

УДК 546.72

Жаркынбаева Роза Абдимаматовна,

преподаватель кафедры Биохимии и фундаментальной химии лекарственных средств
Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызстан

Email: jarkynbaeva79@mail.ru

Жаркынбаева Роза Абдимаматовна,

окутуучу, Биохимия жана дары каражаттарынын фундаменталдык химиясы кафедрасы,
Ош мамлекеттик университети, г. Ош, Кыргызстан

Zharkynbaeva Roza Abdimamtovna,

teacher, Department of Biochemistry and fundamental chemistry of drugs
Osh State University, Osh, Kyrgyzstan

Жоробекова Майрамбу Бектемировна,

преподаватель кафедры Биохимии и фундаментальной химии лекарственных средств
Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызстан

Жоробекова Майрамбу Бектемировна,

окутуучу, Биохимия жана дары каражаттарынын фундаменталдык химиясы кафедрасы,
Ош мамлекеттик университети, г.Ош, Кыргызстан

Zhorobekova Mairambu Bektemirovna

teacher, Department of Biochemistry and fundamental chemistry of drugs
Osh State University, Osh, Kyrgyzstan

Маметова Алтынай Сулеймановна,

д.х.н., доцент кафедры биохимии с курсом общей и биорганической химии
КГМА им.И.К.Ахунбаева, г. Бишкек, Кыргызстан

Маметова Алтынай Сулеймановна,

х.и.д., доцент, Биохимия жана жалпы биорганическалык химия курсу кафедрасы
И.К.Ахунбаев атындагы КММА, г. Бишкек, Кыргызстан

Mametova Altynay Suleymanovna,

doctor of chemical sciences, Associate Professor of the department of biochemistry
with a course in General and Bioorganic Chemistry,
Kyrgyz State Medical Academy named after I.K. Akhunbaev, Bishkek, Kyrgyzstan

Гаффорова Хилола Икрамовна,

к.х.н. доцент, кафедра «химии и химической технологии»
Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызстан

Гаффорова Хилола Икрамовна,

х.и. к. доцент, «химия жана химиялык технологиялар» кафедрасы
Ош мамлекеттик университети, г. Ош, Кыргызстан

Gafforova Hilola Ikratovna,

candidate of chemical sciences,
associate professor, department of chemistry and chemical technology,
Osh State University, Osh, Kyrgyzstan

Турдубаева Гулсара,

к.п.н., доцент кафедры «Химии и химической технологии»
Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызстан

Турдубаева Гулсара,

к.п.н., доцент
«Химия жана химиялык технологиялар» кафедрасы
Ош мамлекеттик университети, г. Ош, Кыргызстан

Turdubaeva Gulsara,

candidate of chemical sciences, associate professor,
department of chemistry and chemical technology,
Osh State University, Osh, Kyrgyzstan

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ГУМИДИК ЗАТТАРДЫН НЕГИЗИНДЕГИ ТЕМИР КАРМАГАН НАНОКОМПОЗИТТЕР ЖАНА АЛАРДЫН БИОЛОГИЯЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮ

IRON-CONTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON HUMIC SUBSTANCES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Аннотация. Биологическая активность одна из важнейших свойств нанокomпозитов. Нанокomпозиты на основе гетита и гуминовых веществ представляют собой железосодержащие нанокomпозиты, соединенные с органическими макромолекулами с множеством свойств и высокой структурной сложностью, которые могут быть применены в биомедицине в качестве диагностических и терапевтических инструментов. В связи с этим, исследование биоактивности нанокomпозитов на основе гетита и гуминовых веществ является актуальным направлением. Цели исследования основаны на исследовании биологической активности нанокomпозитов на основе гетита и гуминовых веществ. Определены механизмы образования нанокomпозитов гетита с органическими веществами. Изучено взаимодействия водорастворимых гуминовых кислот (ГК) с Fe(гидр)оксидами (α -FeOOH, α -Fe₂O₃, полимеризованные аморфные фазы железа). Определены механизмы образования нанокomпозитов гетита с органическими веществами. Оксиды железа сильно взаимодействуют с отрицательным зарядом поверхности ГК. Получены наногибридные композиты гетита (α -FeOOH) с углеродсодержащими органическими веществами (активированным углем, гуминовыми кислотами). Определена токсичность и исследована биологическая активность синтезированных железосодержащих препаратов.

Ключевые слова: биологическая активность, нанокomпозиты, гетит, гуминовые вещества, оксида железа, гуминовые кислоты, структура, фаза.

Аннотация. Биологиялык активдүүлүк-нанокomпозиттердин эң маанилүү касиеттеринин бири. Гетит жана гуминдик заттарга негизделген нанокomпозиттер — органикалык макромолекулалар менен байланышкан темир камтыган нанокomпозиттер болуп саналат. Алардын көптөгөн касиеттери жана жогорку структуралык жөндөмдүүлүгү бар, жана медициналык илимде диагностикалык жана терапевтик шаймандар катары колдонулушу мүмкүн. Ошондуктан, гетит жана гуминдик заттарга негизделген нанокomпозиттердин биологиялык активдүүлүгүн изилдөө актуалдуу багыттардан болуп эсептелет. Изилдөөнүн максаты гетит жана гуминдик заттарга негизделген нанокomпозиттердин биологиялык активдүүлүгүн изилдөөгө негизделген. Гетит жана органикалык заттардын жаратылышта түзүлүш механизмдери аныкталды. Сууда эрип турган гумин кислоталары (ГК) менен Fe(гидро) оксиддери (α -FeOOH, α -Fe₂O₃, темирдин аморфтык полимерленген фазалары) арасындагы өз ара аракеттенүүлөр каралды. Гетит жана органикалык заттардын нанокomпозиттеринин түзүлүшүнүн механизмдери аныкталды. Темир оксиддери ГКнын терс заряддуу бети менен күчтүү аракеттенишет. Гетиттин (α -FeOOH) көмүртек камтыган органикалык заттар менен (белгиленген углероду, гумин кислоталары) наногибриддүү композиттер алынган. Токсикалуулугу аныкталып, синтезделген темир камтыган препараттардын биологиялык активдүүлүгү каралды.

Негизги сөздөр: биологиялык активдүүлүк, нанокomпозиттер, гетит, гуминдик заттар, темир кычкылы, гумин кислоталары, структурасы, фазасы.

