

УДК 631.414-417, 544.723

КУЗНЕЦОВА Ирина Андреевна, младший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 11 научных публикаций

БОЙЦОВА Татьяна Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 80 научных публикаций

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, директор Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 480 научных публикаций, в т. ч. 10 монографий

ПАЛАМАРЧУК Ирина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 70 научных публикаций

ЛАРИОНОВ Николай Сергеевич, кандидат химических наук, преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 26 научных публикаций

БРОВКО Ольга Степановна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 100 научных публикаций

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОДИФИКАЦИЯ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ*

Изучено влияние условий процесса сорбции (рН и ионная сила) на сорбционные свойства гуминовых кислот (ГК) по отношению к ионам тяжелых металлов Cd^{2+} и Pb^{2+} . Установлено, что максимальная сорбционная емкость ГК по отношению к ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} составляет 0,85 и 0,90 ммоль/г соответственно. Модификация

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА «Механизмы иммобилизации и переноса неорганических поллютантов компонентами торфяно-болотных экосистем арктических и субарктических территорий», Программы Межведомственных и междисциплинарных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

© Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Ларионов Н.С., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Бровко О.С., 2013

фикация ГК природным полимером хитозаном (ХТ) обеспечивает более высокую устойчивость комплекса, а также позволяет повысить сорбционную емкость по сравнению с ГК практически на 50 %.

Ключевые слова: Верховой торф, растительные полимеры, сорбция, рН, ионная сила, тяжелые металлы.

Введение. Анализ материалов, представленных в работе [4], показывает, что основная часть тяжелых металлов (ТМ) попадает на водосборную площадь р. Северной Двины из атмосферы, при этом почва является важным звеном в цикле их массопереноса в окружающей среде. На заболоченных территориях Европейского Севера в роли природного коллектора поступающих поллютантов выступает торф, обеспечивающий их эффективное улавливание и иммобилизацию [12]. Основным полимерным компонентом торфа, способным к аккумуляции ТМ, являются гуминовые кислоты.

Тот факт, что в Архангельской области сосредоточено около 25 % всего торфяного фонда европейской части России [10], причем 73 % относятся к верховому типу [3], определяет важность и актуальность изучения свойств компонентов верхового торфа (ГК) как в экологических целях (прогноз процессов миграции и аккумуляции приоритетных загрязнителей), так и в целях создания на их основе доступных и эффективных функциональных полимерных материалов разнообразного назначения, например сорбентов ТМ.

Целью настоящей работы является изучение влияния ионной силы и рН растворов на сорбционную способность гуминовых кислот и интерполимерных комплексов на их основе по отношению к тяжелым металлам.

Методическая часть. Одним из наиболее представительных болот Архангельской области является Иласское верховое болото (Архангельская область, Приморский район), торф которого относится к моховому типу. Моховой покров болота представлен сфагнумом, преимущественно бурым, в травяно-кустарничковом ярусе доминируют вереск, морощка, голубика. В качестве объекта исследования использовали

репрезентативный образец верховой торфяно-болотной почвы низкой степени разложения ($R = 5\%$), отобранный на Иласском болоте с глубины 0-20 см.

Выделение ГК из верхового торфа проводилось в соответствии с методикой, изложенной в [9].

Результаты функционального и элементного анализа ГК, а также их молекулярно-массовая характеристика представлены в статье [6].

Исследование сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} ГК из водных растворов солей ТМ проводили в статических условиях в системе сорбент – модельный раствор (массовое соотношение 1:1000) при варьировании рН от 4,0 до 7,0, температуре $25 \pm 0,25^\circ C$ и ионной силе 0,01 М. Ионная сила задавалась введением KNO_3 . Изучение процесса сорбции ионов Cd^{2+} полиэлектролитными комплексами (ПЭК) гуминовых кислот с хитозаном проводили при рН=6,0, температуре $25 \pm 0,25^\circ C$ и ионной силе раствора 0,01 М. Исследование влияния ионной силы на сорбцию ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} ГК проводилось при рН 4,0 и температуре $25 \pm 0,25^\circ C$. Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в растворах определяли методом потенциометрии при помощи иономера «Эксперт-001» и ион-селективных электродов ЭЛИС-131-Рb, ЭЛИС-131-Cd.

Катионоактивный аминополисахарид – хитозан (ХТ) – получен из природного полисахарида хитина, выделенного из панцирей крабов. ПЭК получали смешением растворов ГК и ХТ при массовом соотношении реагентов 1:1. Образующийся осадок (водонерастворимый комплекс ГК-ХТ) отделяли фильтрованием, промывали и высушивали.

