гендерсона – Хассельбаха [12, 13]. Устанавливали зависимость между долей ГВ в растворе при начальной концентрации ГВ 250 мг/л в интервале рН от 3 до 10 [11].

Образцы для АСМ-анализа получали путем осаждения 200 мкл суспензии ГВ на свежееотслоенные пластинки слюды, которые после этого помещались на 3 минуты в муфельную печь, нагретую до 360°C. Частицы, слабо связанные с поверхностью слюды, сдувались струей азота [14].

Образцы гуминовых веществ, сорбированных на гидрофильной слюде, исследовали с помощью атомно-силового зондового микроскопа SolverPRO в полуконтактном режиме. Характеристики микроскопа: форма кантилевера – прямоугольная; рабочая частота 0.2–2 Гц; минимальный размер сканируемой поверхности 500x500x3 нм; минимальный шаг сканирования 0,006 нм; размер кантилевера 1.6x3.6 мм; толщина кантилевера 0.4 мм; размер острия (иглы) 10–20 мкм. Обработку изображений проводили с помощью программы Nova 1.0.26 RC1 Build 914.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовые вещества выделяли из торфов различного генезиса Тульской области. Торфа отличаются условиями образования, ботаническим и химическим составом растений-торфообразователей, степенью разложения исходного биоматериала [9, 4]. Тростниковый низинный торф характеризуется максимальным содержанием гуминовых веществ $11,1 \pm 0,2\%$ (таблица 1).

Т а б л и ц а 1 .

Содержание гуминовых веществ в торфах

Образец	Выход*, %
Гуминовые вещества тростникового низинного торфа	$11,1 \pm 0,2$
Гуминовые вещества черноольхового низинного торфа	$7,8 \pm 0,2$
Гуминовые вещества сфагнового верхового торфа	$9,4 \pm 0,2$
Гуминовые вещества сфагнового переходного торфа	$7,4 \pm 0,2$

*выход гуминовых веществ рассчитан на абсолютно сухую массу навески торфа

Выход гуминовых веществ из черноольхового низинного торфа, имеющего сходный генезис с тростниковым низинным торфом, на 37% меньше и составляет $7,8 \pm 0,2\%$, что связано с временным фактором накопления гуминовых веществ в торфяных отложениях – содержание ГВ выше, чем больше степень разложения торфа [4]. Содержание гуминовых веществ в сфагновом верховом торфе на 2% больше, чем в сфагновом переходном. Незначительная разница в количестве ГВ объясняется ботаническим составом анализируемых торфов основу, которого составляет сфагновый мох. На основании выходов гуминовых веществ анализируемые торфа можно расположить в следующий ряд по содержанию в них гуминовых веществ: ТНТ>СВТ>ЧНТ>СПТ [4].

Молекулярно-массовый состав. Гуминовые вещества образуются в результате процессов поликонденсации и полимеризации соединений, образовавшихся после разложения растительных остатков под действием микроорганизмов. Низкомолекулярные цепи мономеров гуминовых веществ соединяются друг с другом посредством межмолекулярных взаимодействий и водородных связей в глобулярные гибко-линейные или эллипсоидные структуры, которые объединяются между собой, образуя «молекулярный ансамбль» макромолекул [15].

Полидисперсный состав гуминовых веществ торфов доказан методом гель-проникающей хроматографией. Анализируемые ГВ независимо от происхождения состоят из 4 фракций [4], различающихся по молекулярной массе и относительному содержанию, которое

рассчитывали по площадям пиков с помощью системы Mathcad 15. (таблица 2) [4].

Таблица 2.
Молекулярно-массовый состав гуминовых веществ торфов

Гуминовые вещества	Кол-во фракции	Молекулярные массы, кДа	Относительное содержание, %
ГВ ТНТ	I - IV	42 - 0,4	44 - 8
ГВ ЧНТ	I - IV	56 - 3	33 - 17
ГВ СВТ	I - IV	42 - 0,1	48 - 8
ГВ СПТ	I - IV	23 - 2	27 - 22