Abstract. Research relevance: biological activity is one of the most important properties of nanocomposites. Nanocomposites based on hectorite and humic substances are iron-containing nanocomposites combined with organic macromolecules, exhibiting numerous properties and high structural complexity, which can be applied in biomedicine as diagnostic and therapeutic tools. Therefore, studying the bioactivity of nanocomposites based on hectorite and humic substances is a relevant research direction. Objectives of the study based on the study of biological activity of nanocomposites based on hectorite and humic substances. Mechanisms of formation of hectorite nanocomposites with organic substances were determined. Research results: interactions between water-soluble humic acids (HA) and Fe(oxy)hydroxides (α -FeOOH, α -Fe₂O₃, polymerized amorphous iron phases) were studied. The mechanisms of formation of hectorite nanocomposites with organic substances were identified. Iron oxides strongly interact with the negative surface charge of humic acids. Nanohybrid composites of hectorite (α -FeOOH) with carbon-containing organic substances (activated carbon, humic acids) have been obtained. The toxicity of these synthesized iron-containing preparations was determined, and their biological activity was investigated.

Keywords: biological activity, nanocomposites, goethite, humic substance, iron oxide, humic acids, structure, phase.

Введение

В последние десятилетия нанотехнологии приобрели большое значение в различных областях науки и техники, включая биомедицину. Особый интерес вызывают железосодержащие нанокомпозиты, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и широким спектром биологических функций. Гуминовые вещества — это сложные органические соединения природного происхождения, обладающие высокой структурной сложностью и биологической активностью [1]. Создание нанокомпозитов на основе железа и гуминовых веществ открывает новые перспективы в диагностике и терапии различных заболеваний.

Актуальность. Биологическая активность нанокомпозитов является одной из ключевых характеристик, определяющих их эффективность в биомедицинских приложениях. Нанокомпозиты, основанные на гетите (α -FeOOH) и гуминовых веществах, сочетают в себе свойства железа и органических макромолекул, что способствует развитию новых биосенсоров, препаратов с контролируемым высвобождением лекарств и материалов для регенеративной медицины.

Гуминовая кислота (ГК) является типичным представителем природного ОВ и наиболее часто встречающимся органическим соединением в почве, обладающим обильными гидроксильными и карбоксильными группами, которые об-

легчают ее адсорбцию на минералах и ее роль в минеральной трансформации. Хотя геологические материалы предоставили ранние примеры зарождения кристаллов и индукции роста с помощью ГК, роль ГК в этом процессе остается неопределенной и требует дальнейшего изучения [2]. Гетит можно получить в лаборатории различными способами, такими как окисление раствора железа [3], осаждение раствора железа [4] или термическое превращение [5].

При дефиците железа у растений возникает комплексное заболевание, сопровождающееся угнетением роста, которое приводит к снижению урожайности и питательной ценности сельскохозяйственных продуктов. Для коррекции данного заболевания используют различные химические препараты. Минимизация воздействия химических веществ на агроэкосистемы может быть осуществлена заменой агрессивных для окружающей среды агрохимикатов на безопасные аналоги, полученные на основе природных материалов. Перспективным сырьем для получения таких материалов являются гуминовые вещества.

Гуминовые вещества — это природные органические соединения, получаемые из гумусовых горизонтов почв, торфов, и торфяных залежей. Они обладают мощными стимулирующими и регенерирующими свойствами и широко используются в агрофосфере для повышения урожайности и здоровья растений.

В контексте лечения и профилактики болезней растений гуминовые вещества выполняют следующие функции:

1) Гуминовые вещества способствуют улучшению обмена веществ в растениях, усиливают фотосинтез, увеличивают процессы роста и развития;

2) Они помогают растениям формировать более устойчивые к стрессам (включая патогены) иммунные реакции, повышая их сопротивляемость болезням;

3) Некоторые гуминовые вещества проявляют биологическую активность, подавляя развитие патогенных микроорганизмов и грибов;

4) Гуминовые вещества стимулируют развитие полезных почвенных микроорганизмов, которые участвуют в подавлении болезнетворных организмов и разложении органических остатков;

5) Улучшают структурную составляющую почвы, увеличивают водоудерживающую способность и проницаемость, что способствует более здоровому развитию корней;

В сельском хозяйстве гуминовые вещества используют как стимулятор роста растений. Так, например, проведена серия испытаний БАД из исходных гумусосодержащих объектах, выделенных из верхнего торфа Крапивинского месторождения и бурых углей Итатского, Кумертау-маянский и окисленный Кайчакский бурый уголь. Результаты исследования показали, что концентрации гуманатов 0,02 % на овощные культуры, а также на семена пшеницы положительно влияет на всхожесть и энергию прорастания [6]. Еще одним перспективным направлением применения ГВ в природоохранной деятельности является очистка почв от загрязнения нефтепродуктами, для очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов.

Актуальность и задачи исследования

Острой проблемой современного сельского хозяйства является отсутствие безопасных и эффективных препаратов биологически доступного железа. При дефиците железа у растений возникает заболевание, сопровождающееся угнетением роста, которое приводит к снижению урожайности и питательной ценности

сельскохозяйственных продуктов. Для коррекции данного заболевания используют либо растворимые соли железа, которые в низких дозах малоэффективны, а в высоких токсичны, либо синтетические хелаты (Fe-ЭДТА, Fe-ДТПА, Fe-ЭДДГА и другие). Указанные комплексоны, обладая высокой хелатирующей способностью по отношению к многозарядным катионам металлов, в том числе и токсических (тяжелых металлов, радионуклидов), способствуют их фитоэкстракции (извлечению из почвы и поступлению в растения). Хелатные комплексы устойчивы и при регулярном использовании они накапливаются в почве, попадают в природные водоемы, оказывая негативное воздействие на окружающую среду. Минимизация воздействия химических веществ на агроэкосистемы может быть осуществлена заменой агрессивных для окружающей среды агрохимикатов на безопасные аналоги, полученные на основе природных материалов. Перспективным сырьем для получения таких материалов являются гуминовые вещества (ГВ).

