

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ПЕЛОИДОВ

Аввакумова Н.П.<sup>1</sup>, Шарипова С.Х.<sup>1</sup>, Кривопалова М.А.<sup>1</sup>, Жданова А.В.<sup>1</sup>, Катунина Е.Е.<sup>1</sup>, Глубокова М.Н.<sup>1</sup>, Фомин И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» Минздрава России, Самара, e-mail: avzhdanova@mail.ru

В данном исследовании проведен расчет термодинамических характеристик гумусовых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных грязей с использованием физико-химического аппарата, позволяющего определить термодинамические параметры объектов почв. Рассчитанные величины приращений энтропии, энтальпии и энергии Гиббса фульво-, гиматомелановых и гуминовых кислот доказывают применимость указанных теоретических подходов и показывают взаимосвязь полученных характеристик с общепринятыми представлениями о процессе структурообразования высокомолекулярных биополимеров – гумусовых кислот пелоидов. На структуру и свойства пелоидопрепаратов на основе специфических органических веществ оказывают большое влияние температурный режим и гидрохимические условия формирования грязей. Для гиматомелановых и гуминовых кислот колебания значений таких параметров, как изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса, имеют одинаковую тенденцию и характеризуются отрицательными значениями, которые минимальны в летний период, несколько увеличиваются в осенний и максимальны в весенний сезон. Это связано, по-видимому, со значительным повышением температуры в весенний период по сравнению с зимним, что активизирует жизнедеятельность микроорганизмов, ускоряет процессы разложения корневых систем многолетних растений, являющихся наилучшим источником гумуса. Термодинамические параметры для гумусовых кислот пелоидов в разные сезоны года доказывают наибольшую вероятность самопроизвольного протекания процесса гумификации в тёплое время года. Формирование гумусовых кислот носит энтальпийно-энтропийный характер, и уменьшение доли атомов кислорода с одновременным ростом степени хаотичности структур в ряду фульвовых – гиматомелановых – гуминовых кислот адекватно отражается в изменении всех термодинамических характеристик изучаемых объектов. Рост убыли значений энергии Гиббса от гуминовых кислот через гиматомелановые к фульвокислотам свидетельствует, по-видимому, о предпочтительном образовании более низкомолекулярной фракции с дальнейшим превращением её в высокомолекулярные гуминовые кислоты.

Ключевые слова: пелоиды, гумусовые кислоты, фульвовые кислоты, гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, термодинамические параметры.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS OF PELOIDS

Avvakumova N.P., Sharipova S.Kh., Krivopalova M.A., Zhdanova A.V., Katunina E.E., Glubokova M.N. Fomin I.V.

*Samara State Medical University, Samara, e-mail: avzhdanova@mail.ru*

The thermodynamic characteristics of humic acids of low-mineralized silt sulphide muds were calculated in this study, using the physico-chemical method for determining the thermodynamic parameters of soil objects. The calculated values of entropy, enthalpy, and Gibbs energy of fulvic, hmatomelanoic and humic acids prove the applicability of these theoretical approaches and show the interrelation of the obtained characteristics with the standard ideas about the process of the formation of high-molecular weight biopolymers - humic acids of peloids. The structure and properties of peloids based on specific organic substances are strongly influenced by the temperature regime and hydrochemical conditions of mud formation. For hmatomelanic and humic acids variation of parameters such as entropy change, enthalpy and Gibbs energy have the same trend and characterized by negative values, and have a minimum values in summer, a little increasing in autumn and have a maximum in spring. It is apparently connected with a significant increase in temperature in the spring compared with the winter temperature, and it stimulates the activity of microorganisms, accelerates the process of decomposition of root systems of perennial plants, that are best source of humus. Thermodynamic parameters for humic acids peloids in different seasons of the year prove the greatest chance of spontaneously flow of the process of humification in the warm season. The formation of humic acids has an enthalpy and entropy nature, and the decrease in the proportion of oxygen atoms with a simultaneous increase of the degree of chaotic-STI structures in a number of fulvic – hmatomelanic –humic acids is adequately reflected in changes in all the

**thermodynamic characteristics of the studied objects. Growth loss values of the Gibbs energy from humic acids using humatomelanic to fulvic acid apparently shows the preferential formation of more low molecular weight fraction with a further transformation into high molecular weight humic acid.**

Keywords: peloids, humus acids, fulvic acids, humic acids, humatomelanic acids, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermodynamic parameters.

Любая водная экосистема, являясь открытой термодинамической системой, имеет сложную систему подвижных биологических связей, которые нарушаются под воздействием антропогенных факторов. Антропогенное влияние отражается не только на видовом составе водных сообществ и соотношении численности слагающих их видов, но и на качестве иловых сульфидных грязей.

