УДК 562.417:636

И.И. ЛИШТВАН, Ф.Н. КАПУЦКИЙ, Ю.Г. ЯНУТА, А.М. АБРАМЕЦ, Г.С. МОНИЧ, Ю.Ю. НАВОША, В.П. СТРИГУЦКИЙ, Н.С. ГЛУХОВА, В.Н. АЛЕЙНИКОВА

## ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРА ФРАКЦИЙ

Results of spectral researches of fractions of humic acids allocated from peat under various conditions, for the purpose of a substantiation of their optimum conditions fractionation are resulted. Essential distinction in structure of humic acids allocated in sour and alkaline environments is shown.

Гуминовые кислоты (ГК) получают нейтрализацией кислотой щелочных экстрактов из каустобиолитов. Цель данной работы – исследование влияния условий осаждения (кислотности) на выход и химическое строение ГК, обоснование метода фракционирования данных кислот воздействием на их гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) путем изменения кислотности среды, позволяющего полу-чить ГК с заданными свойствами.

## Экспериментальная часть

Для исследований ГК выделены из верхового пушицевого торфа (R = 45 %) 0,05 н. водным раствором NaOH в соотношении торф : экстрагент 1:100 при pH 12,7. Фракции ГК выделяли последовательным ступенчатым снижением pH раствора 1 н. раствором HCl и отделением осадка центрифугированием. Полученные фракции ГК переводили в H-форму в 0,1 н. растворе HCl. Н-форму ГК отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой.

Фазовое состояние ГК оценивали рентгенодифракционным методом. Рентгенограммы объектов исследования записывали на дифрактометре HZG-4a (Си $K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика квантов – 0,02 град/мин в области углов 5÷50 20.

Образцы для съемки готовили методом прессования в виде плоских дисков одинаковой массы.

Содержание С, Н, О в образцах находили по методу Либиха, N – Дюма, S – Шенигера [1].

Выделение ГК проводили без предварительного удаления из исходного торфа его битумной составляющей. Битумную компоненту во фракциях ГК и в исходном торфе определяли экстракцией хлороформом при модуле 1:10. Экстракт переносили в емкость с последующей отгонкой хлороформа при 60 °C.

ИК-спектры ГК регистрировали на автоматизированном комплексе спектрофотометром Specord M-80 и ПЭВМ IBM в диапазоне длин волн  $\lambda = 4000 \div 400$  см<sub>-1</sub> [2]. Образцы ГК для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с КВг. Концентрация анализируемого вещества в таблетке составляла 0,5÷1,5 %. Образцы битумных составляющих фракций исследовали в виде пленок, полу-чаемых механическим нанесением битумов на пластинку КВг.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301, снабженном источником повышенной СВЧ-мощности (50 мВт), в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Сигналы органических парамагнитных центров (ПМЦ) записывали при низком и высоком уровнях СВЧ-мощности: 0,1 и 50 мВт соответственно. В качестве эталона применяли разработанный в Институте природопользования НАН Беларуси внутренний эталон (порошок MgO с микропримесью ионов  $Mn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ ) [3]. Ширину и значение *g*-фактора определяли по компонентам сверхтонкой структуры (СТС) иона  $Mn^{2+}$ . Уровень СВЧ-мощности контролировали по соотношению амплитуд 4-й компоненты СТС  $Mn^{2+}$  и сигнала  $Cr^{3+}$ . Эталоном концентрации ПМЦ являлся образец витринита [4].

## Результаты и их обсуждение

Данные рентгенодифракционного метода свидетельствуют о том, что по фазовому состоянию все образцы фракций ГК аморфны. Три интенсивных сигнала (рис. 1, кривая I) в области углов отражения (2 $\theta$ ) – 27,3÷27,5; 31,6÷31,8; 45,3÷45,6 можно отнести к остаточной примеси хлорида натрия в образце, обусловленной спецификой выделения ГК. Однако в случае кислой формы ГК, очищенной диализом, наблюдается тенденция к упорядочению структуры, что, очевидно, связано с отсутствием ионизации ГК и компактной локализацией протона. Как следствие, стерические затруднения для упорядочивания ГК в Н-форме меньше, однако кристаллизационные структуры ГК не формируются. Рентгенофазовый анализ не выявил в ГК также их полисахаридного предшественника – целлюлозы в какой бы то ни было модифицированной форме.



