

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК [631.417.7+662.73](470.11)

DOI 10.26456/vtcem2021.3.18

ВЫДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ВЕРХОВОГО ТОРФА ПРИМОРСКОГО РАЙОНА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

¹Т.А. Корельская, ¹Л.В. Майер, ¹Е.А. Журавлева, ¹Е.А. Айвазова,
²А.В. Белесов, ¹Н.А. Онохина, ¹Н.А. Зубова

¹Северный государственный медицинский университет, г. Архангельск

²Северный Арктический Федеральный университет, г. Архангельск

В работе предложена модифицированная методика выделения гуминовых кислот из верхового торфа Приморского района Архангельской области. Методика обеспечивает высокий выход гуминовых кислот при оптимальном расходе экстрагирующего реагента. В выделенных препаратах гуминового комплекса определен ряд физико-химических характеристик: влажность, зольность, элементный состав, функциональный состав. Показана эффективность применения модифицированной методики для извлечения ГК из верхового торфа с увеличенным практическим выходом.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гидромодуль, экстрагирующий реагент, ИК-спектроскопия.

Архангельская область богата торфяниками. Торф - природный ресурс, гуминовый комплекс которого используется в сельском хозяйстве, в производстве стройматериалов, в химической промышленности, а также для получения лекарственных препаратов [9, 13]. Однако, выделение препаратов гуминовых кислот из природных объектов, в том числе из торфа, процесс длительный, трудоемкий и требует оптимизации с целью повышения выхода [11, 12].

Существуют различные методики выделения гуминовых кислот [4]. Надо отметить, что отсутствует единый методологический подход к методам выделения, а в препаратах гуминовых кислот, выделенных из различных природных объектов, вариабельность их структурных и функциональных параметров всегда неоднозначна и требует дальнейшего внимательного изучения. В процессе усовершенствования и оптимизации методики выделения гуминовых кислот (ГК) [8,9] применительно к такому природному объекту, как верховой торф, сформированный в суровых климатических условиях Приморского района Архангельской области решались следующие задачи: достижение максимального выхода ГК в подобранных условиях, определение оптимального расхода реагента, оптимизация процесса выделения и минимизация разрушающего воздействия реагента на гуминовый комплекс.

Большинство методов выделения гуминовых кислот из различных природных объектов основано на их растворении в водных растворах щелочей и щелочных солей с образованием растворимых гуматов и подкислении раствора для осаждения свободных гуминовых кислот. В качестве реагентов применяют гидроксиды натрия и калия, аммиак, соду, перекись водорода, фторид натрия, ацетат натрия, пирофосфат натрия и оксалат натрия, оксалат аммония. Гидроксид натрия, как наиболее дешевый и доступный реагент, применяется в различных концентрациях: 0,08 %; 0,4 %; 0,5 %; 0,8 %; 1 %; 2 %; 4–10 %. Количество требуемых щелочных обработок при этом варьируется от одной до десяти, экстрагирование проводится при 20°, 40°, 80° и 100° С [1, 2, 3, 7, 10, 13].

Наиболее часто используемыми методами извлечения гуминовых кислот из природных объектов являются метод Д.С. Орлова, Инсторфа, метод С.С. Драгунова, метод Н.Н. Бамбалова, метод И.В. Тюрина, метод Понамаревой - Николаевой, метод Кононовой - Бельчиковой, метод Ефимова - Васильевой, различающиеся, прежде всего, последовательностью выделения отдельных групп органического вещества, а также составом и концентрацией применяемых растворителей [2].

Экспериментальная часть Для реализации поставленной цели отбирался верховой торф на территории Приморского района Архангельской области. Образцы торфа высушивались до воздушно-сухого состояния.

Гуминовые кислоты выделяли из торфа методом щелочной экстракции с последующим осаждением раствором серной кислоты до рН 2. Выделение гуминовых кислот проводилось при значениях гидромодуля (соотношения массы навески торфа к объему экстрагирующего раствора) от 20 до 100. В качестве реагентов для экстракции использовались растворы: 0,1N раствор гидроксида натрия (4%) с добавлением пирофосфата натрия и без него и 1% раствор гидроксида натрия. Определение влажности торфа проводили по ГОСТ 28268-69 по разнице между воздушно-сухой и абсолютно сухой массой навески образца. Определение зольности торфа и выделенных ГК проводили по ГОСТ 27784-88 по разнице между массой навески до и после сжигания. Определение элементного состава гуминовых кислот выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования НО «Арктика» (САФУ). ИК-спектры ГК получали методом однократного нарушенного полного отражения (НПВО) с использованием ИК-Фурье спектрометра модели ВЕРТЕКС-70 (Bruker, Germany), оснащенного системой НПВО GladiATR (Pike Tech, USA) с алмазной призмой. Условия регистрации спектров в области 4000 – 400 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, число сканов 128. Управление прибором и обработку спектра осуществляли с использованием программного пакета OPUS (Bruker,

Germany). Элементный состав выделенных фракций ГК определяли с использованием элементного (CHNS) анализатора EuroEA-3000 (EuroVector, Italo).