В составе нативной грязи выделяется группа специфических органических компонентов – гуминовых веществ, представленных гумином и подвижными составляющими – гумусовыми кислотами. В составе гумусовых кислот пелоидов на основании их молекулярно-массового распределения, а также растворимости в различных средах принято выделять группы фульвовых, гиматомелановых и гуминовых кислот [1]. Это высокомолекулярные соединения нестехиометрического состава, характеризующиеся гетерогенностью, полимолекулярностью, поли-, гетерофункциональностью. Структура макромолекул изменчива, неупорядоченна и формируется под влиянием динамично образующихся и разрывающихся химических связей различной этиологии.

В настоящее время процесс образования гуминовых веществ – гумификация, рассматривается не просто как утилизация органических остатков, а как образование нового класса природных соединений, необходимых для обеспечения непрерывности современных жизненных форм [2]. Глобальной является биопротекторная функция гуминовых веществ, обусловленная связыванием в прочные комплексы как ионов металлов, так и органических экотоксикантов [3]. В связи с изложенным весьма актуальны не только вопросы экологической чистоты и безопасности применения нативной грязи, но и теоретические аспекты ее генеза.

Целью работы явилось исследование возможности применения теоретических приемов, позволяющих рассчитать основные термодинамические характеристики почв, для гумусовых кислот иловых низкоминерализованных сульфидных грязей, а также выявление взаимосвязи термодинамических функций гумусовых кислот с позиций классических представлений об их строении и экопротекторной роли в биосфере.

**Материалы и методы.** Определение углерода, водорода и азота проводили на анализаторе фирмы «Карло Эрба» при температуре 1010 °С при постоянном потоке гелия.

Термодинамические параметры рассчитывали по результатам элементного анализа, принятого для гумусовых кислот почв [1]. Теплоемкость ( $C_p$ ) рассчитывали по уравнению:

$C_p = \sum C_i n_i$ , где  $C_i$  - атомная теплоемкость;  $n_i$  - число атомов согласно простейшей формуле гумусовых кислот [4].

Для расчета абсолютной энтропии ( $S^0$ ) и энтропии образования ( $\Delta S^0$ ) использовали эмпирическую формулу подсчета абсолютной энтропии твердых веществ:  $S^0 = 1,1 C_p$ .

Абсолютная энтропия  $S^0$  и энтропия образования  $\Delta S^0$  кислородсодержащих органических соединений связаны уравнением:

$$S^0 = 1,03 + 0,039 (7 + \Delta S^0)^2, \text{ где } S^0 \text{ и } \Delta S \text{ выражены в Дж/К}\cdot\text{г.}$$

Для анализа природных объектов вычисляют энергию Гиббса, используя соотношение:

$$\Delta G^0 = K \Delta H^0, \text{ где } K - \text{коэффициент пропорциональности.}$$

Для гумусовых кислот почв [5] установлена регрессионная зависимость

$$K = \sqrt[4]{0,689 - 0,0082C}, \text{ где } [C] - \text{массовое содержание углерода в процентах.}$$

Зная величину  $K$  и энтропии образования  $\Delta S^0$ , после несложного преобразования уравнения Гиббса-Гельмгольца, рассчитывали стандартную энергию Гиббса образования гумусовых кислот:  $\Delta G^0 = -K T \Delta S^0 / (1 - K)$ .

Значение энтальпии образования ( $\Delta H^0$ ) находили из уравнения:  $\Delta H^0 = \Delta G^0 / K$ .

**Результаты исследования и их обсуждение.** Гумусовые кислоты пелоидов образуются в анаэробных сильно восстановительных условиях, обусловленных высоким содержанием сероводорода и сульфид-ионов, и существенно отличаются условиями формирования от почвенных кислот. Тем не менее нами за основу расчета термодинамических функций использованы подходы, предложенные для характеристики гумусовых кислот почв [4-6]. Отсутствие в научной литературе информации по исследованию термодинамических функций в ряду гумусовых кислот пелоидов обусловило наблюдение сезонных колебаний, которые не могут не влиять на химические и биологические свойства исследуемых соединений.

В таблицах 1-3 приведены результаты элементного анализа сезонных проб пелоидов, на основании которых рассчитаны термодинамические характеристики фракций.