Материалы и методы исследования

Определение общей кислотности ГК. Содержание карбоксильных и фенольных групп проводили по методике, описанной в работе [7]. Аликвоту раствора ГК объемом 5–10 мл, содержащую 5–20 мг ГК, переносили во флакон (~22 мл), после чего добавляли 10 мл 0,03 М Ва(ОН)₂. Насыщенный раствор Ва(ОН)₂ тщательно готовили растворением ВаО в ДВ, не содержащем СО₂ (кипятили в течение 1 ч), в герметичной мерной колбе при интенсивном встряхивании. Раствору давали постоять 3–4 дня до полного осаждения ВаСО₃. Рабочие растворы готовили непосредственно перед анализом путем разведения аликвоты прозрачного супернатанта и стандартизации по НСl. Флакон плотно закрывали, тщательно встряхивали и оставляли для достижения равновесия в течение 24 часов при комнатной температуре. После уравнивания аликвоты прозрачного раствора над осадком гумата бария переносили в титр-ячейку и титровали стандартным раствором НСl (0,1 М), используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Биотестирование и токсикологические испытания. Для оценки биоактивности веществ использован вегетационный метод в варианте водных культур. В качестве тест-объектов использовали растения мягкой пшеницы, которая является представителем стратегии II поглощения железа. Исследование биологической активности по отношению к растениям, испытывающим дефицит железа, проводили для препаратов Fe-ГК, Fe-ФК и Fe-ГКм/ В качестве количественных показателей, указывающих на эффективность исследуемых препаратов железа, использовали длину и массу корней и побегов. Для характеристики функционального состояния растений использовались такие параметры, как содержание хлорофилла в листьях и эффективность фотосинтеза. О биодоступности железа судили по содержанию железа в листьях. Эти характеристики позволяли определить эффективность применения исследуемых препаратов для устранения дефицита железа.

Синтез и свойства соединений гетита с гуминовыми кислотами (G-НА). Синтез нанокompозита гетита с ГВ *ex situ* состоит в предварительном получении гетита и внесении его в щелочной раствор гуминовых кислот. В качестве основы взят синтез наночастиц гетита α -FeO(OH) методом осаждения гидроксидов. Синтез проводили в растворах гумата калия при концентрации

ГВ 100 мг/л в трехгорлой колбе на 500 мл в токе аргона под контролем pH. Для получения 4-5 г гетита: 30 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) взвешивали и растворяли в 500 г деионизированной воды (MQ). Воду, используемую для растворов синтеза, предварительно кипятили и барботировали в N_2 для удаления CO_2 . Отдельно готовили 200 мл 2,5 М раствора NaOH (Sigma-Aldrich), не содержащего CO_2 . Этот раствор NaOH использовали для приготовления щелочного раствора гуминовых кислот, в который вносили гетит и реакционную смесь перемешивали в течении 4х часов. При получении композита гетит-гуминовые кислоты методом *in situ* синтез гетита осуществлялся непосредственно в среде щелочного раствора гуминовых кислот.

Результаты исследования и выводы

Согласно рентгенофазовому анализу основным компонентом в обоих нанокompозитах независимо от выбранных условий синтеза является гетит. Средний размер полученных в сильнощелочной среде наночастиц α -FeO(OH), рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 12,8 нм. Как видно на рисунке 1, наночастицы содержат агрегаты без однородного размера и фрактальной характеристики, в целом такой ассоциат G-НА может обеспечить объемный (3D) характер ионного обмена и связывания ионов металлов.

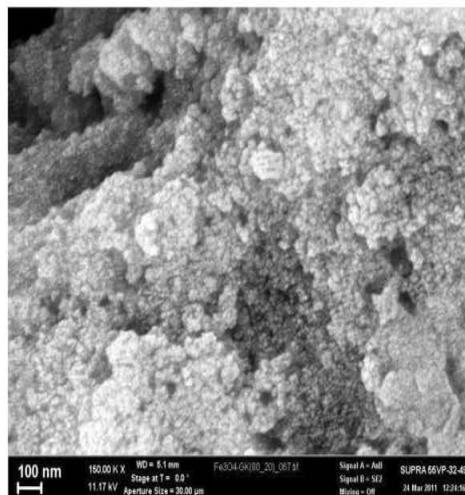


Рис. 1. СЭМ изображение нанокompозита G-НА (*ex situ*).

Ввиду такой структуры ассоциата и объемного характера сорбции, физически целесообразным представляется дискретное расположение в объеме композита активных центров за счет различного рода связей ионов железа с реакционными группами НА. Следует предположить, что основные механизмы, с помощью которых НА связываются с поверхностью минералов, включают: (i) анионообмен (электростатическое взаимодействие), (ii) поверхностное комплексообразование с лигандным обменом, (iii) гидрофобное взаимодействие, (iv) энтропийный эффект, (v) водородные связи и (vi) связывание катионов. Лигандный обмен (или образование связи) между функциональными группами COO- и OH поверхности НА и оксида железа был подтвержден ранее.

Инфракрасные спектры нанокompозита G-НА (Рис.2.) показывают интенсивные полосы поглощения в области $3400-3000\text{ см}^{-1}$ (O-H), $1530-1570\text{ см}^{-1}$ (C=O валентные колебания), $1360-1370\text{ см}^{-1}$ (C=O). Характерная полоса частот карбонильной группы карбоксильных групп ($1640-1740\text{ см}^{-1}$) показывает слабую интенсивность. В то же время в спектре присутствуют полосы, соответствующие симметричным ($1390-1400\text{ см}^{-1}$) и асимметричным колебаниям карбоксилат-иона ($1560-1590\text{ см}^{-1}$). Поглощение при $600-800\text{ см}^{-1}$, которое относится к частотам валентных колебаний карбоксильных групп, является доказательством координационного связывания НА с оксидом железа на поверхности нанокompозита.

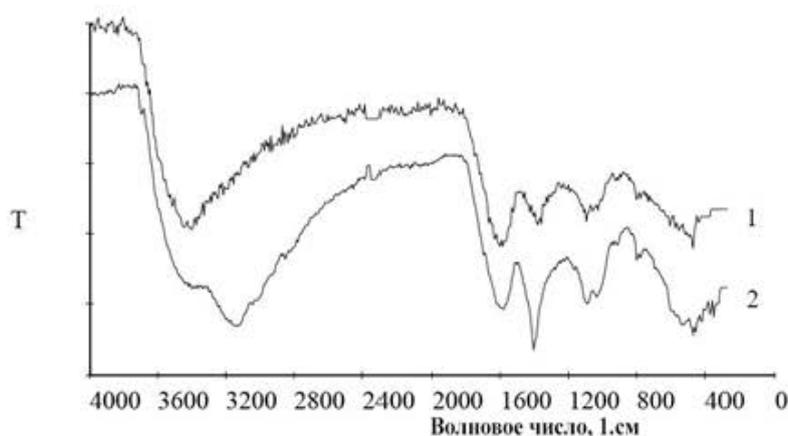


Рис. 2. ИК- спектры гуминовых кислот (1) и нанокompозита G-НА (2).

