

УДК 546.72+631  
AGRS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/118/01>

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТИТА И ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

©Жаркынбаева Р. А., ORCID: 0000-0003-4697-3134, SPIN-код: 4664-5594,  
Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызстан, [jarkynbaeva79@mail.ru](mailto:jarkynbaeva79@mail.ru)

## STUDY OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF NANOCOMPOSITES BASED ON GOETHITE AND HUMIC SUBSTANCES

©Zharkynbaeva R., ORCID: 0000-0003-4697-3134, SPIN-code: 4664-5594,  
Osh State University, Osh, Kyrgyzstan, [jarkynbaeva79@mail.ru](mailto:jarkynbaeva79@mail.ru)

**Аннотация.** Биологическая активность одна из важнейших свойств нанокompозитов. Нанокompозиты на основе гетита и гуминовых веществ представляют собой железосодержащие нанокompозиты 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 нанокompозитов на основе гетита и гуминовых веществ является актуальным направлением. Определены механизмы образования нанокompозитов гетита с органическими веществами. Результаты исследования: изучено взаимодействия водорастворимых гуминовых кислот (ГК) с Fe(гидр)оксидами ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полимеризованные аморфные фазы железа). Определены механизмы образования нанокompозитов гетита с органическими веществами. Выводы: оксиды железа сильно взаимодействуют с отрицательным зарядом поверхности ГК. Получены наногибридные композиты гетита ( $\alpha$ -FeOOH) с углеродсодержащими органическими веществами (активированным углем, гуминовыми кислотами). Определена токсичность и исследована биологическая активность синтезированных железосодержащих препаратов.

**Abstract.** 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. To investigate the biological activity of nanocomposites based on hectorite and humic substances. Materials and methods: mechanisms of formation of hectorite nanocomposites with organic substances were determined. Interactions between water-soluble humic acids (HA) and Fe(oxy)hydroxides ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, polymerized amorphous iron phases) were studied. The mechanisms of formation of hectorite nanocomposites with organic substances were identified. Conclusions: iron oxides strongly interact with the negative surface charge of humic acids. Nanohybrid composites of hectorite ( $\alpha$ -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.

**Ключевые слова:** биологическая активность, наноккомпозиты, гетит, гуминовые вещества, оксида железа, гуминовые кислоты.

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

Наноккомпозиты определяются как структурированные материалы со средним размером одной из фаз менее 100 нм обладающие биологической активностью. Наноккомпозит представляет собой твердый материал, характеризующийся множеством фаз, причем по крайней мере одна фаза имеет размеры в одном, двух или трех направлениях менее 100 нм. Альтернативно, он может иметь структуры с наномасштабными повторяющимися расстояниями между различными фазами, составляющими материал [1].

Гуминовые вещества (ГВ) — это широко распространенные в природе комплексы биологически активных веществ микробиологического, растительного или животного происхождения. Богатые источники этих соединений почва, перегной, торф, сапропель, природная вода и различные другие среды. Наночастицы оксида железа применимы в развитии наномедицины благодаря их универсальным функциям в наномасштабе, некоторые биомедицинские недостатки, например, плохое разрешение магнитно-резонансной томографии (МРТ) на основе железосодержащих наноккомпозитов, могут быть преодолены путем совместного включения на них оптических зондов, которые могут быть либо молекулярными, либо на основе наночастиц [2].

Гетит в основном состоит из Fe, O и OH, которые различаются и называются на основе различий в содержании воды. Имеет большую впитывающую способность из-за большой площади поверхности и типичного структурного расположения. Он может содержать переменные количества примесей, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO и SiO<sub>2</sub>, которые иногда достигают уровня 5% [3].

Goethite ( $\alpha$ -FeOOH; Gt) is a widely distributed iron mineral in water, soil and sediment environments and has been considered a relatively stable sorbent in the natural environment due to its high specific surface area (SSA), surface charge and abundance of Fe-OH [4].

Было обнаружено, что наноразмерные минералы оксида железа в почве, особенно гетит, снижают жизнеспособность бактерий, что помогает контролировать распространение патогенов человека. Однако мало что известно об антибактериальном действии оксидов железа с разным размером частиц. Наш результат показал, что гетит микроразмера проявлял более эффективную антибактериальную активность против E. coli O157:H7, чем гетит наноразмера. Основные антибактериальные механизмы были дополнительно исследованы с помощью рамановской микроспектроскопии отдельных клеток. Воздействие наноразмерного гетита увеличило уровни веществ, связанных с рибонуклеозидами, фенилаланина и аденозин-5'-трифосфата, а также снизило уровни гликогена, белков и липополисахаридов, а также поринов внешней мембраны [5].