Значения молекулярных масс фракций ГВ ЧНТ являются доминирующими и на 25% выше, чем фракций ГВ ТНТ. Высокая степень разложения тростникового торфа приводит к полному окислению основной его составляющей – лигнина с последующим его переходом в гумин. Относительное содержание гуминовых веществ, формирующих фракцию № I ГВ ТНТ, составляет 44%, что на 8% больше, чем для ГВ ЧНТ (33%). Последующие значения относительного содержания ГВ во фракциях ГВ ТНТ постепенно уменьшаются до 8%. Для гуминовых веществ сфагновых торфов значения молекулярных масс фракций № I максимально для ГВ СПТ и составляет 42 кДа, при относительном содержании 48%. Значение молекулярной массы ГВ СПТ меньше на 45% и составляет 23 кДа с относительным содержанием 27% [4].

Фракционирование гуминовых веществ методом гель-проникающей хроматографии приводят к разделению «молекулярных ансамблей» ГВ на разные по молекулярной массе и относительному содержанию фракции, что является доказательством сложной, стохастической структуры макромолекул гуминовых веществ. Полученные фракции ГВ обеспечивают формирование супрамолекулярных агрегатов ГВ из разного количество индивидуальных компонентов макромолекул за счет невалентных взаимодействий между ними.

Электронные спектры гуминовых веществ были получены в ультрафиолетовой области (220–400 нм) и видимой области (400–750 нм) [16] и имеют характерный для гуминовых веществ вид с монотонным убыванием интенсивности поглощения по мере увеличения длины волны [16, 17]. Коэффициент цветности (E_{450}/E_{650}) - важная спектроскопическая характеристика ГВ, характеризующей крутизну падения спектра и характер окраски гуминовых веществ и зависящая от размера частиц и молекулярной массы гуминовых

веществ. Коэффициент цветности характеризует отношение алифатических фрагментов к ароматическим. Чем меньше соотношение E_{450}/E_{650} , тем выше степень ароматичности (таблица 3) [16].

Таблица 3.

Коэффициенты цветности гуминовых веществ				
Гуминовые вещества	ГВ ЧНТ	ГВ СВТ	ГВ ТНТ	ГВ СПТ
E_{450}/E_{650}	6,87	0,85	2,36	5,31

Низкие значения E_{450}/E_{650} имеют гуминовые вещества верхового и тростникового торфов с высокой степенью ароматичности. Для ГВ СПТ наблюдается повышенное значение E_{450}/E_{650} , свидетельствующее о низкой трансформации исходного биоматериала, наличии в составе ГВ СПТ низкомолекулярных фракций и алифатических фрагментов [18, 19].

ИК – спектры гуминовых веществ были сняты в одинаковых условиях в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Они обладают достаточной информативностью и подтверждают известное сходство ГВ различного происхождения, что свидетельствует об аналогии их строения (рисунок 1).

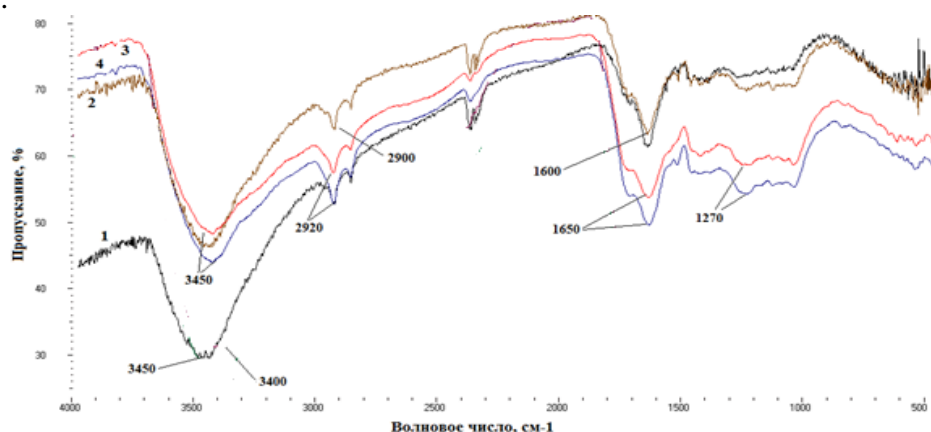


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых веществ: 1 – ГВ (СВТ); 2 – ГВ (ТНТ); 3 – ГВ (ЧНТ); 4 – ГВ (СПТ)