Синтез и свойства нанокompозита Гетит/АУ (GC). Особый интерес вызывает получение этих материалов на основе активированных углей. Благодаря развитой удельной поверхности и уникальной структуре активированных углей, включающей в себя неполярную углеродную и полярную минеральную части, расширяется круг реагентов для синтеза новых нанокompозитов. Также, как и в случае гуминовых кислот, синтез нанокompозитов на основе активированного угля проводился двумя способами. *Синтез ex situ* нанокompозита на основе наночастиц гетита и активированного угля. К предварительно синтезированному по вышеописанной ме-

тодике наночастицам гетита приливали суспензию активированного угля (10г активированного угля на 100 мл дистиллированной воды), добавив в систему 50 мл 25% NH_4OH и встряхивали на ротационном шейкере ($200\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) при 25°C в течение 24 ч. *Синтез in situ* нанокompозита на основе наночастиц гетита и активированного угля. Предварительно полученную суспензию активированного угля (10г активированного угля на 100 мл дистиллированной воды) смешивали с водным раствором 18.0 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1200 мл дистиллированной воды) на магнитной мешалке ($600\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) и встряхивали на ротационном шейкере ($200\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) при 25°C в течение 24 ч. В

полученную суспензию через 24 ч приливали при интенсивном перемешивании (600 об/мин^{-1}) 50 мл 25% NH_4OH .

Инфракрасные спектры исходного препарата активированного угля (рис.3.) показали присутствие в его составе различных кислородсодержащих групп. Наблюдаются характерные для карбоксильных групп полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ при 1710 см^{-1} , валентных колебаний гидроксильной группы $-\text{OH}$ в области 3550 см^{-1} . В области 1250 см^{-1} проявляются к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ фенольных и карбоксильных групп, полосы в области $1150-1050 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ спиртовых групп. Имеются также полосы поглощения в области $3460-3100 \text{ см}^{-1}$

и 1640 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ связи в поверхностных гидроксильных группах и в адсорбированной воде. В спектрах нанокompозита наблюдается ослабление характеристической полосы колебаний карбонильной группы ($1725 - 1680 \text{ см}^{-1}$) и появляются полосы при 1550 см^{-1} , соответствующие колебаниям деформационных связей в $\text{Fe}-\text{O}$

$-\text{H}$ и валентных колебаний связи $\text{Fe}-\text{O}$ колебаниям карбоксилат-ионов. Связывание с ионами железа отражается также на полосах поглощения алифатических (1100 см^{-1}) и ароматических (1300 см^{-1}) карбонильных группировок, присутствующих в фенольных и хиноидных соединениях в составе активированных углей.

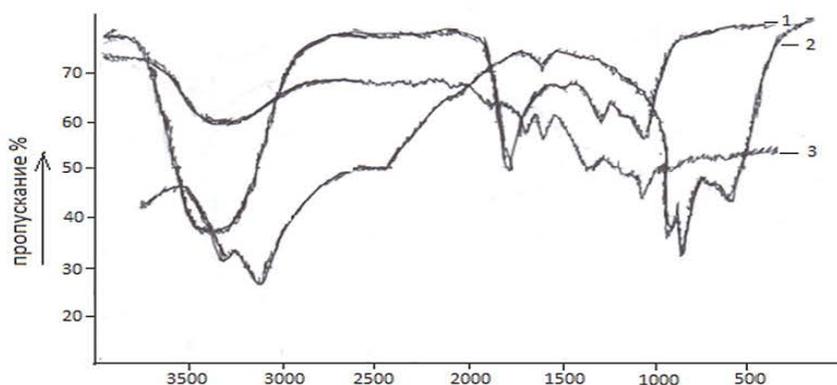


Рис. 3. Инфракрасные спектры АУ (1), Гетита (2), и нанокompозита, полученного методом *ex-situ* (3).

Результаты исследования удельной поверхности образцов активированного угля, гетита и нанокompозитов, полученные методом Брунауэра-Эммета-Теллера, пока-

зывают уменьшение удельной поверхности и удельного объема пор активированного угля при введении наночастиц в его структуру (табл. 1).

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов.

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор по БДХ, нм	Удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельный объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
Гетит	63.8 ± 3.8	15.8 ± 0.9	0.9 ± 0.01	-
АУ	699.3 ± 41.9	3.8 ± 0.2	0.6 ± 0.04	0.21 ± 0.02
Композит (<i>ex situ</i>)	312.8 ± 18.7	4.2 ± 0.2	0.3 ± 0.02	0.09 ± 0.005
Композит (<i>in situ</i>)	259.4 ± 15.5	4.8 ± 0.3	0.3 ± 0.02	0.05 ± 0.002

Исследование магнитных характеристик образцов гетита и нанокompозитов свидетельствует о ферромагнитном поведении их при комнатной температуре. Наблюдается закономерное снижение значения коэрцитивной силы в ряду $\alpha\text{-FeO(OH)}$

нанокompозит, полученный методом *ex-situ* нанокompозит, полученный методом *in-situ* (табл.2.). Величина намагниченности нанокompозитов достаточна для отделения сорбента от очищаемого раствора под действием внешне приложенного магнитного поля.

Таблица 2. Магнитные свойства гетита и нанокompозитов на основе гетита и активированного угля, полученных *ex situ* и *in-situ*.

Образец	Намагниченность насыщения M_s , А/м	Остаточная намагниченность, А/м	Коэрцитивная сила, А/м
Наночастицы гетита	30.2	3.94	89,2
Гетит /АУ, полученный <i>ex situ</i>	4.98	0,89	79.9
Гетит / АУ, полученный <i>in situ</i>	4.45	0.69	69.5

Синтез и свойства композитов, включающих Гетит, АУ и ГК-(G,C,HA)

Включение НА в составы, которые представляют собой интеркалированные в угольную матрицу наночастицы оксидооксида железа, может способствовать пролонгированному эффекту за счет использования медленно высвобождающихся питательных добавок из мезопористой угольной матрицы.

Композиты GC-НА были составлены в соотношениях GC:НА (по массе) 1:1 и 1:10. Суспензии осторожно встряхивали на шейкере со скоростью 150 об/мин в течение 24 ч при комнатной температуре без корректировки pH. После 24-часового встряхивания суспензию центрифугировали при 6000 об/мин в течение 15 мин. По-

лученные осадки трижды промывали ДВ для удаления несвязавшихся фракций НА. После этого итеративного процесса промывные воды были прозрачными и почти бесцветными, что указывает на успешное удаление несвязанной НА. Затем промытые осадки сушили при 60°C в условиях вакуума. Комплексы GC-НА получили обозначения GC-НА1 и GC-НА10, где индекс указывает на начальную концентрацию НА (в г/л) в комплексе. Содержание НА рассчитывали, как разницу между C в GC и C в GC-НА1 и GC-НА10.