Взаимодействие между гуминовыми веществами (ГВ) и оксидами железа интенсивно исследуется на протяжении последних 40 лет. Первые разработки произошли в 1981 г. [6], когда с помощью изотерм адсорбции было изучено взаимодействие водорастворимых гуминовых кислот (ГК) с Fe(гидр)оксидами ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полимеризованные аморфные фазы железа) показывая, что оксиды железа сильно взаимодействуют с отрицательным зарядом поверхности ГК [7].

Впоследствии исследователи стали рассматривать комплекс молекулярной динамики ГК, диспергированных в почве и воде окружающей среды, включая агрегацию и растворение

явление, гидрофобность и гидрофильность, структурную стабильность, механизм комплексообразования и т. д. [8].

### Материал и методы исследования

Работа выполнена на основе литературного обзора публикаций о железосодержащих нанокompозитах с гуминовыми веществами. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами трехвалентного железа в водных растворах изучалось также методом люминесцентной спектроскопии. Ионы железа (III) влияют на флуоресцирующие свойства гуминовых кислот.

Изучались изменения спектрально-люминесцентных свойств гуминовых кислот в воде при добавлении различных концентраций хлорида железа и при изменении pH. Анализ химического окружения железа в составе соединений железа с ГВ был проведен методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре. В рамках этого эксперимента были исследованы три вида синтезированных гуматов железа.

### Результаты и обсуждение

Гуминовая кислота (ГК) является типичным представителем природного ОВ и наиболее часто встречающимся органическим соединением в почве, обладающим обильными гидроксильными и карбоксильными группами, которые облегчают 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 [9]. Гетит можно получить в лаборатории различными способами, такими как окисление раствора железа [10], осаждение раствора железа [11] или термическое превращение [12].

Возможные механизмы взаимодействия органических веществ (ОВ) с гетитом приведены на Рисунке.

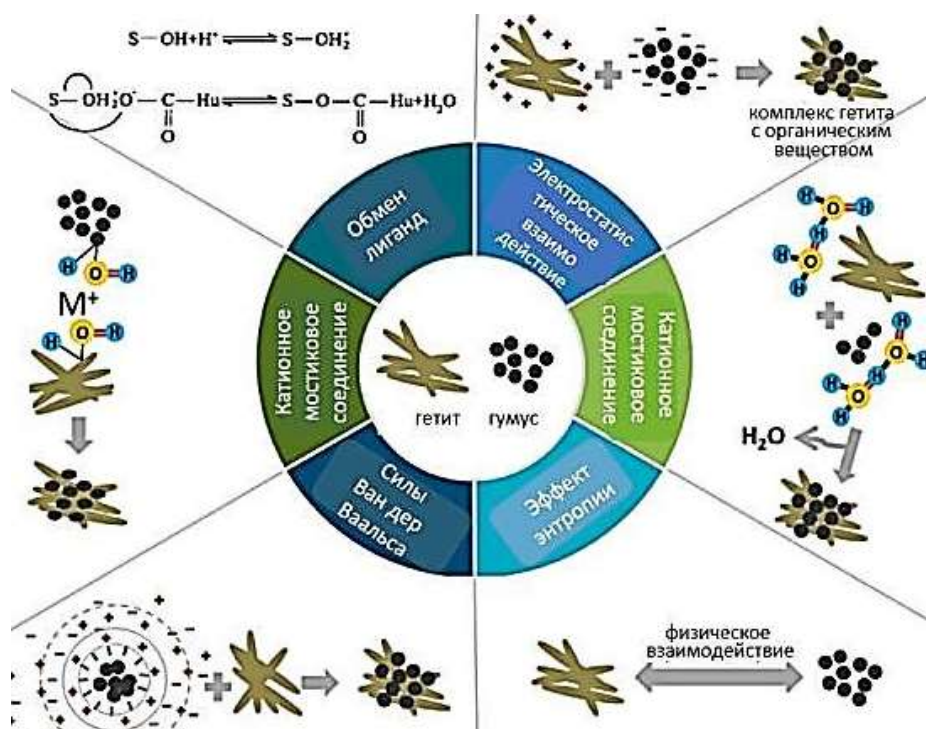


Рисунок. Возможные механизмы взаимодействия органических веществ (ОВ) с гетитом. В основном к ним относятся анионный обмен (электростатическое взаимодействие), лигандный обмен, гидрофобное взаимодействие, энтропийный эффект, сила Ван-дер-Ваальса и катионные мостики [7]