В ИК-спектрах всех ГВ наблюдаются максимумы в области $1600 - 1650 \text{ см}^{-1}$, обусловленные плоскостными колебаниями $C=C$ сопряженных связей в ароматическом скелете. Смещение их в коротковолновую область предполагает наличие многоядерных структур. Полосы поглощения с максимумами при 2900 и 2920 см^{-1} наблюдаются в спектрах всех исследуемых гуминовых веществ. Они обусловлены валентными колебаниями связей $C-H$ в алифатических –

СН₃ и –СН₂ группах. Наличие широкой полосы в области 3000 – 3400 см⁻¹ соответствует свободной гидроксильной группе –ОН.

Функциональные группы, отвечающие за кислотно-основные свойства ГВ, распределены по всей длине молекул и могут быть связаны как с ароматическими соединениями, так и с алифатическими фрагментами. Наиболее значимыми из функциональных групп являются кислородсодержащие группы в составе ГВ (таблица 4) [20]. Данные группы отвечают за связывание ГВ с микроэлементами, обеспечивая их биодоступность к растениям, с тяжелыми металлами, связывая их в нетоксичные комплексы, уменьшая их миграцию в окружающей среде, а также отвечают за конформационные особенности поведения гуминовых веществ в почве. Количество кислородсодержащих групп в ГВ определяли потенциометрическим титрованием [21], однако из-за отсутствия четко выраженных перегибов на кривых титрования гуминовых веществ, аппроксимация полученных данных затруднена и требуется дополнительная обработка. В связи с этим, полученные кривые титрования аппроксимировали, используя функцию Грана и уравнение Гендерсона-Хассельбаха [12, 21].

Таблица 4.

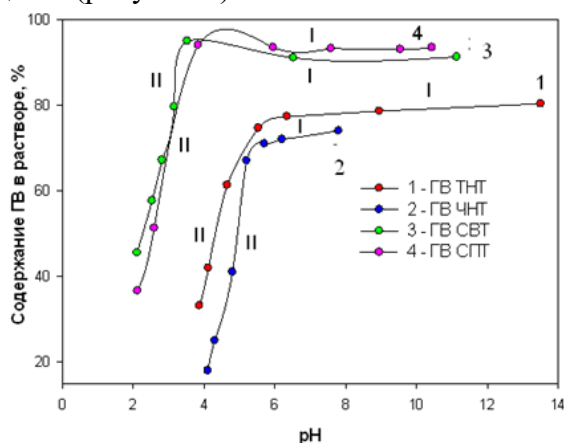
Содержание основных кислых групп в составе гуминовых веществ и их силовые показатели

Система	pK ₁	pK ₂	Кол-во –COOH групп, ммоль/г	Кол-во –ОН групп, ммоль/г
ГВ (ЧНТ)	6,2 ± 0,2	7,5 ± 0,1	2,5 ± 0,2	8,2 ± 0,3
ГВ (СПТ)	6,4 ± 0,2	7,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	7,4 ± 0,2
ГВ (СВТ)	4,4 ± 0,2	9,7 ± 0,1	4,7 ± 0,2	6,5 ± 0,2
ГВ (ТНТ)	3,6 ± 0,1	9,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1	5,2 ± 0,3

Величины констант диссоциации функциональных групп ГВ составляют: pK₁ 3,62–6,4; pK₂ 7,5–9,7. По аналогии с белками считают, что при рН < 7 преимущественно диссоциируют карбоксильные группы различной степени кислотности, рН > 9 - фенольные, а в промежуточной области рН 7-8 частично титруются те и другие, а также азотсодержащие группы [12]. Поэтому можно предположить, что константа диссоциации pK₁ (область рН 3,5–7,0) относится к титрованию карбоксильных групп; pK₂ (рН 7,0–9,8) - фенольных групп. Общее количество основных функциональных групп, которые находили как разность в объемах титранта умноженная на его нормальность,

соизмеримо для всех ГВ, и составляет 2,0–4,7 ммоль/г по результатам ацидиметрического титрования гуминовых веществ и 5,2–8,2 ммоль/г при алкалиметрическом титровании.