Рентгеновские дифрактограммы, РФА-наблюдение и мессбауэровские спектры GC, GC-НА1 и GC-НА10

На рентгеновских дифрактограммах GC, GC-НА1 и GC-НА10 наблюдаются узкие и симметричные пики, что указывает на наличие кристаллического материала (рис.4).

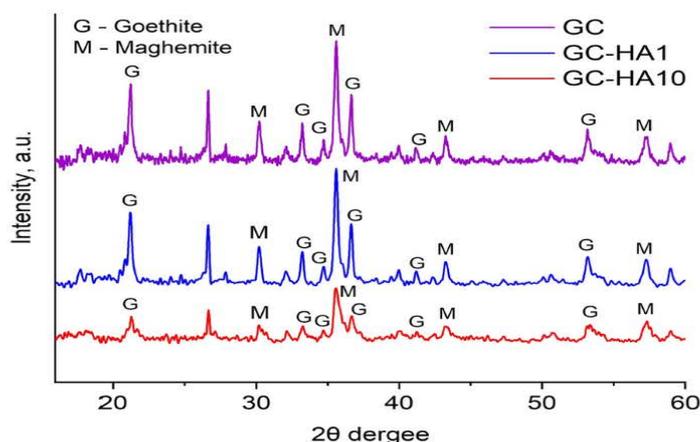


Рис. 4. Данные РФА образцов GC, GC-НА1 и GC-НА10

В табл.3. представлен количественный анализ данных РФА с акцентом на параметры элементарной ячейки, определенные методом Ритвельда. Первичная фаза, идентифицированная в синтезированных образцах НЧ, соответствует предсказанной фазе гетита α -FeOОН. Кроме того, были обнаружены рефлексы, соответствующие

примеси маггемита. Из-за содержания маггемита, введение НА не изменило гетитовую фазу. Незначительные изменения среднего размера наночастиц наблюдались при добавлении высокой концентрации НА (10 мас. %). Размеры областей когерентного рассеяния составляли 21 ± 4 , 25 ± 3 и 37 ± 9 нм для НЧ GC, GC-NA1 и GC-NA10 соответственно.

Таблица 3. Количественная оценка данных РФА методом Ритвельда и данных СЭМ для GC, GC-NA1 и GC-NA10

Образец	GC	GC-NA1	GC-NA10
Основная фаза	гетит	гетит	гетит
a , Å	4.456	4.448	4.436
b , Å	10.207	10.112	9.912
c , Å	2,992	2,989	2.980
$D_{\text{РФА}}$, нм	21 ± 4	25 ± 3	37 ± 9
$D_{\text{СЭМ}}$, нм	$65,48 \pm 12,10$	$66,68 \pm 17,88$	$112,16 \pm 15,32$
Кр	0,95	0,97	0,98
Общее количество, %	26,6	18,3	13,6

Добавление НА оказало умеренное влияние на размер частиц, но также повлияло на параметры решетки GC, о чем свидетельствуют данные РФА. Полагаться только на рентгеноструктурный анализ для определения кристаллической структуры (оксигидрид)оксидов железа недостаточно, поскольку значительная часть материала может быть рентгеноаморфной. Поэтому в дополнение к структурному анализу (оксигидр)оксидов железа была использована мессбауэровская спектроскопия. Учитывая сильное сходство рентгенограмм для GC и GC-NA1, независимо от добавления НА, мессбауэровский спектральный анализ проводился только для образцов GC и GC-NA10.

Функция распределения вероятностей магнитного поля внутреннего секстета имеет унимодальный, высокодисперсный и асимметричный профиль из-за существенного уширения в Полученные сверхтонкие параметры позволяют однозначно отнести его к гетиту. Исследование профилей

функции распределения вероятностей для изомерного сдвига внешнего секстета и магнитного поля выявило два различных режима. Эти режимы соответствуют атомам железа в октаэдрических (большой изомерный сдвиг и меньшее магнитное расщепление) и тетраэдрических (меньший изомерный сдвиг и большее магнитное расщепление) позициях. Сверхтонкие параметры дублетов, ответственных за поглощение в центральной части спектров, соответствуют атомам железа в степени окисления +2 и +3 в октаэдрических кислородных позициях.

Размер области когерентного рассеяния определялся методом Шеррера по данным порошковой рентгенографии. Изменения размера наночастиц из-за покрытия были исследованы с помощью SEM и XRD-анализа, что показало корреляцию между двумя методами. Несмотря на сохранение постоянной сферической формы частиц на всех маршрутах модификации, наблюдался некоторый рост частиц (рис.5).

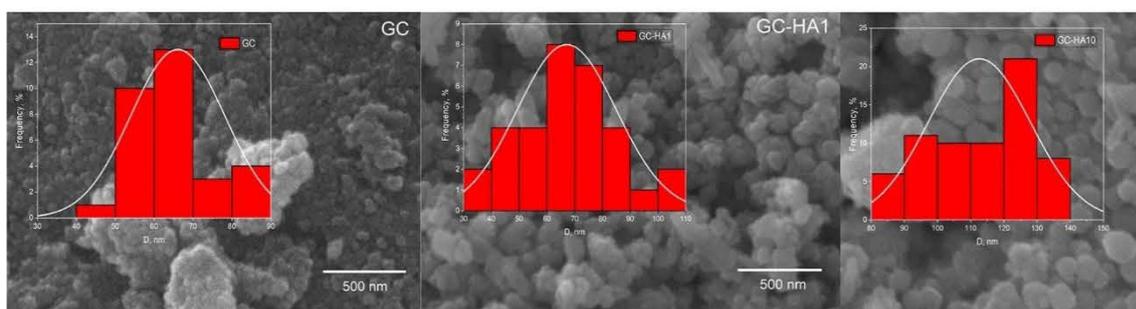


Рис. 5. SEM фотографии GC, GC-NA1, и GC-NA10.

По данным XRD и SEM-анализа, чистые частицы GC имели средний диаметр 21,0 нм и 65,5 нм соответственно. После модификации частицы GC-NA1 показали увеличение размера до 25,0 нм (XRD) и 66,7 нм (SEM) по сравнению с чистым GC. Примечательно, что частицы GC-NA10 продемонстрировали более существенное увеличение диаметра до 37,0 нм (XRD) и 112,1 нм (SEM) по сравнению с чистым GC.