Образование нанокompозитов гетита с оргпническими веществами происходит следующим образом:

1. Электростатическое взаимодействие контролируется кулоновской силой, которая возникает в результате отрицательно заряженного ОМ и положительно заряженный гетит при слегка кислом или кислом рН;

2. Обмен лигандами в основном включает образование комплексы путем реакции координации между кислотными функциональными группами группы ОВ, включая карбоксил и фенольный гидроксил группы, и гидроксильные группы на гетите.

3. Гидрофобное взаимодействие обусловлено некоторыми неполярными компоненты ОВ, обладающие гидрофобностью, что приводит к их отчуждение от молекул воды и адсорбция на поверхность гетита;

4. Эффект энтропии означает что комплексообразование или адсорбция между ОВ и гетитом происходит обусловлен физической адсорбцией, которая способствует энтропии изменения;

5. Сила Ван дер Ваальса вклад в адсорбцию обычно невелик, но показывает лишь относительно важную роль в сильном ионном силовая система. В случае сильной ионной силы ОМ сжимается, вызывая утончение двойного электрического слоя, и уменьшение полимера при электростатическом отталкивании [7].

Установленные значения мессбауэровских параметров железа в Таблице 1 соответствуют степени окисления  $\text{Fe}^{+3}$  и удовлетворительно согласуются с приведенными в литературе данными для эндогенного железа в составе гуминовых веществ ( $I_s 0,35 \pm 0,1$ ,  $Q_s 0,51 \pm 0,01$  мм/с). Близкие параметры ( $I_s 0,38$ ,  $Q_s 0,8$  мм/с) приводятся также другими исследователями.

Таблица  
ПАРАМЕТРЫ ИССЛЕДОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЖЕЛЕЗА, РАССЧИТАННЫЕ ИЗ  
МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

| Препарат | Степень окисления Fe | Подспектр | $I_s$ , мм/с | $Q_s$ , мм/с | $G$ , мм/с | $SOTH$ , % |
|----------|----------------------|-----------|--------------|--------------|------------|------------|
| Fe–ГКм   | +3                   | Д2        | 0,34         | 0,54         | 0,36       | 32,76      |
|          | +3                   | Д1        | 0,38         | 0,59         | 0,36       | 36,74      |
| Fe- ФК   | +3                   | Д2        | 0,38         | 0,62         | 0,51       | 58,28      |
| Fe–ГК    | +3                   | Д1        | 0,38         | 0,60         | 0,36       | 40,85      |

Полученные данные позволяют предположить, что искусственно внесенное в процессе синтеза железо имеет такое же химическое окружение, что и природное (эндогенное) железо гуминовых веществ, которое, согласно общепринятому мнению, является биологически доступным. Имеются данные о существовании нескольких типов позиций  $\text{Fe(III)}$  в составе ГВ, в двух из которых железо образует прочные связи с органической матрицей, при этом оно достаточно устойчиво к восстановлению и дополнительному комплексообразованию с другими лигандами и находится либо в тетраэдрическом ( $I_s 0,18$ ,  $Q_s 0,67$  мм/с), либо в октаэдрическом окружении ( $I_s 0,65$ ,  $Q_s 0,68$  мм/с). В третьей позиции  $\text{Fe(III)}$  адсорбируется на внешней поверхности ГВ и находится в октаэдрическом окружении ( $I_s 0,40$ ,  $Q_s 0,60$  мм/с), будучи слабо связанным с лигандом. Значения мессбауэровских параметров железа (III), полученные нами для гуматов, близки к приведенным для железа в третьей позиции, то есть атомы железа находятся в октаэдрическом окружении и слабо связаны с лигандом.