Физико-химические характеристики полученных фракций ГК, а также результаты их молекулярно-массового распределения опубликованы ранее в [5].

В случае снижении pH осаждения ГК при переходе от фракции 1 к фракции 6 удельное содержание углерода, водорода и азота в структуре ГК уменьшается, а кислорода значительно возрастает [5]. На основании элементного анализа полученных фракций можно сделать вывод о том, что при низких pH среды имеет место экстракция из торфа более окисленных ГК с меньшей молекулярной массой [5], что подтверждается также увеличением соотношения С/Н, характеризующего степень ароматичности ГК. Согласно [6] это обусловлено ростом доли циклически полимеризованного углерода и снижением доли периферических алифатических фрагментов в молекуле ГК [5].

Концентрация растворимых в хлороформе веществ снижается при переходе от фракции 1 к фракции 6 ГК [5], что можно объяснить ростом их гидрофильности, а также содержания ионогенных функциональных групп и полярных фрагментов. Наоборот, с ростом pH из гуминового сырья извлекаются ГК, обладающие более выраженными липофильными свойствами [6]. Результаты совпадают с данными, полученными авторами [7]. Экстрагированные в щелочной среде ГК содержат около 40 % битумов, при этом битуминозность фракций ГК коррелирует с количеством в них водорода (коэффициент корреляции 0,94).

Анализ ИК-спектров фракций ГК (рис. 2) свидетельствует о том, что для них характерны типичные для ГК торфа полосы поглощения: широкая с максимумом при 3300 см<sup>-1</sup> вызвана наличием водородосвязанных гидроксильных групп; 2920 и 2850 см<sup>-1</sup> – валентные колебания CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-групп; 2700÷2400 см<sup>-1</sup> – димеры кислот; 1720 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи С=О кислот; плечо на 1770 см<sup>-1</sup>, наблюдаемое в спектрах фракций 1–3, обусловлено колебаниями карбонильной группы сложных эфиров, кетонов; 1610 см<sup>-1</sup> – связи С=О первичных амидов и валентные колебания сопряженных углеродных двойных связей С=С; 1510 см<sup>-1</sup> – С=С моноароматических структур; 1460 и 1375 см<sup>-1</sup> – асимметричные и симметричные деформационные колебания связи С–Н в CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-группах; 1280÷1240 см<sup>-1</sup> – С–О карбоновых кислот, сложных эфиров, OH-фенолов; 1100÷1030 см<sup>-1</sup> – С–О углеводов, спиртов, циклических и алифатических эфиров; 725 см<sup>-1</sup> – маятниковые колебания (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-фрагментов с  $n \ge 4$ .



Рис. 2. ИК-спектры фракций ГК (нумерация кривых соответствует номерам фракций)

С использованием программного пакета Origin 6.1 для всех полученных образцов были выполнены расчеты значения относительной интенсивности полос поглощения валентных колебаний СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп, полосы валентных колебаний С=О кислот и валентных колебаний сопряженных углеродных двойных связей (табл. 1).