Для количественной характеристики сорбционной способности ГК и ПЭК на их основе было выбрано уравнение Ленгмюра, наиболее

точно описывающее процесс сорбции ионов ТМ [5].

Основные результаты. ГК – основные компоненты органической части почвы и, в силу своего строения, являются анионными полиэлектролитами, что, с одной стороны, характеризует их как хорошие комплексообразователи для многих катионов металлов [10], а с другой – позволяет им вступать в интерполиэлектронитные реакции [2].

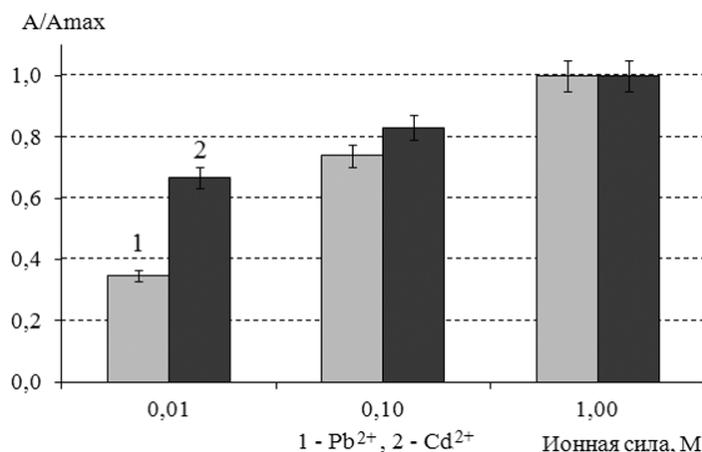
Ионная сила раствора оказывает существенное влияние на избирательность ионного обмена за счет экранирования функциональных групп сорбента ионами фонового электролита, снижения активности ионов и набухаемости обменников, а также изменения степени гидратации ионов в растворе [1]. На рисунке приведен график, иллюстрирующий изменение предельной адсорбции при заданной ионной силе (A) к ее максимальному значению (A_{\max}) для свинца (II) и кадмия (II). Атомный радиус свинца (II) составляет 0,175 нм [8], а кадмия (II) 0,156 [7], следовательно, ионы кадмия (II) в большей степени подвержены гидратации, чем объясняется лучшей сорбционной способностью ГК по отношению к свинцу (II).

При повышении ионной силы раствора наблюдается рост сорбционной способности ГК по отношению к обоим металлам: при увели-

чении ионной силы в 100 раз прирост сорбционной емкости ГК по отношению к ионам Pb^{2+} составляет 66 %, тогда как эта величина для ионов Cd^{2+} не превышает 30 %.

Механизм взаимодействия гуминовых кислот с катионами тяжелых металлов определяется как сорбционными процессами, так и процессами хелатного комплексообразования, причем вклад последних увеличивается при повышении pH раствора, что объясняется переходом гуминовых кислот из коллоидного состояния в истинно-растворенное и приводит к увеличению способности функциональных групп гуминовых кислот к процессу ионного обмена. В табл. 1 представлены величины предельной адсорбции для кадмия (II) и свинца (II) при разных значениях pH.

В рассматриваемом случае смещение pH в щелочную область вызывает увеличение сорбционной способности ГК, что, вероятно, связано с увеличением массовой доли растворимых ГК в системе. При этом для ионов Cd^{2+} в области pH от 4 до 7 наблюдается равномерное увеличение сорбционной емкости ГК, тогда как для ионов Pb^{2+} в кислой области сорбционная емкость ГК практически не зависит от pH и составляет $0,82 \pm 0,02$ ммоль/г, а при переходе в нейтральную область pH наблюдается возрастание до 0,90 ммоль/г, что,



Влияние ионной силы на сорбционную способность ГК по отношению к ионам свинца (II) и кадмия (II)

Таблица 1

**КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА
ДЛЯ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ГК ИОНОВ Cd^{2+} И Pb^{2+}**

рН	Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	A_{∞} , ммоль/г	k	r	A_{∞} , ммоль/г	k	r
4	0,19	37,6	0,988	0,80	73,6	0,984
5	0,61	8,74	0,962	0,84	569	0,996
6	0,83	1,67	0,995	0,82	608	0,987
7	0,85	85,5	0,999	0,90	219	0,990

вероятно, связано с особенностями ион-молекулярного состояния кадмия и свинца в растворе.