Таблица 1

Элементный состав фульвокислот

Определяемый показатель		Весна	Лето	Осень
Углерод	Масс.	31,61±0,90	25,06±0,71	31,18±1,10
	Мольн.	21,24±0,50	15,00±0,41	18,39±0,60

Водород	Масс.	5,82±0,15	7,61±0,22	7,69±0,21
	Мольн.	47,01±0,85	54,63±1,10	48,14±0,90
Азот	Масс.	1,98±0,03	3,13±0,06	2,49±0,03
	Мольн.	1,13±0,04	1,58±0,02	1,27±0,02
Кислород	Масс.	60,59±1,12	64,20±1,05	58,64±1,12
	Мольн.	30,61±0,60	28,79±0,51	25,93±0,80

Анализ количественных соотношений элементов показывает, что наиболее подвержены сезонным колебаниям фульвокислоты (табл. 1), в которых изменение содержания углерода достигает 18% и принимает минимальное значение в летний период. Для азота сезонные колебания составляют 15%, для водорода и кислорода - менее 10%. Слабые изменения в элементном составе по сезонам выражены у гиматомелановых кислот, результаты этих исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2

Элементный состав гиматомелановых кислот

Определяемый показатель		Весна	Лето	Осень
Углерод	Масс.	52,19±1,20	59,60±1,30	56,59±1,40
	Мольн.	32,41±0,60	36,33±0,95	34,71±1,10
Водород	Масс.	6,46±0,20	6,58±0,35	6,55±0,40
	Мольн.	48,14±0,90	48,10±1,20	48,16±1,50
Азот	Масс.	3,27±0,06	2,26±0,04	2,79±0,04
	Мольн.	1,71±0,03	1,17±0,03	1,47±0,02
Кислород	Масс.	38,08±1,20	31,56±1,20	34,07±1,40
	Мольн.	17,73±0,49	14,40±0,80	15,66±1,00

Для всех элементов сезонные колебания не выходят за пределы 10%. Исключение составляет азот, содержание которого изменяется от 1,47 до 2,79 и колебание равно ±19%.

Гуминовые кислоты обладают практически постоянным элементным составом независимо от времени года (табл.3), колебания здесь не превышают 6%.

Таблица 3

Элементный состав гуминовых кислот

Определяемый показатель		Весна	Лето	Осень
Углерод	Масс.	54,25±1,40	54,47±1,35	55,87±1,48
	Мольн.	37,70±1,10	41,23±0,95	39,26±0,83
Водород	Масс.	4,88±0,06	3,83±0,03	4,71±0,05
	Мольн.	40,70±1,60	34,79±0,75	39,68±1,10
Азот	Масс.	4,12±0,05	3,33±0,04	4,03±0,07
	Мольн.	2,42±0,03	2,18±0,03	2,44±0,05
Кислород	Масс.	36,75±1,20	38,38±1,10	35,39±1,10
	Мольн.	19,18±0,07	21,80±1,00	18,62±0,95

Следует отметить, что содержание кислорода в фульвовых кислотах превышает аналогичный показатель гуминовых и гиматомелановых кислот приблизительно в 1,5–2 раза.

Поскольку истинные значения молярных масс гумусовых кислот неизвестны, то более корректно и информативно сопоставление термодинамических характеристик, отнесенных к единице массы вещества. Как видно из приведенных данных, значения удельной теплоемкости и абсолютной энтропии фульвокислот, рассчитанные на 1 грамм объекта исследования, несколько повышаются от весеннего периода к осеннему (табл. 4). Изменения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса характеризуются убылью и достигают максимальных значений в осенний период. Таким образом, все термодинамические характеристики в случае фульвокислот достигают своих максимальных значений осенью.

Таблица 4

Термодинамические функции фульвокислот

Т/д функция	Единицы измерения	Сезон года		
		Весна	Лето	Осень
C <sub>p</sub>	Дж/К·моль	995,25	884,09	873,72
	Дж/К·г	1,41	1,45	1,57
S <sup>0</sup>	Дж/моль	729,03	628,49	597,98
	Дж/г	1,03	1,03	1,07
ΔS <sup>0</sup>	Дж/моль	-4900,10	-4361,44	-4465,27
	Дж/г	-6,92	-7,15	-8,01
ΔH <sup>0</sup>	кДж/моль	-7685,40	-6501,80	-7003,50
	кДж/г	-10,86	-10,66	-12,57
ΔG <sup>0</sup>	кДж/моль	-6225,20	-5202,10	-5672,80

	кДж/г	-8,79	-8,53	-10,20
--	-------	-------	-------	--------

Для гиматомелановых и гуминовых кислот колебания значений таких параметров, как изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса, имеют одинаковую тенденцию (табл. 5, 6) и характеризуются отрицательными значениями, которые минимальны в летний период, несколько увеличиваются (приблизительно на 10%) в осенний период и максимальны в весенний сезон. Это связано, по-видимому, со значительным повышением температуры в весенний период по сравнению с зимним, что активизирует жизнедеятельность микроорганизмов, ускоряет процессы разложения корневых систем многолетних растений, являющихся наилучшим источником гумуса.