Таблица 1

| Номер фракции | Относительная ин | тенсивность полос погл | Отношение интенсивности полосы на 1610 см <sup>-1</sup> к |  |  |
|---------------|------------------|------------------------|---|--|--|
|               | 2920 и 2850      | 1720                   | 1610  | интенсивности полос 2920 и 2850 см <sup>-1</sup> |  |
| 1             | 1,0              | 1,0                    | 1,0   | 1,0  |  |
| 2             | 1,0              | 1,1                    | 1,1   | 1,1  |  |
| 3             | 1,0              | 1,2                    | 1,2   | 1,2  |  |
| 4             | 0,48             | 1,7                    | 2,2   | 4,6  |  |
| 5             | 0,35             | 1,7                    | 2,5   | 7,1  |  |
| 6             | 0,27             | 1,7                    | 2,4   | 8,9  |  |

Относительная интенсивность полос поглощения фракций ГК

Сравнительный анализ параметров ИК-спектров фракций ГК и количественных значений характеристичных полос поглощения свидетельствует о том, что со снижением молекулярной массы фракций ГК (ростом их номера) уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп, происходит увеличение интенсивности поглощения в области С–О углеводов, спиртов, циклических и алифатических эфиров (полоса 1100÷1030 см<sup>-1</sup>). Также при высоких значениях рН из торфа экстрагируются соединения, обладающие большей алифатичностью (битуминозностью). Подтверждает это и наличие в спектрах фракций 1–3 полосы на 725 см<sup>-1</sup>, обусловленной маятниковыми колебаниями полиметиленовых цепей с  $n \ge 4$ .

Со снижением pH осаждения ГК интенсивность полосы карбоксильных групп при 1720 см<sup>-1</sup> (по данным ИК-спектроскопии) увеличивается в ~ 1,7 раза, возрастает также и интенсивность полосы поглощения сопряженных углеродных двойных связей. Более четко проявляется полоса поглощения

на 1510 см<sup>-1</sup>, вызванная колебаниями моноароматических С=С-структур. Для оценки степени ароматичности выполнен расчет параметра, представляющего собой отношение интенсивности полосы поглощения на 1610 см<sup>-1</sup> к интенсивности полос поглощения в области 2920 и 2850 см<sup>-1</sup> (см. табл. 1). Как следует из полученных результатов, этот параметр для фракции 6 примерно в 9 раз выше, чем для фракции 1.

Данные табл. 1 показывают, что указанные изменения в структуре фракций ГК носят монотонный характер для фракций 1–3 и 4–6, но скачкообразно варьируют при переходе от фракции 3 к фракции 4. Это, видимо, связано с существенным изменением состава соединений, экстрагируемых из торфа в щелочной и кислой средах. Так, при высоких значениях рН наряду с типично гуминовыми веществами из торфа экстрагируются соединения с алифатическими углеводородными фрагментами, а в извлекаемых при низких значениях рН фракциях ГК содержится больше конденсированных и моноароматических соединений.



Рис. 3. ИК-спектры битумной составляющей ГК: 1 – фракция 1; 2 – фракция 3; 3 – фракция 4

При сравнении ИК-спектров обезбитуминизированных ГК и битумной составляющей исследуемых фракций (рис. 2, 3) для последней наблюдается значительное снижение интенсивности полосы при 3450 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям OH-групп. Одновременно для битумов, выделенных из фракций ГК, четко регистрируется полоса при 725 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии в них алифатических фрагментов с длиной цепи, содержащей более 4 CH<sub>2</sub>-групп. Весьма сильные полосы поглощения  $v_{CH_2,CH_3}$  групп (2920, 2850 см<sup>-1</sup>) и  $\delta_{CH_2,CH_3}$  групп (1470, 1380 см<sup>-1</sup>) позволяют считать, что основу битумов составляют углеводороды. Увеличение отношения оптических плотностей при 1380 и 1470 см<sup>-1</sup> при переходе от битумной составляющей фракций ГК, выделенных в щелочной среде, к составляющей фракции ГК, выделенной в кислой среде, с 0,63 до 0,8 обусловлено снижением длины алифатических фрагментов [8]. Рост интенсивности полосы с максимумом при 980 см<sup>-1</sup> связан с увеличением содержания замещенных ароматических структур. При преобладании алифатической компоненты в структуре битумной составляющей наблюдаются также полосы, относящиеся к кислородсодержащим группам (1720, 1250, 1110 см<sup>-1</sup>).