Большой размер кристаллитов, наблюдаемый в НЧ, модифицированных НА, по сравнению с чистыми GC, объясняется более высокой концентрацией НА. Более того, добавление 10% НА вызывало структурирование частиц или повышенную степень кристалличности, характеризующуюся более выраженным контуром и строго сферической формой, что видно на изображениях СЭМ. В результате для GC-NA1 и GC-NA10 наблюдаются хорошо упорядоченные кристаллические структуры.

Добавление НА оказало умеренное влияние на размер частиц, но также повлияло на параметры решетки GC, о чем свидетельствуют данные РФА. Полагаться только на рентгеноструктурный анализ для определения кристаллической структуры (оксигидрид)оксидов железа недостаточно, поскольку значительная часть материала может быть рентгеноаморфной. Поэтому в дополнение к структурному анализу (оксигидр)оксидов железа была использована мессбауэровская спектроскопия. Учитывая сильное сходство рентгенограмм для GC и GC-NA1, независимо от добавления НА, мессбауэровский спектральный анализ проводился только для образцов GC и GC-NA10.

Функция распределения вероятностей магнитного поля внутреннего секстета имеет унимодалный, высокодисперсный и асимметричный профиль из-за существенного уширения в Полученные сверхтонкие параметры позволяют однозначно отнести его к гетиту. Исследование профилей функции распределения вероятностей для изомерного сдвига внешнего секстета и магнитного поля выявило два различных режима. Эти режимы соответствуют атомам железа в октаэдрических (большой изомерный сдвиг и меньшее магнитное расщепление) и тетраэдрических (меньший изомерный сдвиг и большее магнитное расщепление) позициях. Сверхтонкие параметры дублетов, ответственных за поглощение в центральной части спектров, соответствуют атомам железа в степени окисления +2 и +3 в октаэдрических кислородных позициях.

Текстурные характеристики GC, GC-NA1 и GC-NA10.

Результаты метода БЭТ для удельной площади поверхности (SSA) и метода ВЖН для среднего диаметра пор показывают снижение SSA с 289,5 до 210,5 мг⁻¹ и уменьшение объема пор по БЭТ с 0,28 до 0,23 см³г⁻¹ при увеличении количества введенных НА. Это говорит о том, что более высокие концентрации НА во время сорбции приводят к блокированию большего количества микропор. Интересно, что диаметр пор остается неизменным, вероятно, из-за отсутствия адсорбции НА на стенках пор, что, возможно, связано с отрицательным зарядом на внутренней поверхности пор.

Дзета-потенциал гидродинамический диаметр НА, GC, GC-NA1 и GC-NA10 в

зависимости от pH. Измерения дзета-потенциала дают ценную информацию о поверхностных электрических свойствах материалов. На рис. 6 показаны зависящие

от pH изменения дзета-потенциала [8] и гидродинамического диаметра частиц для HA и GC как в индивидуальном состоянии, так и в сочетании с HA.

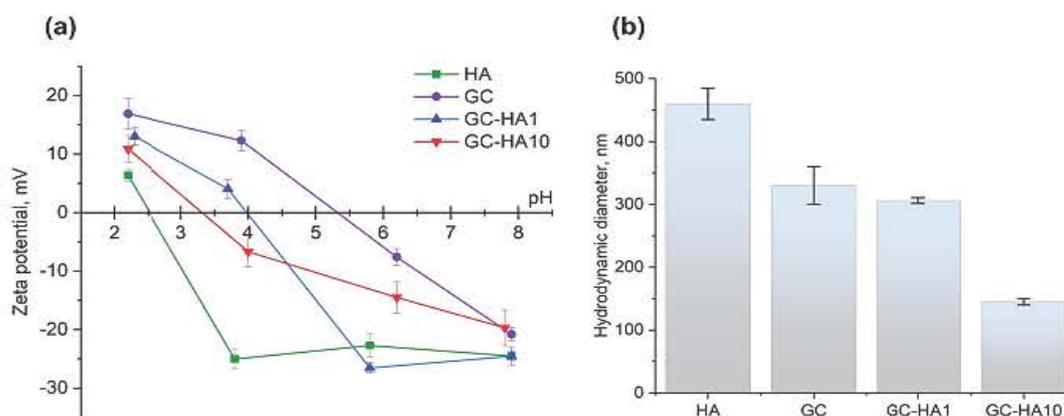


Рис. 6. (а) Дзета-потенциал (мВ) в зависимости от pH и (b) гидродинамический диаметр частиц (нм) при pH 6,5 для HA и для GC с HA и без нее

С увеличением pH диссоциация поверхностных OH-групп вызывает перезарядку поверхности, что приводит к последующему увеличению отрицательного заряда наночастиц железа. В присутствии HA наблюдается заметный сдвиг изоэлектрической точки pH от 5,5 для исходных частиц до 4 и 3,2 для 1 и 10 мас./мас. GC-HA1 и GC-HA10, соответственно. Этот сдвиг согласуется с классической специфической адсорбцией анионов (в данном случае полианионов HA), что приводит к снижению pIЭР. Снижение дзета-потенциала, наблюдаемое в диапазоне pH 4,5–8 для образца GC-HA10, предполагает процесс агрегации, что дополнительно подтверждает изменение конформации HA с увеличением концентрации.

Гидродинамический диаметр частиц образцов определяли при pH 6,5 в ДВ, что соответствует условиям фитоанализа. В этих условиях электростатические отталкивающие взаимодействия между сегментами молекул HA способствуют кажущемуся увеличению среднего гидродинамического диаметра, достигающего 460 нм при pH 6,5.

Исследование биологических свойств гуминовых веществ

В таблице 4 приведены результаты, демонстрирующие влияние гуматов железа на длину и массу побегов пшеницы в условиях железодефицитного хлороза, а в таблице 5 аналогичные данные для корней.