В состоянии адсорбции ГВ и другие ОВ завернуты на поверхности гетита. Из-за переменного заряда гетита отрицательно заряженное ОВ легко адсорбируется на минерале

поверхность с образованием комплекса. В состоянии соосаждения гуминовые молекулы участвуют в процессе образования гетит, который может избирательно сохранять ароматические соединения [13].

Взаимодействие между гетитом и органическим веществом повлияет на адсорбцию ионов металлов, что влияет на их миграцию и биодоступность в воды и почвы, тогда как адсорбция ОВ гетитом будет также влиять на разложение загрязняющих веществ в окружающей среде [14].

Подвижность коллоидов гетита, покрытых органическим веществом, изучали в кварцевом песке, покрытом гетитом, и в ненарушенных недрах, богатых естественными оболочками оксида железа. Классические взаимодействия Держагина-Ландау-Вервея-Овербика, расширенные кислотно-основными параметрами Льюиса, были оценены между коллоидами и песком, покрытым гетитом, на основе зета-потенциалов и углов смачивания сидячих капель. Коллоиды полностью удерживались в песке, покрытом гетитом, тогда как предварительная обработка твердой матрицы растворенным органическим веществом (РОВ) обеспечивала последующий транспорт коллоидов. Значения зета-потенциала показали, что песок, покрытый гетитом, был сильно модифицирован в результате предварительной обработки РОВ [15].

### *Вывод*

Было изучено взаимодействие водорастворимых гуминовых кислот (ГК) с Fe(гидр)оксидами ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полимеризованные аморфные фазы железа) показывая, что оксиды железа сильно взаимодействуют с отрицательным зарядом поверхности ГК. Определены механизмы образования нанокompозитов гетита с органическими веществами. Установленные нами значения мессбауэровских параметров железа в Таблице соответствуют степени окисления железа и удовлетворительно согласуются с приведенными в литературе данными для эндогенного железа в составе гуминовых веществ.

### *Список литературы:*

1. Saravanan H., Subramani T., Rajaramon S., David H., Sajeevan A., Sujith S., Solomon A. P. Exploring nanocomposites for controlling infectious microorganisms: Charting the path forward in antimicrobial strategies // *Frontiers in Pharmacology*. 2023. V. 14. P. 1282073. <https://doi.org/10.3389/fphar.2023.1282073>
2. Маметова А. С., Жаркынбаева Р. А., Гаффорова Х. И., Абдуллаева Ж. Д. Железосодержащие нанокompозиты на основе гуминовых веществ // *Бюллетень науки и практики*. 2021. Т. 7. №10. С. 25-30. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/71/03>
3. Klein C., Hurlbut C. S. Jr. *Manual of mineralogy*. 1985.
4. Liu Z., Mukherjee M., Wu Y., Huang Q., Cai P. Increased particle size of goethite enhances the antibacterial effect on human pathogen *Escherichia coli* O157: H7: a raman spectroscopic study // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 405. P. 124174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124174>
5. Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides // *Geochimica et cosmochimica acta*. 1981. V. 45. №2. P. 191-199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90162-9)
6. Di Iorio E., Circelli L., Angelico R., Torrent J., Tan W., Colombo C. Environmental implications of interaction between humic substances and iron oxide nanoparticles: A review // *Chemosphere*. 2022. V. 303. P. 135172. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135172>

7. Yi S., Chen X., Cao X., Yi B., He W. Influencing factors and environmental effects of interactions between goethite and organic matter: A critical review // *Frontiers in environmental science*. 2022. V. 10. P. 1023277. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1023277>
8. Arroyave J. M., Waiman C. C., Zanini G. P., Avena M. J. Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics // *Chemosphere*. 2016. V. 145. P. 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.082>
9. Cheng W., Zhou L., Marsac R., Boily J. F., Hanna K. Effects of organic matter–goethite interactions on reactive transport of nalidixic acid: Column study and modeling // *Environmental Research*. 2020. V. 191. P. 110187. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110187>
10. Gilbert F., Refait P., Lévêque F., Remazeilles C., Conforto E. Synthesis of goethite from Fe (OH) 2 precipitates: Influence of Fe (II) concentration and stirring speed // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008. V. 69. №8. P. 2124-2130. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.010>
11. Jaiswal A., Banerjee S., Mani R., Chattopadhyaya M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. V. 1. №3. P. 281-289. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>
12. Cornell R. M., Schwertmann U. iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-vch, 2003. V. 664. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>
13. Carstens J. F., Bachmann J., Neuweiler I. Effects of organic matter coatings on the mobility of goethite colloids in model sand and undisturbed soil // *European Journal of Soil Science*. 2018. V. 69. №2. P. 360-369. <https://doi.org/10.1111/ejss.12510>
14. Zhang P., Ma M., Meng X., Shao Y., Liu A. Effects of dissolved black carbon bound with goethite on physicochemical properties and adsorption capacity for imidacloprid: Adsorption versus coprecipitation // *Frontiers in Environmental Science*. 2022. V. 10. P. 1013282. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1013282>
15. Xing B., Graham N., Yu W. Transformation of siderite to goethite by humic acid in the natural environment // *Communications Chemistry*. 2020. V. 3. №1. P. 38. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0284-3>