Результаты и их обсуждение Влажность образцов торфа, предварительно высушенного до воздушно-сухого состояния составила 11%, зольность исходного образца воздушно-сухого торфа -7%. Выходы гуминовых кислот, выделенных из образцов верхового торфа Приморского района Архангельской области в зависимости от природы экстрагирующего реагента и гидромодуля находились в диапазоне от 0,15 до 17,5%, что согласуется с литературными данными [3], в соответствии с которыми выходы ГК обычно составляют 2-20%. Анализ результатов, показал, что наиболее полное извлечение ГК происходит при использовании водного раствора щелочи NaOH с оптимальной концентрацией 1% (табл. 2). Добавление пирофосфата натрия в раствор (экстрагирующий реагент 4% NaOH + Na₂P₄O₇), не обеспечивает повышения выхода продукта (табл. 1). При экстракции ГК 1% раствором щелочи оптимальным можно считать гидромодуль 100, т.к. дальнейшее его увеличение не влияет на увеличение выхода, но сопровождается значительным расходом щелочи.

Таблица 1
Зависимость практического выхода ГК от величины гидромодуля при использовании пирофосфатно-щелочного реагента

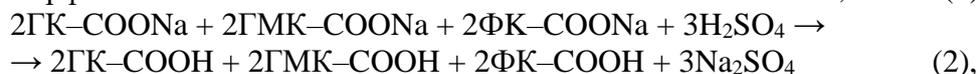
Гидромодуль	10	25	31	33	50	33	100
Масса ГК, г	0,15	0,15	0,1	0,11	0,15	1,0	0,03
Выход ГК, %	0,375	0,75	0,625	0,92	1,88	8,33	0,75

Таблица 2
Зависимость практического выхода ГК от величины гидромодуля при использовании щелочного реагента

Гидромодуль	25	20	100	50	100	100	100	100	100
Масса ГК, г	0,03	0,63	0,53	0,8	0,88	0,74	0,68	0,57	11,25
Выход ГК, %	0,15	3,14	10,6	10	17,5	14,8	13,6	11,4	12,5

Процесс выделения гуминовых кислот является гетерогенным. Температурный режим и продолжительность экспозиции являются факторами, определяющими получение неизмененных и неокисленных гуминовых кислот с хорошими качественными характеристиками и полнотой выделения их из природных объектов. Несмотря на то, что больший выход достигается при кипячении смеси, это может вызвать конденсационные процессы в органической составляющей торфяного кластера и ограничить его дальнейшее использование. Поэтому,

оптимальным температурным режимом процесса выделения ГК из торфа принято нагревание щелочно-торфяной смеси по модифицированной методике 1 до 80°C и выдерживание смеси течением 1 часа при непрерывном перемешивании. Реакции извлечения ГК сводятся к следующим уравнениям:



где Торф – торф, содержащий гуминовые вещества, ГК – остаток гуминовой кислоты, ФК – фульвокислоты, ГМК – гиматомелановой кислоты.

Из схемы извлечения ГК, соответствующей уравнениям (1,2), видно, что после коагуляции гуминовых кислот серной кислотой (2), коллоидный раствор содержит комплекс гуминовых кислот, фульвокислот (ФК) и гиматомелановых кислот (ГМК). Растворимые в водном растворе кислоты ФК остаются в фугате после центрифугирования, а коагулированные в кислоте ГК переходят в осадок. Осадок ГК и ГМК после центрифугирования промывается дистиллированной водой, и растворяется в щелочи. Полученные гуматы натрия переводят в кислоты путем пропускания щелочного раствора через катионит (КУ-2).