Таблица 5

Термодинамические функции гиматомелановых кислот

Функция	Единицы измерения	Сезон года		
		Весна	Лето	Осень
$C_p$	Дж/К•моль	599,30	825,66	683,58
	Дж/К•г	1,37	1,24	1,36
$S^0$	Дж/моль	466,00	822,15	546,24
	Дж/г	1,07	1,24	1,09
$\Delta S^0$	Дж/моль	-2640,84	-3140,59	-2916,43
	Дж/г	-6,03	-4,72	-5,81
$\Delta H^0$	КДж/моль	-2713,70	-2836,10	-2803,50
	КДж/г	-6,22	-4,30	-5,59
$\Delta G^0$	КДж/моль	-1926,70	-1900,20	-1934,40
	КДж/г	-4,41	-2,86	-3,86

Минимальное значение атомной теплоемкости указанные фракции имеют в летний период и при движении к весеннему и осеннему времени эти параметры имеют тенденцию к увеличению. Изменения абсолютной энтропии гиматомелановых и гуминовых кислот обратны колебаниям атомной теплоемкости и достигают максимальных показателей в летнее время, снижаются в осенний период и минимальны в весеннее время.

Таблица 6

Термодинамические функции гуминовых кислот

Функция	Единицы измерения	Сезон года		
		Весна	Лето	Осень

$C_p$	Дж/К•моль	422,63	469,83	414,37
	Дж/К•г	1,23	1,14	1,21
$S^0$	Дж/К моль	417,40	559,38	429,43
	Дж/Кг	1,21	1,36	1,25
$\Delta S^0$	Дж/К моль	-1673,22	-1688,70	-1593,57
	Дж/К г	-4,86	-4,09	-4,64
$\Delta H^0$	кДж/моль	-1673,22	-1688,75	-1531,90
	кДж/г	-4,90	-4,09	-4,46

На структуру и свойства пелоидопрепаратов на основе специфических органических веществ оказывают большое влияние термодинамические и гидрохимические условия формирования грязей. Основным фактором, влияющим на состав и свойства исследуемых веществ, является активность микрофлоры, зависящая от биогеохимических условий формирования грязевой залежи. Несмотря на незначительные колебания термодинамических характеристик гумусовых кислот, выявлена тенденция роста всех параметров в весенний период времени. Это может быть связано с температурным режимом водоемов, внутри которых происходит формирование пелоидов, представляющих собой продукт переработки микроорганизмами постмортальных остатков растительных и животных организмов. Активность бактериальных форм жизни, состав и количество планктона подвержены сезонным колебаниям, и, следовательно, интенсивность формирования автохтонного органического вещества максимальна в теплый период времени. Это совпадает с закономерностями изменения термодинамических параметров фракций пелоидов и доказывает применимость теории Ю.Н. Водяницкого к исследуемым объектам.

Сезонная вариативность позволила выявить общие тенденции изменений термодинамических характеристик, но она не имеет катастрофических значений, поэтому для проведения сравнительного анализа фракций гумусовых кислот пелоидов использованы средние значения термодинамических параметров с учетом всех сезонных значений (табл. 7).

Таблица 7

Средние термодинамические функции в ряду гумусовых кислот

Функция	Единицы измерения	Фульвокислоты	Гиматомелановые кислоты	Гуминовые кислоты
	Молекулярная масса, а.е.м.		14951	27029
$C_p$	Дж/К моль	917,68	702,85	435,60

	Дж/К г	1,47	1,32	1,18
$S^0$	Дж/К моль	651,83	611,5	468,74
	Дж/К г	1,04	1,14	1,27
$\Delta S^0$	Дж/К моль	-4575,60	-2899,29	-1651,83
	Дж/К г	-7,33	-5,42	-4,49
$\Delta H^0$	кДж/моль	-7063,60	-2784,40	-1631,29
	кДж/г	-11,31	-5,21	-4,43
$\Delta G^0$	кДж/моль	-5700,00	-1920,43	-1372,40
	кДж/г	-9,13	-3,92	-3,73

Массовая удельная теплоемкость вещества зависит от атомной теплоемкости элементов, входящих в состав молекулы. Теплоемкость фульвокислот, по нашим результатам, составляет 1,47 кДж К/г, что больше показателей теплоемкости гуминовых и гиматомелановых кислот в 1,25 и 1,1 раза соответственно. Это связано с элементным составом фульвокислот (таблица 1), в которых превалирует массовая доля кислорода. По справочным данным, теплоемкость кислорода выше, чем у водорода, и еще выше, чем у углерода.