#### References:

1. Saravanan, H., Subramani, T., Rajaramon, S., David, H., Sajeevan, A., Sujith, S., & Solomon, A. P. (2023). Exploring nanocomposites for controlling infectious microorganisms: Charting the path forward in antimicrobial strategies. *Frontiers in Pharmacology*, 14, 1282073. <https://doi.org/10.3389/fphar.2023.1282073>
2. Mametova, A., Zharkynbaeva, R., Gafforova, Kh., & Abdullaeva, Zh. (2021). Iron Containing Nanocomposites Based on Humic Substances. *Bulletin of Science and Practice*, 7(10), 25-30. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/71/03>
3. Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1985). Jr. Manual of mineralogy.
4. Liu, Z., Mukherjee, M., Wu, Y., Huang, Q., & Cai, P. (2021). Increased particle size of goethite enhances the antibacterial effect on human pathogen Escherichia coli O157: H7: a raman spectroscopic study. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124174>
5. Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et cosmochimica acta*, 45(2), 191-199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90162-9)
6. Di Iorio, E., Circelli, L., Angelico, R., Torrent, J., Tan, W., & Colombo, C. (2022). Environmental implications of interaction between humic substances and iron oxide nanoparticles: A review. *Chemosphere*, 303, 135172. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135172>

7. Yi, S., Chen, X., Cao, X., Yi, B., & He, W. (2022). Influencing factors and environmental effects of interactions between goethite and organic matter: A critical review. *Frontiers in environmental science*, 10, 1023277. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1023277>
8. Arroyave, J. M., Waiman, C. C., Zanini, G. P., & Avena, M. J. (2016). Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics. *Chemosphere*, 145, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.082>
9. Cheng, W., Zhou, L., Marsac, R., Boily, J. F., & Hanna, K. (2020). Effects of organic matter-goethite interactions on reactive transport of nalidixic acid: Column study and modeling. *Environmental Research*, 191, 110187. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110187>
10. Gilbert, F., Refait, P., Lévêque, F., Remazeilles, C., & Conforto, E. (2008). Synthesis of goethite from Fe (OH) 2 precipitates: Influence of Fe (II) concentration and stirring speed. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8), 2124-2130. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.010>
11. Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 281-289. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>
12. Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>
13. Carstens, J. F., Bachmann, J., & Neuweiler, I. (2018). Effects of organic matter coatings on the mobility of goethite colloids in model sand and undisturbed soil. *European Journal of Soil Science*, 69(2), 360-369. <https://doi.org/10.1111/ejss.12510>
14. Zhang, P., Ma, M., Meng, X., Shao, Y., & Liu, A. (2022). Effects of dissolved black carbon bound with goethite on physicochemical properties and adsorption capacity for imidacloprid: Adsorption versus coprecipitation. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 1013282. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1013282>
15. Xing, B., Graham, N., & Yu, W. (2020). Transformation of siderite to goethite by humic acid in the natural environment. *Communications Chemistry*, 3(1), 38. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0284-3>

Работа поступила  
в редакцию 14.07.2025 г.

Принята к публикации  
20.07.2025 г.

---

Ссылка для цитирования:

Жаркынбаева Р. А. Исследование биологической активности нанокмполитов на основе гетита и гуминовых веществ // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №9. С. 13-19. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/118/01>

Cite as (APA):

Zharkynbaeva, R. (2025). Study of the Biological Activity of Nanocomposites Based on Goethite and Humic Substances. *Bulletin of Science and Practice*, 11(9), 13-19. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/118/01>