

УДК 547.992:535.371

ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Буркова В.Н., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Савельева А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Исследованы твердофазные механохимические превращения гуминовых кислот разного генезиса: из верхового и низинного торфа, окисленного и бурого угля, сапропелита. Установлена зависимость структурных превращений гуминовых кислот от условий механохимического воздействия.

Ключевые слова: каустобиолиты, торф, уголь, сапропелиты, гуминовые кислоты, механоактивация, превращения

SOLID-PHASE MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF HUMIC ACIDS OF DIFFERENT GENESIS

Burkova V.N., Yudina N.V., Maltseva E.V., Savelyeva A.V.

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk,
e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Solid-phase mechanochemical transformations of humic acids of extracted from sources of different genesis: highbog and valley peat, oxidized and brown coal, and sapropelites are investigated. A dependence of the structural transformations of humic acids on the conditions of mechanochemical activation is established.

Keywords: caustobioliths, peat, coal, sapropelites, humic acids, mechanical activation, transformations

Отличительной особенностью химического строения гуминовых кислот (ГК), независимо от источника происхождения, является наличие каркасной части в виде ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и карбоксильными, гидроксильными и метоксильными группами, и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами. Благодаря такому фрагментному составу ГК выполняют ряд важных экологических функций в биосфере, связанных с их способностью к адсорбционным, ион-ионным и донорно-акцепторным взаимодействиям. [1]. Не являясь индивидуальными веществами, ГК иммобилизуют соединения как неорганической, так и органической природы, снижая их токсическое воздействие.

Гуминовые кислоты, выделенные из торфа, бурого угля, почвы, компостов, обладают высокой биологической активностью в сравнении с ГК самой почвы. Это объясняется тем, что функциональные группы в них, определяющие реакционную способность, растворимость и биологическую активность, блокированы катионами металлов [1, 2].

Показана возможность окисления и активации ГК в процессе переработки торфа и получения на их основе высокоэффективных стимуляторов роста растений. В результате окислительно-гидролитических процессов в торфе происходит деструкция

полисахаридов и протеинов, переход в жидкую фазу активированных ГК, обогащенных кислородсодержащими функциональными группами, меланоидинов, пектинов, аминокислот. Согласно этой технологии разработаны гуминовые препараты для растениеводства: оксидат торфа, гидрогумат и оксигумат [2, 3].

Гуминовые препараты, полученные с использованием окислительных процессов, обычно оказываются более активными. В [4] показано, что защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в условиях абиотических стрессов усиливается с введением хиноидных фрагментов в их структуру.

Обогащение гуминовых веществ гидрохинонными, пирокатехиновыми, орто- и пара-бензохинонными и другими хиноидными фрагментами путем конверсии фенолов в хиноны в щелочной среде или методом привитой сополимеризации с гидрохиноном, пирокатехином или п-бензохиноном способствует повышению их комплексобразующей способности. Методы гидросилирования гуминовых веществ оказались недостаточно эффективны и характеризовались преобладанием побочных окислительных реакций, приводящих к возникновению карбоксильных групп. При фенолформальдегидной поликонденсации гуминовых кислот с орто- и пара-дигидроксибензолами наблюдалось увеличение в 2-4 раза фенольных фрагментов.

Одним из эффективных способов целенаправленного изменения фрагментного состава, повышения количества функциональных групп в макромолекулах ГК является интенсивная механоактивация (МА) твердых каустобиолитов. Изменение реакционной способности ГК после МА связано с уменьшением молекулярной массы, разрывом химических связей и образованием радикалов [5, 6].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись твердые каустобиолиты: верховой и низинный торф, окисленный и бурый уголь, сапропелиты.

Механоактивацию (МА) проводили в мельнице-активаторе планетарного типа АПФ и виброцентриробежного ВЦМ без реагентов в среде воздуха, аргона, кислорода и с добавками 5% NaOH, 0,5 % мас. ультрадисперсного порошка цинка, 0,5% ультрадисперсного порошка меди, 5 % мас. аскорбиновой кислоты и 5 % мас. K₂S₂O₈, частота вращения ротора - 1850 об/мин, время пребывания обрабатываемого материала в зоне воздействия - 2 мин.

Гуминовые кислоты выделяли 0,1 н. NaOH при температуре 200С из расчета 150 мл раствора на 1г навески верхового торфа после удаления из него водорастворимых компонентов и липидов.

Фрагментный состав ГК определен ЯМР13С-спектроскопией на радиоспектрометре Bruker 300 (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0,6 с, интервал между импульсами (Td) 8 сек при ширине импульса 90°, длительность накопления спектра 24 ч. Навеску препарата 50-70 мг растворяли в 0,7 см³ 0,3 М NaOD.