Таблица 4. Влияние препаратов на длину и массу побегов пшеницы

Вариант	Длина побега (средняя величина)		Масса побега (средняя величина)	
	L, мм	% от контроля	M, мг	% от контроля
Контроль	22	100	18	
Гумат калия	29	131,8	28	155,5
Fe-ЭДДГА	33	150,0	33	183,1
Fe-ГК	34	154,5	34	188,7
Fe-ФК	34	154,5	30	166,5
Fe-ГКм	33	149,9	32	177,6

Таблица 5. Влияние на длину и массу корней пшеницы

Варианты	Длина корня (средняя величина)		Масса корня (средняя величина)	
	L, мм	% от контроля	M, мг	% от контроля
Контроль	40	100	20	100
Гумат калия	44	110	22	110
Fe-ЭДДА	46	115	26	120
Fe-ГК	48	120	29	145
Fe-ФК	46	115	28	140
Fe-ГКМ	48	120	30	150
Fe АУ	46	120	27	126

Пониженная отзывчивость пшеницы к внесению железосодержащих препаратов может быть связана, прежде всего, с особенностями поступления в них железа. В частности, она может быть обусловлена более медленным переходом пшеницы от гетеротрофного (за счет запасных веществ в зерновке) к автотрофному питанию. Кроме того, для пшеницы характерен подземный тип прорастания, что делает их гораздо менее чувствительными к недостатку в среде питательных элементов вообще и железа в частности.

Рассчитанное значение отношения хлорофиллов a/b для пшеницы в контрольном варианте составило 3,28, что свидетельствует о невысоком угнетении пшеницы в условиях железодефицитного хлороза. Отсюда невысокая отзывчивость растений пшеницы. При внесении железосодержащих препаратов в питательную среду пшеницы содержание хлорофилла a в растениях возрастает всего в 1,34-1,44 раз.

В качестве параметра, характеризующего функциональное состояние растений, оценивают эффективность фотосинтеза хлорофилла по скорости электронного транспорта и квантового выхода регулируемого рассеяния энергии. Относительный выход переменной флуоресценции, характеризующий квантовую эффективность первичной фотосинтетической реакции, рассчитывали, как отношение F_v/F_m , где $F_v = F_m - F_0$. У растений в оптимальных условиях F_v/F_m обычно составляет 0,75-0,78. Мертвые клетки характеризуются отношением F_v/F_m , равным нулю. Характеристика переменной флуоресценции хлорофилла

пшеницы поазана в таблице 25. У пшеницы величина F_v/F_m при использовании разных препаратов составляет 0,70 – 0,76.

Исследуемые препараты способствуют повышению содержания железа в тканях растений. Содержание железа в пшенице под влиянием препаратов достигает 241–247 % от контроля. Несмотря на недостаточно высокую отзывчивость пшеницы, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о положительном влиянии всех синтезированных водорастворимых железосодержащих гуминовых препаратов (Fe-ГК, Fe-ФК, Fe-ГКМ, Fe -АУ) на железодефицитный хлороз.

Относительный выход переменной флуоресценции, характеризующий квантовую эффективность первичной фотосинтетической реакции, рассчитывали, как отношение F_v/F_m , где $F_v = F_m - F_0$. Параметр F_0 (минимальная интенсивность) соответствует флуоресценции, когда все акцепторы (переносчики) электронов в электронтранспортной цепи (ЭТЦ) находятся в окисленном состоянии. В условиях насыщающего освещения интенсивность флуоресценции быстро возрастает и достигает своего максимального значения (F_m), когда все акцепторы в ЭТЦ восстановлены. Возрастание флуоресценции с F_0 до F_m характеризует общее количество акцепторов, которые могут принимать электрон, то есть могут быть восстановлены. Интенсивность флуоресценции перегиба F_v определяется количеством акцепторов ЭТЦ, которые могут быть восстановлены, но не способны передавать электроны по цепи. У растений в оптимальных условиях F_v/F_m обычно составляет 0,75-0,78. Мертвые

клетки характеризуются отношением F_v/F_m , равным нулю.

Данные по влиянию исследованных препаратов на накопление железа растениями пшеницы представлены ниже (таблица 6).

Таблица 6. Влияние хелата Fe-ЭДДГА, соединений Fe-ГВ и гумата калия на переменную флуоресценцию хлоро-филла листьев пшеницы в условиях желе-зодефицитного хлороза

Вариант	F_v/F_m	Стандартное отклонение	% от контроля
Гумат калия	0,70	0,02	102
Fe-ЭДДГА	0,72	0,01	105
Fe-ГК	0,76	0,03	112
Fe-ФК	0,74	0,05	109
Fe-ГКм	0,760	0,04	112
Fe АУ	0,70	0,03	100

Как видно из данных табл. 7, исследуемые препараты способствуют повышению содержания железа в тканях растений. Использование Fe-ЭДДГА вызывало

повышение количества железа до 241 % от контроля, аналогичный показатель установлен для Fe-ФК, а для ГК он составляет 267 %.

Таблица 7. Влияние хелата Fe-ЭДДГА, соединений Fe-ГВ и гумата калия на накопление железа в растениях пшеницы в условиях желе-зодефицитного хлороз

Вариант	Содержание железа	
	мг/100 г	% от контроля
Контроль	3,4	100
Гумат калия	5,6	164
Fe-ЭДДГА	8,2	241
Fe-ГК	9,1	267
Fe-ФК	8,2	241
Fe-ГКм	8,4	247
Fe АУ	5,4	158

Известна недостаточно высокая отзывчивость пшеницы на условия желе-зодефицитного хлороза, которая обусловлена биологическими особенностями пшеницы, такими как большая продолжительность стадии гетеротрофного питания, меньшая потребность в железе и др. Несмотря на это, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о положительном влиянии всех синтезированных водорастворимых железосодержащих гуминовых препаратов (Fe-ГК, Fe-ФК, Fe-ГКм) на желе-зодефицитный хлороз.

Биотестирование гибридных нанокон- композитов, содержащих интеркали- рованный в угольную матрицу гетит и ГК.

Биологическую активность препарата проверяли также на семенах высших растений горчицы белой *Sinapis alba* L. (рис. 1). Длину корней и ростков проростков горчицы сравнивали после 96-часовой выдержки при 24°C в пластиковых контейнерах в темноте. Развитие корней у проростков горчицы белой *Sinapis alba* заметно стимулировалось низкими концентрациями нанокон- композита (0,001% и 0,01%), а 0,1 и 1,0% для них были фатальными.

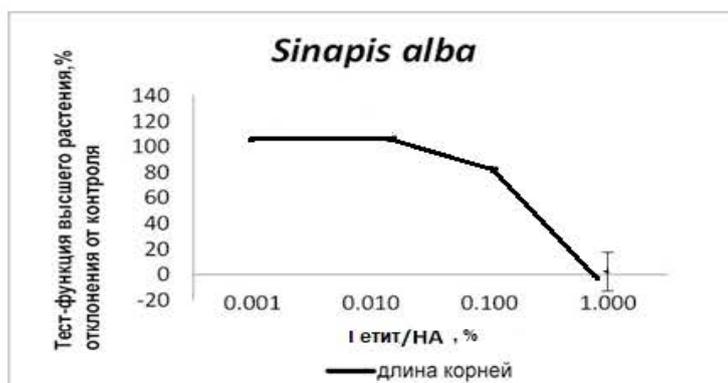


Рис. 7. Влияние препарата G-NA на рост корней горчицы белой *Sinapis alba* seedlings.