Абсолютная энтропия гумусовых кислот, характеризующая степень неупорядоченности молекул, в исследуемом ряду возрастает от фульвокислот к гуминовым, что согласуется с фактом более высокой энтропии образования молекул ароматического ряда по сравнению с алифатическими соединениями и свидетельствует о преобладании ароматических фрагментов в структуре гуминовых кислот. Фульвокислоты, как фракция с наименьшей молекулярной массой, характеризуются большей упорядоченностью структурных фрагментов по сравнению с высокомолекулярными фракциями гуминовых и гиматомелановых кислот, имеющих надмолекулярные взаимодействия различной этиологии.

Величины энтальпии ( $\Delta H^0$ ) для всех гумусовых кислот имеют отрицательные значения, возрастающие от гуминовых к фульвокислотам (таблица 7), что характеризует более высокую энергоемкость фульвокислот в связи с повышенным содержанием в их составе атомов кислорода.

Интегральным показателем, связывающим энтальпийный и энтропийный факторы, является величина свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ). Отрицательные значения  $\Delta G^0$  для исследуемых объектов возрастают от гуминовых к фульвокислотам, что свидетельствует о предпочтительном образовании более низкомолекулярной фракции. Это логично с позиций формирования высокомолекулярных субстратов гуминовых и гиматомелановых кислот, структура которых представляет собой стохастический клубок постоянно меняющейся



формы за счет непрерывных процессов образования и разрушения межмолекулярных связей. В процессе переработки микроорганизмами фульвокислоты включаются в процессы образования более высокомолекулярных фракций гумусовых кислот, являясь, таким образом, их генетическими предшественниками. Гиматомелановые и фульвокислоты более активно участвуют в процессах жизнедеятельности микроорганизмов, выступая для них более доступным энергетическим материалом.

Процесс формирования гумусовых кислот носит энтальпийно-энтропийный характер, и уменьшение доли атомов кислорода с одновременным ростом степени хаотичности структур в ряду фульвовых – гиматомелановых – гуминовых кислот адекватно отражается в изменении всех термодинамических характеристик изучаемых объектов.

### **Выводы**

1. Теоретические приёмы расчёта основных термодинамических характеристик почв применены к расчёту термодинамических характеристик гумусовых кислот иловых низкомолекулярных сульфидных гязей.
2. Массовая удельная теплоёмкость, зависящая от атомной теплоёмкости элементов, составляющих вещество, максимальна в случае фульвокислот, что можно объяснить высокой массовой долей в них атомов кислорода, теплоёмкость которых выше, чем теплоёмкость атомов водорода и углерода.
3. Рассчитанные значения ряда термодинамических параметров для фульвовых, гиматомелановых и гуминовых кислот в разные сезоны года подтверждают наибольшую вероятность самопроизвольного протекания процесса гумификации в тёплое время года.
4. Возрастание отрицательных значений энергии Гиббса от гуминовых кислот через гиматомелановые к фульвокислотам свидетельствует, по-видимому, о предпочтительном образовании более низкомолекулярной фракции с дальнейшим превращением её в более высокомолекулярные гуминовые кислоты.
5. Образование гумусовых кислот носит энтальпийно-энтропийный характер, происходит с выделением тепла и образованием стохастического клубка высокомолекулярных биополимеров, сопровождается образованием новых связей различной природы, что подтверждается отрицательными значениями приращений энтропии, энтальпии, энергии Гиббса.

### **Список литературы**

1. Аввакумова Н.П., Катунина Е.Е., Кривопалова М.А. и др. Характеристика фракционного состава иловых сульфидных гязей различной минерализации // Известия

- Самарского научного центра Российской академии наук. - 2017. - Т. 19. - № 2-2. - С. 201-206.
2. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... докт. хим. наук. – М., 2012. - С. 351.
  3. Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Глубокова М.Н. и др. Гуминовые вещества как регуляторы экологического гомеостаза // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Социальные, гуманитарные, медико-биологические науки. - 2016. - Т. 18. - № 2. - С. 267.
  4. Водяницкий Ю.Н. Использование термодинамических показателей для описания гумусовых кислот почв // Почвоведение. – 2000. - № 1. - С. 50-55.
  5. Пуртова Л.Н., Костенков Н.М. Энергозапасы и термодинамические показатели гуминовых кислот почв равнин юга Дальнего Востока России // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. - № 5. – С. 66-72.
  6. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Дроздова О.Ю. Термодинамика процесса ассоциации гуминовых кислот // X Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле». – М., 2011. - С. 261.