Результаты исследования и их обсуждение

Одним из показателей для оценки превращений ГК на молекулярном уровне при механоактивации каустобиолитов является элементный состав. В таблице 1 приведен элементный состав гуминовых кислот, выделенных из торфов разного типа и степени разложения и из бурого угля. Из данных элементного анализа рассчитывали атомные отношения Н/С и О/С, которые характеризуют содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп, соответственно.

Таблица 1

Влияние механоактивации каустобиолитов на элементный состав выделенных гуминовых кислот

Условия обработки	Содержание, % мас.				Атомное отношение	
	С	Н	N	О	Н/С	О/С
Торф верховой пушицево-сфагновый R 15						
Без обработки	50,3	5,9	3,5	40,3	1,41	0,60
МА без реагентов	48,4	6,2	3,5	39,5	1,53	0,62
МА с NaOH	51,7	6,2	2,7	39,3	1,44	0,57
Торф верховой сфагновый R 5						
Без обработки	48,3	5,0	3,0	42,7	1,24	0,66
МА без реагентов	49,1	5,3	3,2	41,4	1,30	0,63
МА с NaOH	47,8	5,8	2,6	42,8	1,45	0,67
Торф низинный древесно-травяной R 15						
Без обработки	51,2	5,2	2,7	40,8	1,22	0,60
МА без реагентов	52,7	5,8	3,1	38,4	1,44	0,55
МА с NaOH	53,7	5,6	4,5	35,9	1,25	0,51
Торф низинный древесный R 25						
Без обработки	52,9	6,2	3,7	42,2	1,40	0,60
МА без реагентов	51,9	6,7	3,8	42,5	1,55	0,61
МА с NaOH	52,7	6,5	2,8	40,5	1,47	0,57
Уголь бурый						
Без обработки	58,5	5,7	1,0	34,8	1,17	0,45
МА без реагентов	59,2	5,7	0,9	34,2	1,16	0,45
МА с NaOH	61,5	6,0	0,5	32,0	1,17	0,39
ГФК Aldrich						
Без обработки	40,7	4,0	1,2	53,1	1,18	0,98

Механоактивация каустобиолитов без реагентов независимо от генезиса приводит к увеличению атомного отношения Н/С, что свидетельствует о возрастании доли алифатических фрагментов в макромолекулах ГК (табл. 1). Влияние механоактивации с NaOH сказывается в большей степени на значении отношения Н/С в ГК, выделенных из сфагнового торфа.

Для ГК из остальных образцов торфов и бурого угля эти изменения не существенны.

Кислород входит как в состав каркасной, так и в состав периферийной части макромолекулы. В последнем случае он сконцентрирован преимущественно в углеводных фрагментах. Насыщенность кислородом молекул ГК одинакова для верхового и низинного

торфа. Заметно снижается отношение О/С в ГК после механоактивации торфов и угля в присутствии NaOH (табл. 1).

Основным процессом превращения структуры ГК являются гидролиз, в результате которого происходит отщепление полисахаридной периферии, распад сложных эфиров, и окисление ароматического скелета. Соотношение наиболее устойчивого к превращениям ароматического скелета и

полисахаридной периферии в значительной степени отражают изменения в структуре ГК. Немаловажную роль в этом процессе играет адсорбированная вода на поверхности ГК. Образующиеся в результате разрыва химических связей при механическом воздействии радикалы взаимодействуют с молекулами воды, что приводит к уменьшению длины молекулярной цепи и накоплению гидроксилсодержащих фрагментов.

Таблица 2

Влияние условий механоактивации верхового торфа на фрагментный состав выделенных гуминовых кислот

Условия механоактивации	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, % отн.					
	COOH	CapO	CapCH	СалкO	CH3O	Салк
Без МА	14,5	12,1	13,6	26,9	3,1	29,7
МА + Ar*	8,8	5,7	20,6	24,6	3,4	36,8
МА + O2*	11,0	13,7	18,7	23,7	2,7	30,1
МА + Cu*	10,2	9,5	18,1	26,8	4,3	31,0
МА+Zn*	15,5	6,8	24,1	19,6	2,6	31,3
МА + AcK*	16,0	14,2	15,6	23,3	2,5	28,7
МА + K2S2O8	19,1	8,5	16,2	27,0	3,2	26,7

*механоактивация в среде аргона, кислорода, с добавками УДП меди, УДП цинка, AcK –аскорбиновой кислоты,

В табл. 2 приведены результаты исследований фрагментного состава ГК, выделенных из механоактивированного торфа в различных условиях. Для оценки протекания возможных реакций по данным ЯМР13С спектроскопии в выделенных образцах ГК определены показатели окисленности ароматических CapO/Cap+CapO и алкильных фрагментов CalkO/Calk, соотношение углеводных и ароматических

фрагментов CalkO/Cap+CapO, содержание карбоксильных и гидроксильных групп.