Установление зависимости растворимости гуминовых веществ от рН среды. Устанавливали зависимость между долей гуминовых веществ в растворе при начальной концентрации ГВ 250 мг/л и рН среды в диапазоне от 3 до 10 (рисунок 2).



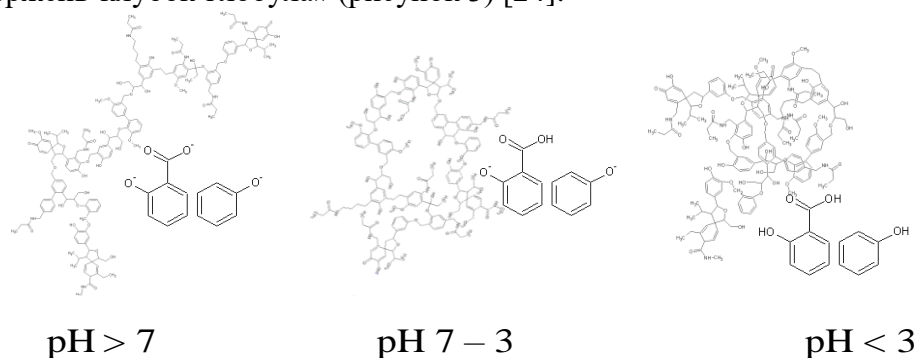
Р и с . 2. Зависимость растворимости гуминовых веществ торфов от рН среды

Зависимости растворимости ГВ ТНТ и ГВ ЧНТ (рисунок 2, кривые 1, 2) от рН среды выявили, что при понижении рН до 5 (участки I) происходит плавное уменьшение растворимости ГВ. Дальнейшее понижение рН до 4,5 резко снижает растворимость ГВ ТНТ и ГВ ЧНТ. При рН ниже 4,5 (участки II) в растворе остается лишь остаточное количество гуминовых веществ. Однако, несмотря на сходные зависимости растворимости ГВ при понижении рН раствора, доля ГВ ТНТ в слабокислой области (рН $4,5 \pm 0,5$) превышает долю ГВ ЧНТ на 15%, что связано с обогащенностью гуминовых веществ тростникового низинного торфа –СООН группами. Повышение концентраций ионов водорода вызывает протонирование карбоксильных групп ГВ обоих видов торфа, приводящее к осаждению макромолекул ГВ при рН $4,0 \pm 0,5$.

Растворимость гуминовых веществ, выделенных из сфагновых торфов, при изменении рН от 11 до 2 имеет сходный вид (рисунок 4, кривые 3, 4) При изменении рН 12-3 (участки I) растворимость ГВ не изменяется, происходят только их конформационные изменения. При рН 3 растворимость гуминовых веществ сфагновых торфов резко снижается, содержание ГВ в растворе 80%. Минимальное количество ГВ СПТ и ГВ СВТ 35-45 % при рН=2. При достижении рН 2 в растворе осаждаются устойчивые макромолекулы гуминовых веществ и происходит переход ГВ в нерастворимую форму (рН 2-3) [23, 24].

Химический состав растений-торфообразователей отвечает за сложное строение исходного биоматериала, из которого образуются гуминовые вещества [15]. Растворимость ГВ ЧНТ и ГВ ТНТ, содержащих основной негидролизующий компонент – лигнин [4, 8], обратно пропорциональна их молекулярным массам. При этом, количество ГВ в растворе, выделенных из сфагновых торфов (ГВ СВТ и ГВ СПТ), обладающих меньшей степенью разложения за счет большего содержания водорастворимых и легкогидролизуемых веществ [4], прямо пропорционально их молекулярно-массовому составу и на порядок выше, чем у ГВ группы низинных торфов, что объясняет кривые распределения общего содержания ГВ в растворимой форме от величины рН.

Таким образом, для всех анализируемых гуминовых веществ изменение рН раствора от $13,0 \pm 0,5$ до $2,0 \pm 0,5$ приводит к постепенным пространственным и конформационным переходам ГВ «вытянутый стержень-клубок-глобула» (рисунок 3) [24].