В ходе исследований выделены образцы гуминовых кислот, определены их зольность и элементный состав. Зольность образцов ГК, выделенных с использованием щелочного реагента, составила 31%. Результаты элементного анализа полученных образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Элементный состав гуминовых кислот, выделенных по различным методикам

Методика	Содержание элементов к беззольной ГК, %			Атомные соотношения	
	N	C	H	H/C	N/C
Методика Кононовой-Бельчиковой	8,6	37,2	7,0	0,1881	0,2312
Модифицированная методика с нагреванием (1)	2,9	44,2	6,2	0,1403	0,0656
Модифицированная методика без нагревания (2)	4,1	38,4	4,6	0,1198	0,1068

В целях анализа функционального состава гуминовых кислот, выделенных по модифицированным методикам при использовании пиррофосфатно-щелочного реагента и щелочного реагентов, получены

спектры ИК, представленные на рисунках 1 и 2. В ИК-спектрах гуминовых кислот верхового торфа присутствуют области поглощения, характерные для гуминовых веществ различной природы. Их отнесение проводили в соответствии с литературными данными [6]. В спектрах ГК обнаружены интенсивные полосы поглощения при $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями О-Н групп спиртов и фенолов, связанных водородными межмолекулярными связями. Данная широкая полоса накладывается на более слабые полосы поглощения валентных колебаний С-Н ароматических фрагментов ($3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). Наличие ароматических фрагментов в выделенных образцах, подтверждается присутствием в ИК-спектрах полос поглощения, отнесенных к скелетным колебаниям С-С цикла ($1600\text{--}1585\text{ см}^{-1}$ и $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), а также интенсивных полос внеплоскостных деформационных колебаний соседних атомов водорода в бензольном кольце ($700\text{--}650\text{ см}^{-1}$). Полосы метильных концевых групп - CH_3 проявляются при 2860 см^{-1} ; полосы метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) идентифицируются в области валентных колебаний при 2920 см^{-1} , 1410 см^{-1} , $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. В области $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается ступенчатый спектр, что говорит о наложении колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбонильной группе и колебаний бензоидных структур ($\text{C}=\text{C}$ ароматических структур). Кроме того, смещение полосы поглощения $-\text{COOH}$ в более коротковолновую область спектра указывает на наличие сопряжения в системе. В спектрах выражены полосы 1450 см^{-1} , $1140\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, относимые к ароматическим амидным и иминным группам. Наличие полос поглощения в областях $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и 1400 см^{-1} указывает на возможное присутствие алифатических и ароматических аминогрупп, соответственно (рис.1, рис.2). В соответствии с ИК - спектрами функциональный состав выделяемых фракций ГК не зависит от экстрагирующего реагента.

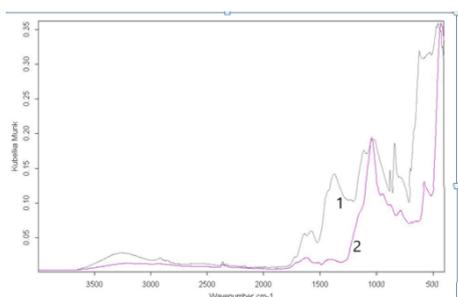


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых кислот: 1-экстрагирующий реагент ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$); 2 - экстрагирующий реагент NaOH (модифицированная методика 1).

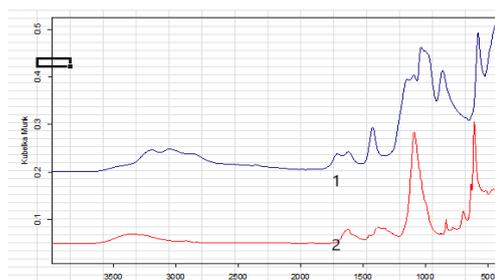


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот: 1 – ГК, выделенные по методике Кононовой-Бельчиковой; 2 – ГК, выделенные по модифицированной методике 1

В выделяемых фракциях ГК содержание С и соотношение Н/С значительно ниже литературных данных [14]. Понижение атомных соотношений указывает на возрастание доли ароматических фрагментов и снижение доли алифатических боковых цепей в молекулах выделенных образцов ГК, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. рис 1, рис.2) и указывает на вероятное протекание процесса гумусообразования в данном случае по конденсационному типу. Высокое содержание азота (2,9-4,1%) и соотношение Н/С свидетельствует о значительном содержании амидных, amino-групп и гетероциклического азота. В целом, форма ИК-спектров выделенных фракций ГК и наличие в них основных полос поглощения аналогичны спектрам ГК, полученным другими авторами [5,6].

На основании выше приведенных данных может быть рекомендована следующая методика выделения гуминовых веществ из верхового торфа Приморского района Архангельской области. Экстрагирующий реагент 1%, рекомендуемый гидромодуль 100, рН щелочно-торфяной смеси 13, температурный режим - нагревание в течении 1 часа при 80⁰С. Коагуляция гуминовых кислот проводится концентрированной серной кислотой до рН=1-2. Отмытый осадок гуминовых кислот растворяется в 4% растворе NaOH и высушивается до воздушно-сухого состояния.