Биотестирование с простейшими проводили на примере выживаемости *Paramecium caudatum* Ehrenberg после 24-часовой инкубации с наноккомпозитом и без него в соответствии с методом FR.1.39.2006.02506. Подсчет проводили в микроаквариумах на стереоскопическом микроскопе МБС-2 (ЛЗОС, Россия, 2008 г.). В тест-системе парамедий оценены только две самые низкие дозы наноккомпозита (0,001% и 0,01%). Растворы с концентрацией 0,1%, и 1,0% слишком темными, чтобы отличить парамедии от окружающего раствора. Концентрации 0,001% и 0,01% композита гетит/ГК были нетоксичными для культуры инфузории *Paramecium caudatum*. Количество выживших особей превысило контроль при обеих концентрациях на 20%, что свидетельствует о некоторой стимуляции развития парамедий, которая может быть связана с повышением питательной ценности растворов гуминовых кислот для парамедий. Кроме того, рост парамедии может быть вызван микромагнитными по-

лями, индуцированными наночастицами гетита.

Включение НА в составы, которые представляют собой интеркалированные в угольную матрицу наночастицы оксид гидроксида железа, может способствовать пролонгированному эффекту за счет использования медленно высвобождающихся питательных добавок из мезопористой угольной матрицы.

Тестирование гибридных наноккомпозитов, содержащих интеркалированный в угольную матрицу гетит и ГК (GC-NA).

Биологическую активность гибридных наноккомпозитов железа оценивали с использованием метода удлинения корня растения (*S. alba*), результаты представлены на рис. 8. Суспензии поддерживали в биологически и экологически приемлемом диапазоне pH 6–7. Статистический анализ с использованием однофакторного дисперсионного анализа выявил весьма значимую разницу между средними значениями групп (значение $p < 0,05$).

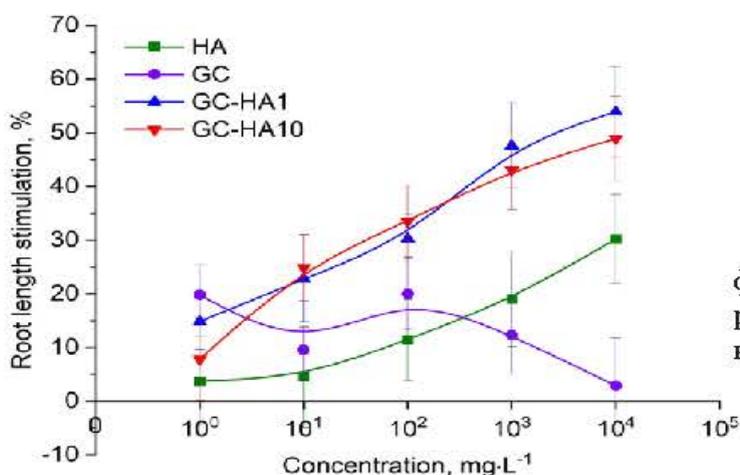


Рис. 8. Зависимость «доза-эффект» длины корней растений для разных образцов. Все концентрации номинальные

Фитоанализ выявил некоторую волнообразную стимуляцию удлинения корней растений при внесении препарата ГС в низких концентрациях (10-102 мг/л. Однако увеличение концентрации ГС до 104 мг/л приводит к уменьшению длины корня растения. Кроме того, были выявлены за-

висимые от концентрации токсические эффекты наночастиц оксида железа, связанные с окислительным стрессом. НА, известная своими стимулирующими рост растений свойствами [9,10], стабильно оказывала стимулирующее влияние на рост длины корней, достигая до 30% по сравнению с контролем.

Список литературы:

1. Жаркынбаева, Р.А. Железосодержащие нанокomпозиты на основе гуминовых веществ [Текст] / Р.А. Жаркынбаева, А.С. Маметова, Х.И. Гаффорова, Ж.Д. Абдуллаева - Бюллетень науки и практики, Нижневартговск. 2021;10(7):25-30.
2. Cheng, W. Effects of organic matter-goethite interactions on reactive transport of nalidixic acid: Column study and modeling [Текст] / W. Cheng, L. Zhou, R. Marsac, J.F. Boily, K. Hanna. - Environ. Res. 2020;191:110187.
3. Gilbert, F. Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed [Текст] / F. Gilbert, P. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, E. Conforto. - J. Phys. Chem. Solids. - 2008;69:2124-2130.
4. Jaiswal, A. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent [Текст] / A. Jaiswal, S. Banerjee, R. Mani, M.C. Chattopadhyaya. - J. Environ. Chem. Eng. - 2013;1:281-289.
5. Cornell, R.M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses modeling [Текст] / R.M. Cornell. - John Wiley & Sons; Weinheim, Germany. - 2013.
6. Сивакова, Л.Г. Биологическая активность гуминовых веществ [Текст] / Л.Г. Сивакова. - Сборник материалов II Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» 20–21 ноября. – 2014; Кемерово [Текст] / Л.Г. Сивакова. - ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева».
7. Жоробекова, Ш.Ж. Методы анализа гуминовых веществ [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, Р.П. Королева. - Бишкек: Илим. - 2011. 165 с. ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия».
8. Mohammed, I. Acid–base properties of humic acid from soils amended with different organic amendments over 17 years in a long-term soil experiment [Текст] / Mohammed, I., Kodaolu, B., Audette, Y., Smith, D.S., Longstaffe, J. - Soil Science Society of America Journal. – 2025;89: e70074.
9. Орехов, Д.И. Флуоресцентный анализ как инструмент оценки физиологического состояния деревьев в различных условиях загрязнения в г. Москве [Текст] / Д.И. Орехов, Г.А. Калабин. - Вестник РУДН Серия экология и безопасность жизнедеятельности. - 2013. - №5. - С.1-15.
10. Moura, O.V.T. Humic foliar application as sustainable technology for improving the growth, yield, and abiotic stress protection of agricultural crops, A review. [Текст] / [O.V.T. Moura, R.L.L. Barbara, D.F.O. Torchia, et al.]. - J Saudi Soc Agric Sci. – 2023;22(8):493-513.