Максимальное извлечение ионов ТМ гуминовыми кислотами в изученном диапазоне рН соответствует рН = 7.

При всех изученных значениях рН и ионной силе раствора сорбционная способность по отношению к ионам свинца выше, чем по отношению к ионам кадмия, что находится в соответствии с хроматографическим рядом вытеснения ионов на ионообменных смолах [11].

Высокая степень связывания ионов кадмия (II) и свинца (II) ГК свидетельствует об их ярко выраженных протекторных свойствах, благодаря которым они играют важную роль в процессах самоочищения водных и почвенных экосистем, связывая как тяжелые металлы, так и органические экотоксиканты. Однако использование ГК как сорбентов для концентрирования ТМ затруднительно, т. к. при рН = 6 ГК ионизированы лишь частично и представляют собой дисперсную систему. Для решения этой задачи перспективным представляется метод интерполимерного комплексообразования. ПЭК, полученный на основе ГК и ХТ, обладает преимуществом перед ГК, т. к. он нерастворим при рН характерным для природных вод, что позволяет использовать его в качестве сорбента при очистке воды от ионов ТМ.

В табл. 2 приведены значения предельной сорбции и степень извлечения ионов кадмия (II) ГК и комплексом ГК-ХТ при рН = 6,0.

Таблица 2

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ Cd^{2+}
ИЗ РАСТВОРА ГК И ПЭК ГК-ХТ**

Образец	A_{∞} , ммоль/г	Степень извлечения Cd^{2+} , %
ГК	0,83	81,8
ГК-ХТ	1,24	93,3

Водонерастворимый полиэлектролитный комплекс ГК-ХТ извлекает из водной среды более 90 % ионов кадмия (II). Модификация ГК методом интерполиэлектролитного комплексообразования позволяет повысить их сорбционную емкость по отношению к иону Cd^{2+} практически на 50 %, а степень извлечения ионов из раствора при этом возрастает на 11,5 %. Сорбенты на основе ГК представляют несомненный практический и научный интерес и могут рассматриваться как эффективные поглотители ионов ТМ.

Таким образом, ГК являются одними из основных компонентов торфа, отвечающими за связывание ТМ, активно участвуют в регулировании потока ТМ на территории Европейского Севера России, а также могут быть использованы для получения высокоэффективных сорбентов тяжелых металлов.

Список литературы

1. Братская С.Ю. Ионогенные свойства природных полиэлектролитов и их производных: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2009. С. 1–359.
2. Влияние ионной силы раствора на равновесие и динамику сорбции меди (II) и кобальта (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э / Л.А. Бобкова, В.В. Козик, В.В. Петрова и др. // Ползуновский вестн. 2011. № 4. С. 83–71.
3. Доклад об экологической ситуации в Архангельской области в 2010 г. Архангельск, 2011. С. 1–137.
4. Зимовец А.А., Фёдоров Ю.А. О некоторых особенностях распределения тяжелых металлов в почвенном покрове водосборной площади устьевой области р. Северная Двина // Экология 2011: материалы конф., Архангельск, июнь 2011 года. Архангельск, 2011. С. 229–230.
5. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к Cd (II) и Pb(II) / И.А. Кузнецова, К.Г. Боголицын, Н.С. Ларионов и др. // Лесн. журн. 2012. № 1. С. 146–150.
6. Кван Г., Ян Ж. Константы связывания свинца с помощью гуминовых и фульвовых кислот: определение методом инверсионной квадратно-волновой вольтамперометрии // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 1. С. 95–99.
7. Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. М., 1963. С. 342.
8. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. М., 1986. С. 1–357.
9. Практикум по биохимии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Н.Л. Ерошичева. М., 1969. С. 1–153.
10. Торф, торфяные почвы, удобрения / Н.Г. Ковалёв, А.И. Поздняков, Д.А. Мусекаевич и др. Тверь, 1998. С. 1–239.
11. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М., 2005. С. 1–407.
12. Frostman T.M. Constructed Wetlands for Water Quality Improvement // Water Management. 1996. № 1. P. 14–16.