Список литературы

1. Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я. Фракционно-групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв // Почвоведение.1998. № 12. С.1431–1437.
2. Гостищева М.В., Федько И.В., Писниченко Е.О. Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов// Доклады ТУСУРа. Автоматизированные системы обработки информации, управления и проектирования. 2004 г. С.66-69.
3. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // Химия твердого топлива. 1979. № 2. С. 130–135.
4. Исследование химических и токсических свойств гуминовых кислот низинного древесно-травяного торфа Томской области / М.В.Белоусов [и др.]// Бюллетень сибирской медицины. 2009. №4 (2). С. 27-33.
5. К вопросу о химическом составе пелоидов Томской области/ Р.Р.Исмагова, М.В. Гостищева, И.В.Федько, А.У.Зиганшин // Вестник Башкирского университета. 2007. №1 (Раздел Химия). С. 32-33.
6. Комиссарова И.Д., Логинов Л.Ф., Стрельцова И.Н. Спектры поглощения гуминовых кислот//Труды Тюменского СХИ.1971. Т. 14.С.75-91.
7. Марьганова В.В., Бамбалов Н.Н., Пармон С.В. Воздействие вида экстрагента на структуру извлекаемых из торфа гуминовых кислот // Химия твердого топлива.2003. №1. С. 3–10.

8. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Сорровский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56-63.
9. Патент РФ № 2 429 214 С1. Дудкин Д.В., Толстяк А.С., Фахретдинова Г.Ф. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа/ Д.В. Дудкин; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет». Начало действия: 2010.05.06.
10. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. М: Изд-во МГУ, 1989. 304 с.
11. Роганов В.Р., Касимова Л.В., Тельянова А.В., Елисеева И.В. Исследование способов извлечения из низинного торфа гуминовых препаратов/ Современные проблемы науки и образования. Электронный научный журнал ISSN: 2070-7428. "Перечень" ВАК. ИФ РИНЦ = 0,931. ГОУ ВПО Пензенский государственный технологический университет. 2014. № 6.
12. Смольянинова Н.М., Москальчук А.Н. Исследование процесса получения гуминовых кислот из торфа // Известия Томского политехнического института. 1970. Том 163. С. 57-62.
13. Физика и химия торфа / Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Лиштван И.И., Терентьева А.А. М: Недра, 1989. 304 с.
14. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей/Т.В. Рогова [и др.]/Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 2. Ч.1. С.273-280.

Об авторах:

КОРЕЛЬСКАЯ Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и биоорганической химии, Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: takorelskaya@yandex.ru, ORCID:0000-0003-3883-998X , SPIN- код:8128-5129.

МАЙЕР Людмила Владимировна – кандидат химических наук, доцент, старший преподаватель кафедры общей и биоорганической химии, Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: Mayer58@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3782-2038, SPIN- код: 9886-7699.

ЖУРАВЛЁВА Екатерина Александровна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: zhuravleva.ek20@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-7932-0717 , SPIN- код: 4130-4819.

АЙВАЗОВА Елена Анатольевна – кандидат биологических наук, заведующий кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный

медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: ayvazowa@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5273-8686, SPIN- код: 5449-3899.

БЕЛЕСОВ Артем Вадимович – младший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика» Северного Арктического Федерального Университета, e-mail: a.belesov@narfu.ru, ORCID: 0000-0002-9857-4373, SPIN- код: 1257-2020.

ОНОХИНА Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: Onohina.76@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5273-8686, SPIN- код: 5906-1730.

ЗУБОВА Наталья Александровна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: Nataliya.matonina@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-6572-0733, SPIN- код: 1249-9729

ISOLATION OF HUMIC ACIDS FROM THE TOP PEAT OF THE PRIMORSKY DISTRICT OF THE ARKHANGELSK REGION

¹T.A. Korelskaya, ¹L.V. Mayer, ¹E.A. Zhuravleva, ¹E.A. Aivazova,
²A.V. Belesov, ¹N.A. Onohina, ¹N.A. Zubova

¹ Northern State Medical University Arkhangelsk

² Northern Arctic Federal University, Arkhangelsk

In this paper, we propose a modified method for the isolation of humic acids from the upper peat of the Primorsky district of the Arkhangelsk region. The method provides a high yield of humic acids with an optimal consumption of the extracting reagent. In the isolated preparations of the humic complex, a number of physical and chemical characteristics were determined: humidity, ash content, elemental composition, and functional composition. The efficiency of using the modified technique for HA extraction from top peat with increased practical yield is shown.

Keywords: humic acids, hydromodule, extraction reagent, IR-spectroscopy.