Р и с . 3 . Конформационные и пространственные изменения гуминовых веществ в зависимости от рН среды

В природных объектах гуминовые вещества при различных значениях рН среды способны находиться одновременно в виде макромолекулярных полимеров и супрамолекулярно организованных мономеров, при этом макромолекулярные полимеры ГВ способны объединяться в агрегаты сферической или эллипсоидной формы за счет донорно-акцепторных связей между ароматическими π -системами органических соединений и сорбционными центрами на поверхности минералов почв, в то время как между мономерами супрамолекул ГВ возможно образование ковалентных связей.

Структурные особенности молекул гуминовых веществ торфов, сорбированных на гидрофильной слюде, доказывали методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме в водной среде (рисунок 4).

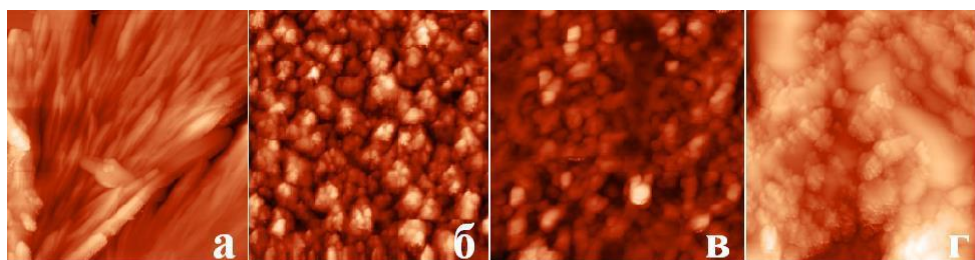


Рис. 4. Изображения рельефа поверхностей (скан 5x5 мкм) гуминовых веществ торфов на гидрофобной слюде: а – черноольхового низинного торфа, б – сфагнового переходного торфа, в – тростникового низинного торфа, г – сфагнового верхового торфа

Молекулы ГВ ЧНТ (рисунок 4 а), удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, образуют плотную, ровную поверхность без включений. Молекулы ГВ СПТ и ТНТ в отличие от ГВ ЧНТ, не образуют единой структуры, а объединяются в агломераты диаметром 500–700 нм и длиной 200–400 нм с неоднородной поверхностью (рисунок 4 б, в). Они представляют собой дисковые структуры диаметром 230–330 нм и длиной 19–25 нм. Отдельные молекулы ГВ ТНТ способны объединяться в агломераты диаметром 300–500 нм и длиной 100–300 нм. Поверхность агломератов неоднородна. Молекулы ГВ СВТ (рисунок 4 г) – это дисковые структуры диаметром 160–220 нм и длиной 10–12 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гель-проникающей хроматографии доказана молекулярно-массовая неоднородность гуминовых веществ торфов различного генезиса. Установлено, что анализируемые ГВ имеют полимодальное распределение и состоят из четырех фракций с определенным значением молекулярных масс и относительным содержанием. При использовании 7 М раствора мочевины при фракционировании происходит разрыв водородных связей и разрушается «макромолекулярный ансамбль» гуминовых веществ. Формирование супрамолекулярных ассоциаций ГВ, состоящих из разного количества индивидуальных мономеров сравнительно низкой молекулярной массы происходит за счет невалентных взаимодействий (ароматические π - π и гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и водородные связи).

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации основных кислых групп гуминовых веществ торфов различного генезиса. При высоких значениях рН молекулы ГВ линейны за счет сил электростатического отталкивания между ионизированными группами. В кислой среде гуминовые вещества

представляют собой глобулы, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями, в результате этого часть фенольных групп может блокироваться за счет водородных связей во внутреннем объеме анализируемых ГВ и становится нереакционноспособной.

Установлена зависимость между долей гуминовых веществ в растворе при различных значениях pH среды. Доказано, что растворимость ГВ связана с химическим составом исходного биоматериала, из которого образованы анализируемые гуминовые вещества. Количество в растворе ГВ ЧНТ и ГВ ТНТ, содержащих лигнин, являющийся негидролизуемым остатком, обратно пропорционально значениям их молекулярных масс и составляет от 17 до 70 %. Количество в растворе ГВ СПТ и ГВ СВТ, содержащих легкогидролизуемые вещества, прямо пропорционально их молекулярно-массовому составу (от 35 до 90%) и на порядок выше, чем у ГВ группы низинных торфов.