References

1. Bratskaya S.Yu. *Ionogennyye svoystva prirodnykh polielektrolitov i ikh proizvodnykh*. Dis... d-ra. khim. nauk [Ionic Properties of Natural Polyelectrolytes and Their Derivatives. Dr. chem. sci. diss.]. Vladivostok, 2009, pp. 1–359.
2. Bobkova L.A., Kozik V.V., Petrova V.V., et al. Vliyaniye ionnoy sily rastvora na ravnovesiye i dinamiku sorbtssii medi (II) i kopal'ta (II) makrosetchatym karboksil'ny'm kationitom KB-2E [Effect of Ionic Strength on the Equilibrium and Dynamics of Sorption of Copper (II) and Cobalt (II) by Macroreticular Carbonaceous Resin KB-2E]. *Polzunovskiy vestnik*, 2011, no. 4, pp. 83–71.
3. *Doklad ob ekologicheskoy situatsii v Arkhangel'skoy oblasti v 2010 g* [Report on the Environmental Situation in the Arkhangelsk Region in 2010]. Arkhangelsk, 2011, pp. 1–137.
4. Zimovets A.A., Fedorov Yu.A. O nekotorykh osobennostyakh raspredeleniya tyazhelykh metallov v pochvennom pokrove vodosbornoy ploshchadi ust'evoy oblasti r. Severnaya Dvina [Some Features of Heavy Metals Distribution in the Soil of the Catchment Area of the Northern Dvina Mouth]. *Ekologiya 2011: materialy konf.* [Ecology 2011: proc. conf.]. Arkhangelsk, 2011, pp. 229–230.
5. Kuznetsova I.A., Bogolitsyn K.G., Larionov N.S., et al. Issledovanie sorbtssionnykh svoystv guminovykh kislot po otnoшению k Cd (II) i Pb(II) [Research in Sorption Properties of Humic Acid with Cd (II) and Pb (II)]. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2012, no. 1, pp. 146–150.
6. Quan G., Yan J. Konstanty svyazyvaniya svintsa s pomoshch'yu guminovykh i ful'vovykh kislot: opredelenie metodom inversionnoy kvadratno-volnovoy vol'tamperometrii [Binding Constants of Lead by Humic and Fulvic Acids Studied by Anodic Stripping Square Wave Voltammetry]. *Elektrokhimiya*, 2010, vol. 46, no.1, pp. 95–99.
7. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya* [Concise Encyclopedia of Chemistry]. Moscow, 1963, vol. 2, p. 342.
8. Polyanskiy N.G. *Analiticheskaya khimiya elementov. Svinets* [Analytical Chemistry of Elements. Lead]. Moscow, 1986. 1–357.
9. Orlov D.S., Grishina L.A., Eroshicheva N.L. *Praktikum po biokhimmii gumusa* [Workshop on the Biochemistry of Humus]. Moscow, 1969, pp. 1–153.
10. Kovalev N.G., Pozdnyakov A.I., Musekaevich D.A., et al. *Torf, torfyanye pochvy, udobreniya* [Peat, Peat Soils, Fertilizers]. Tver, pp. 1–239.
11. Turaev N.S., Zherin I.I. *Khimiya i tekhnologiya urana* [Chemistry and Technology of Uranium]. Moscow, 2005, pp. 1–407.
12. Frostman T.M. Constructed Wetlands for Water Quality Improvement. *Water Management*, 1996, no. 1, pp. 14–16.

Kuznetsova Irina Andreevna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Bogolitsyn Konstantin Grigoryevich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov; Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Larionov Nikolay Sergeevich

Institute of Theoretical and Applied Chemistry, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov; Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Boitsova Tatyana Aleksandrovna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Palamarchuk Irina Anatolyevna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Brovko Olga Stepanovna

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

SORPTION PROPERTIES AND MODIFICATION OF PEAT HUMIC ACIDS

Influence of pH and ionic strength upon the sorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by humic acids was studied. Maximal sorption capacity of humic acids towards Cd²⁺ and Pb²⁺ proved to be 0.85 and 0.90 mmol/g, respectively. Modification of humic acids by the chitosan natural polymer helps to stabilize the complex, as well as to raise sorption capacity as compared to the humic acids up to almost 50%.

Keywords: *oligotrophic peat, plant polymers, sorption, pH, ionic strength, heavy metals.*

Контактная информация:

Кузнецова Ирина Андреевна

e-mail: kia.iepn@gmail.com

Боголицын Константин Григорьевич

e-mail: bogolitsyn@iepn.ru

Ларионов Николай Сергеевич

e-mail: nikolay.larionov@gmail.com

Бойцова Татьяна Александровна

e-mail: tboitsova@yandex.ru

Паламарчук Ирина Анатольевна

e-mail: irpalamarchuk@mail.ru

Бровко Ольга Степановна

e-mail: brovko-olga@rambler.ru

Рецензент – *Новожилов Е.В.*, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова