

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
В НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯХ**

Холодов Владимир Алексеевич, Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, снс, кбн;
Перминова Ирина Васильевна, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, проф., дхн.

Вопросы:

1. Понятие о гуминовых веществах (ГВ) их происхождении строении и свойствах.
2. Использование гуминовых веществ в нанобиотехнологиях.

Гуминовые вещества (ГВ) - от латинского “humus” – земля, почва - класс природных органических веществ, представленный макромолекулами нерегулярного строения. ГВ образуются в процессе разложения и трансформации растительных и животных останков. В разных биогеоценозах от 60 до 90 % постморального органического вещества представлены ГВ.

Для промышленных нужд ГВ извлекаются из каустобиолитов – торфов, углей, илов, сапропелей, кроме того, для научных целей их выделяют из почв и природных вод.

До настоящего времени гуминовые вещества классифицируются по их растворимости в щелочах и кислотах (Рис. 1).



Рис. 1. Схема классификации ГВ по растворимости.

Механизм образования гуминовых веществ до конца не изучен. Считается, что растительные и животные останки разлагаются под действием микроорганизмов до сравнительно простых органических соединений фенольной природы и аминокислот, затем, под действием экзоферментов, присутствующих в окружающей среде

и (или) абиотического катализа они конденсируются в макромолекулы. Параллельно новообразующиеся ГВ сорбируются на минеральных частицах (например, глинистых минералах, аморфных оксидов железа). При этом весь процесс образования гуминовых веществ подвержен своеобразному "естественному молекулярному отбору". Суть его заключается в том, что новообразующиеся ГВ подвергаются действию климатических факторов: температуры и влажности, кроме того они постоянно находятся под влиянием микробиологической деятельности. В результате идет отбор на биотермодинамически устойчивые в данных условиях структуры.

Особенности формирования ГВ обуславливают стохастический (не регулярный, но статистически описываемый) характер их строения. Кроме того, совместная эволюция с живым веществом является причиной их полной биосовместимости и объясняет их физиологическую активность.

Как следствие, к фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Тем самым для них понятие молекулы трансформируется в молекулярный ансамбль, каждый параметр которого описывается распределением. При этом для ГВ можно выделить ряд характерных свойств. Размер молекул ГВ колеблется от 5 до 100 нм. Средневзвешенная молекулярная масса их обычно изменяется от 1000 до 30000 Да. Таким образом, размеры ГВ позволяют использовать их в нанотехнологиях. В составе ГВ всегда присутствуют карбоксильные, фенольные и полифенольные группы, незамещенные ароматические конденсированные и неконденсированные структуры, аминогруппы, эфирные группы и карбоксильные, а также углеводные и алифатические фрагменты.

Разнообразие структурных групп, а также биосовместимость ГВ открывает широкую перспективу для их использования в различных областях производства, подчас весьма отдаленных друг от друга. Кроме того, большим плюсом ГВ в качестве ресурса является их широкая распространенность и низкая стоимость производства.

ГВ, иммобилизуя ферменты, увеличивают их устойчивость к неблагоприятным воздействиям, но при этом снижают их активность

С другой стороны, столь комплексное строение снижает эффективность действия ГВ в каждом конкретном случае в сравнении со специфическими веществами для

Важно!

Особенности формирования ГВ (отбор биотермодинамически устойчивых структур) обуславливают стохастический характер их строения, а совместная эволюция с живым веществом – полную биосовместимость

данного процесса.

В связи с этим использование ГВ в нанотехнологиях возможно двумя путями: нетрадиционное применение природных ГВ или их химическая модификация, направленная на усиление необходимых свойств.

Примером первого пути может быть использование ГВ для получения новых материалов. Например, адсорбционный комплекс глинистого минерала каолинита с ГВ характеризуется высокой сорбционной способностью к плутонию, америцию и урану, что делает этот материал весьма перспективным для управления миграцией этих радионуклидов.

Возможно получение комплексов ГВ с ферментами, показано, что ГВ, иммобилизуя ферменты, увеличивают их устойчивость к неблагоприятным воздействиям, но при этом снижают их активность.

Весьма перспективно применение ГВ для получения устойчивых биосовместимых суспензий магнитного наноксида железа, что открывает возможность использования этого материала в медицине.

Неотъемлемым плюсом развития данных технологий является их экономическая эффективность, обусловленная низкой стоимостью ГВ.

Второй путь – химическая модификация ГВ – более затратный, но потенциально обладающий большим эффектом. Например, выше упоминалось получение комплексов каолинита с ГВ: используя природные вещества можно получить комплексы которые содержат около 1 % прочносвязанных ГВ. Однако если предельно внедрить в природные ГВ алкоксисилильные группы $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, то количество связанных с каолинитом ГВ можно довести до 50 %. Эти материалы могут быть использованы для создания полупроницаемых биогеохимических барьеров нового поколения.

ГВ, искусственно обогащенные комплексообразующими группами, являются более эффективными сорбентами тяжелых металлов по сравнению с немодифицированными ГВ. Кроме того на их основе можно создавать микроудобрения нового поколения, содержащие малоподвижные в почве микроэлементы в необходимых для растений количестве и в доступной форме. В сравнении с существующими аналогами – в основном хелатообразующими веществами типа ЭДТА – данные удобрения будут безопасны для окружающей среды даже при их длительном применении.

Для химически модифицированных ГВ остается дискуссионным вопрос о том, насколько радикально можно изменять химическую структуру ГВ, чтобы они сохраняли свои уникальные свойства: биосовместимость и безопасность для окружающей среды.

Для химически модифицированных ГВ остается дискуссионным вопрос о том, насколько радикально можно изменять химическую структуру ГВ, чтобы они сохраняли свои уникальные свойства: биосовместимость и безопасность для окружающей среды.

Таким образом, ГВ являются перспективным дешевым сырьем для использования в нанобиотехнологиях. Возможности расширения области применения ГВ требуют дальнейшего изучения.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение гуминовым веществам
2. Назовите основные источники ГВ.
3. Приведите примеры использования немодифицированных ГВ в нанобиотехнологиях.
4. Приведите примеры использования химически модифицированных ГВ в нанобиотехнологиях

Вопросы для обсуждения на семинарском занятии

1. Возможность медицинского применения ГВ
2. Использование ГВ для управления поведением загрязняющих веществ
3. Плюсы и минусы использования в нанобиотехнологиях природных и химически модифицированных ГВ

Задание для лабораторного практикума

Сравнительная оценка сродства нативных ГВ и ГВ с введенными алкоксисилильными группами по отношению к глинистым минералам (построение изотерм адсорбции ГВ на каолините).

Основная литература

1. Гуминовые вещества в биосфере. Сб. под ред. Орлова Д.С. М., Наука, 1993, 238 с.
2. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

Дополнительная литература

1. Ковалевский Д. В., Перминов А. Б., Перминова И. В., Петросян В. С. Выбор условий регистрации количественных ^{13}C ЯМР-спектров гумусовых кислот // Вестн. Моск. ун-та. 2000. Сер. 2 Химия. Т 41. № 1. С. 39-42.
2. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот. Дисс. ... док. хим. н. М.: МГУ, 2000. 359с.
4. Swift, R.S., Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction and opinion, Soil Sci. 1999, 164: 790–802.
5. Swift R.S. Organic matter characterization (chap 35) // Methods of soil analysis. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1996. Part 3. P. 1018-1020.