Методом атомно-силовой микроскопии определена структура поверхности гуминовых веществ торфов различного генезиса. Показано, что супрамолекулярные агрегаты ГВ способны формироваться самопроизвольной сборкой из геометрически и химически подобных фрагментов в упорядоченную фазу, имеющую более или менее четкую микроскопическую организацию и макроскопические характеристики.

Список литературы

1. Rashid M.A. // Springer-Verlag. 1985. V. 5. P. 243.
2. Laig W. // Soil Components. 1975. V.1. P. 211.
3. Rice J., MacCarthy P. // Org. Geochem. 1991. V. 5. No. 17. 635 p.
4. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М. Сюдюкова К.В. // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 187–194.
5. Rashid M. // Springer-Verlag. 1985. V.5. P. 243.
6. Murphy E. M., Zachara J. M., Smith S.C. // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 1507-1516.
7. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L. // Sci. TotalEnvironment. 1992. V. 117/118. P. 413-423.
8. Бойкова О.И., Волкова Е.М. // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2013. №3. С. 253–264.
9. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerin W.F. // Environ. Sci. Technol. 1986. V. 20. P. 1162.
10. Савченко И.А., Корнеева И.Н., Лукша Е.А. // Омский научный вестник. Серия «Ресурсы земли. Человек». 2012. № 2 (114). С. 56–60.
11. Perminova I.V. // Soil Science. 1999, V. 164(11). P. 834–840.

12. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв : дисс. ... канд. биол. наук М., 2000. 133 с.
13. Ненахов Д.В., Котов В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 9. С. 301-307.
14. Colombo C., Palumbo G., Angelico R., Cho H.G., Francioso O., Ertani A., Nardi S. // *Chemosphere*. 2015. V. 138. P. 821–828.
15. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. // *Почвоведение* 2013. №4, С. 393–407
16. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сяндюкова К.В. // Ежемесячный научный журнал Международного научного института "EDUCATIO" ISSN 34567-1769. 2014. № 4 (2), С. 152–154.
17. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. // *Оптика атмосферы и океана*. 2012. № 9. С. 833–839.
18. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сяндюкова К.В., Акатова Е.В. // *Известия ТулГУ. Естественные науки. Вып. 3. Тула: Изд-во ТулГУ*, 2015. С. 243–248.
19. Сартаков М.П., Чумак В.А. // *Вестник Красноярского государственного аграрного ун-та*. 2013. № 8. С. 53–56.
20. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. // *Environmental Chemistry Letters*. 2015. V. 13. No. 2. P. 197–202.
21. Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Лукин А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 665–670.
22. Дмитриева Е.Д., Сяндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2017. Т. 159, кн. 4. С. 575–588.
23. Орлов Д.С. // *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 2. С. 56–63.
24. de Melo V.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. // *Materials Science and Engineering*. 2016. V. 62. P. 967–974.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES OF PEATS OF THE TULA REGION

E.D. Dmitrieva, M.M. Leontyeva, K.V. Osina

*Tula State University, Tula
Department of Chemistry*

The polydispersity of humic substances is proved by the method of exclusion chromatography. Four fractions differing in their molecular masses and relative content were obtained, regardless of the origin of humic substances. Low molecular weight fractions of humic substances are connected to each other through intermolecular interactions and hydrogen bonds into globular flexible-linear or elliptical structures, which are combined with each other, forming a “molecular ensemble” of macromolecules, which is confirmed by atomic force microscopy. The supramolecular structure of the molecules of

humic substances of peats sorbed on hydrophilic mica was established and the sizes of single globular molecules of humic substances were determined. The values of the dissociation constants of acidic groups (-COOH and -OH) in the composition of humic substances were determined by the method of potentiometric titration. The relationship between the proportion of humic substances in the solution was determined at different pH values of the medium. It is proved that the solubility of humic substances is related to the chemical composition of the initial biomaterial, from which the humic substances are formed.

Keywords: *humic substances, peat, functional composition*

Об авторах:

ДМИТРИЕВА Елена Дмитриевн – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный университет, e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

ЛЕОНТЬЕВА Мария Михайловна аспирант кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный университет, e-mail: mani.leontyeva@gmail.com

ОСИНА Кристина Викторовна – ассистент кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный университет, e-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 года