Одним из основных структурных звеньев ГК являются фенольные фрагменты. При их окислении происходит обогащение структуры ГК карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами. По данным ЯМР-13С-спектроскопии установлено, что количество гидроксильных групп возрастает в составе ГК только при МА торфа в среде кислорода и с добавкой аскорбиновой кислоты и снижается в 2-4 раза в восстановительных условиях обработки (рис. 1).

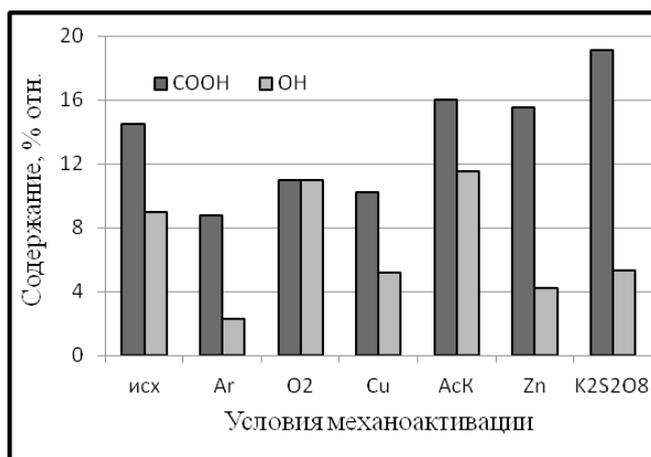


Рис. 1. Влияние условий МА торфа на содержание фенольных гидроксильных и карбоксильных групп в структуре выделенных ГК

МА торфа в присутствии аскорбиновой кислоты приводит к конденсации фенолов в структуре ГК и образованию ароматических соединений с большим числом карбоксильных групп, а в случае с добавкой

K2S2O8 увеличение числа карбоксильных групп происходит, очевидно, в углеводных фрагментах. Максимальное повышение содержания карбоксильных групп в структуре ГК отмечается после МА торфа в окисли-

тельных условиях в присутствии $K_2S_2O_8$ и их снижение в среде аргона.

На рис. 2 показано влияние условий МА торфа на содержание углеводных и ароматических фрагментов структуре выделенных ГК. Максимальные превращения как в пе-

риферической, так и в каркасной части макромолекулы ГК наблюдаются в образцах, выделенных из торфа, обработанного в среде аргона и в присутствии УДП цинка. При этом отмечается снижение окисленных алкильных и окисленных ароматических фрагментов.

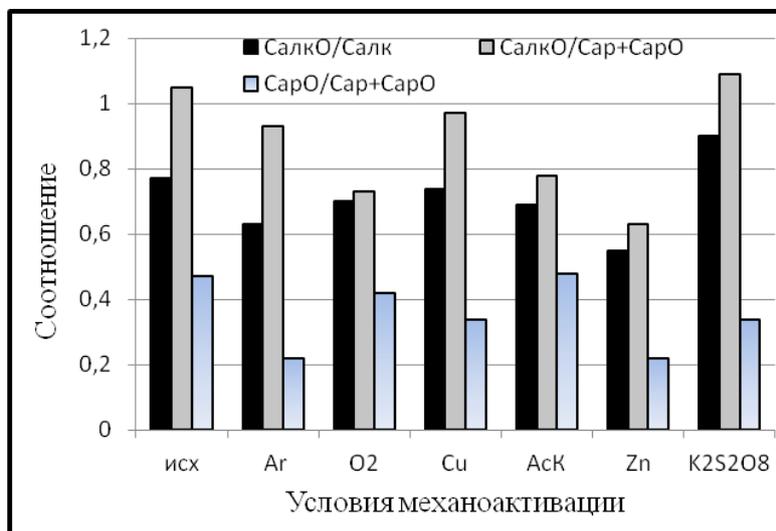


Рис. 2. Влияние условий МА торфа на содержание углеводных и ароматических фрагментов структуре выделенных ГК

Окисление алкильных фрагментов ГК возрастает только в одном случае – при обработке с добавкой $K_2S_2O_8$. Повышение содержания ароматических фрагментов в структуре ГК в значительной степени обусловливается отщеплением периферийных полисахаридных фрагментов.

Для ГК, выделенных из механоактивированного сапропелита, отношение CalkO/Calk и CalkO/Cap+CapO уменьшается в 10 раз, что свидетельствует о деструкции периферической углеводной части макромолекулы (табл. 3). Такая же тенденция в изменении данных показателей отмечается для ГК из бурого угля.

Таблица 3

Изменение структурных параметров ГК из сапропелита и бурого угля после механоактивации

Условия механоактивации	CalkO/Calk	CapO/Cap+CapO	CalkO/Cap+CapO
Сапропелит			
Без МА	0,23	0,13	0,11
МА	0,02	0,08	0,01
МА +ЦВ*	0,08	0,11	0,04
Бурый уголь			
Без МА	0,37	0,27	0,22
МА	0,23	0,28	0,17
МА +2% NaOH	0,18	0,27	0,16

*механоактивация с 0,5% фермента целлюлозы

Органическое вещество, из которого в результате гумификации тем или иным путем образуются гуминовые кислоты, имеет исключительно биологическое происхождение. Большинство биологических макромолекул относятся к амфифильным соединениям, проявляющим гидрофильные и гидрофобные свойства. Амфифильность макромолекул обусловлена наличием в их составе, как гидрофильных

групп, так и гидрофобных фрагментов. Поскольку гуминовые кислоты имеют сложный химический состав, их структурные фрагменты можно условно разделить на гидрофильные (функциональные группы и СалкО-фрагменты) и гидрофобные (водород- и углеродзамещенные ароматические и алифатические фрагменты). Соотношение гидрофильных компонентов к гидрофобным обуславливает растворимость гуминовых кислот, пространственную организацию и разнообразие функциональных свойств.

Таблица 4

Влияние условий механообработки каустобиолитов на отношение содержания в ГК гидрофильных фрагментов к гидрофобным

Условия обработки	Отношение ГФл/ГФб				
	верховой торф, ВЦМ	верховой торф, АПФ	низинный торф, ВЦМ	бурый уголь	сапропелит
Исходный торф	0,86	0,86	0,47	0,64	0,27
М/о без добавок	1,35	1,59	0,65	0,56	0,19
М/о 0,5% ЦВ	1,15	1,54	0,70	-	0,22
М/о 3% NaOH	0,94	1,15	0,51	0,52	-

В табл. 3 приведены результаты, свидетельствующие о влиянии механоактивации каустобиолитов на структурные преобразования гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре ГК. В ГК слабопреобразованного верхового торфа отношение ГФл/ГФб составляет 0,86, а в ГК более зрелого низинного торфа в 2 раза меньше. Образование и накопление устойчивых органических соединений с гидрофобными свойствами является следствием трансформации гуминовых веществ. После механоактивации торфов ГК характеризуются повышением доли гидрофильных фрагментов. При этом играет роль природа механических сил. Вне зависимости от аппаратного оформления процесса МА можно представить как сочетание ударной и сдвиговой деформации на контактах между воздействующими телами и частицами твердого вещества [8, 9]. Обработка в ВЦМ характеризуется более выраженным сдвиговым воздействием – истиранием, а в мельнице АПФ-4 – ударным воздействием. Количество гидрофильных компонентов в составе гуминовых кислот после обработки торфа в мельнице планетарного типа АПФ выше, чем при тех же условиях в виброцентробежной мельнице ВЦМ. С увеличением степени зрелости каустобиолитов показатель ГФл/ГФб снижается и достигает минимального значения в ГК сапропелита (табл. 4). При механоактивации бурого угля и сапропелита уменьшается доля гидрофильных фрагментов в структуре ГК.

Выводы

Для слабопреобразованных каустобиолитов после механоактивации без реагентов и в присутствии NaOH наблюдается повышение в структуре ГК количества периферических углеводных фрагментов, высвобождение которых возможно за счет

разрыва сложноэфирных и гликозидных связей.

Гуминовые кислоты из бурого угля и сапропелита после механоактивации характеризуются увеличением доли в их структуре гидрофобных фрагментов.

Механоактивация слабопреобразованных каустобиолитов в окислительной среде сопровождается повышением содержания в составе ГК карбоксильных групп и окисленных ароматических и алкильных фрагментов, в восстановительной среде отмечается снижение степени окисленности фрагментов ГК и содержания карбоксильных групп и фенольных гидроксидов по сравнению с ГК, выделенными из необработанных каустобиолитов.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Наука, 1974. 333 с.
2. Косоногова Л.В., Евдокимова Г.А., Раковский В.Е. Исследование высокомолекулярных продуктов окислительной деструкции остатка от гидролиза торфа // Химия твердого топлива. 1984. № 2. С. 63-66.
3. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларус. Навука, 2009. 238 с.
4. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: Автореф. докт. биол. наук. М., 2008. 48 с.
5. Савельева А.В. Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот / А.В. Савельева, А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский, Дж. Дугаржав // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 4. С. 592-597.
6. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфа после механоактивации: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2005. 22 с.
7. Кашинская Т.Я., Шевченко Н.В., Цынкалова Л.Ю. Механохимические превращения гуминовых кислот торфа // Весці АН Беларусі, Сер. хім. навук. 2001. № 1. С. 89-92.
8. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 64 с.
9. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.