Анализ ЭПР-данных (табл. 2) показывает, что для фракций ГК 1–3 (щелочные значения pH осаждения) имеет место довольно значительная ширина сигнала ( $\Delta H \ge 4,5$  Гс) и сравнительно слабое насыщение его СВЧ-мощностью (высокое значение  $A/A_0$  – отношения амплитуды сигналов, снятых при 50 и 0,1 мВт), что характерно для ГК, экстрагируемых из торфа низинного типа, и обусловлено наличием азота в ароматических системах полисопряжения [9]. Снижение значения параметра  $A/A_0$  для фракций 4–6 согласуется с понижением содержания в них азота [5]. Ранее высказанное предположение [10] об отсутствии принципиальных различий в молекулярной структуре ГК верховых и низинных торфов, которые, по сути, различаются лишь содержанием азота в ароматических системах полисопряжения, подтверждено полученными результатами.

Таблица 2

|  | 1                                      |                                  |                       |                 |         | 10                       |
|--|--|----------------------------------|-----------------------|-----------------|---------|--------------------------|
| Характеристика образцов                                    | $\Delta H_{0,1 \text{ MBT}}, \Gamma c$ | $\Delta H_{50 MBT}$ , $\Gamma c$ | $g_{0,1 \text{ MBT}}$ | <b>g</b> 50 мВт | $A/A_0$ | I, 10 <sup>18</sup> сп/г |
| 1 исходная фракция ГК                                      | 4,5                                    | 4,7                              | 2,0033                | 2,0033          | 3,3     | 0,96                     |
| 1 исходная фракция ГК, обработанная CHCl <sub>3</sub>      | 4,5                                    | 5,2                              | 2,0034                | 2,0033          | 3,5     | 1,5                      |
| 3 исходная фракция ГК                                      | 4,5                                    | 5,4                              | 2,0034                | 2,0033          | 3,9     | 0,44                     |
| 3 исходная фракция ГК, обработан-<br>ная CHCl <sub>3</sub> | 4,7                                    | 5,0                              | 2,0034                | 2,0032          | 4,0     | 1,1                      |
| 4 исходная фракция ГК                                      | 3,8                                    | 4,5                              | 2,0028                | 2,0035          | 2,7     | 1,4                      |
| 4 исходная фракция ГК,<br>обработанная СНСl <sub>3</sub>   | 4,0                                    | 4,3                              | 2,0032                | 2,0030          | 3,0     | 1,5                      |
| 5 исходная фракция ГК                                      | 3,8                                    | 4,3                              | 2,0034                | 2,0033          | 3,1     | 1,2                      |
| 5 исходная фракция ГК, обработанная CHCl <sub>3</sub>      | 4,0                                    | 4,5                              | 2,0031                | 2,0034          | 2,8     | 1,6                      |
| 6 исходная фракция ГК                                      | 4,1                                    | 5,0                              | 2,0032                | 2,0033          | 2,8     | 0,71                     |
| 6 исходная фракция ГК, обработанная СНСІ <sub>3</sub>      | 4,0                                    | 4,7                              | 2,0036                | 2,0038          | 1,9     | 1,3                      |
| Торф исходный (сырье)                                      | 4,3                                    | 4,7                              | 2,0035                | 2,0034          | 4,5     | 1,2                      |
| Торф, обработанный СНСl <sub>3</sub> (сырье)               | 4,5                                    | 4,9                              | 2,0037                | 2,0037          | 4,7     | 1,7                      |

Параметры ЭПР-спектров исследуемых образцов ГК

Известно, что торфяные битумы имеют низкую интенсивность ЭПР-сигнала I [11]. Обработка ГК с помощью CHCl<sub>3</sub> (т. е. удаление битумов) приводит к существенному возрастанию в них концентрации ПМЦ, но практически сохраняет параметры ЭПР-спектра (см. табл. 2). В общем случае рост сигнала превышает содержание хлороформрастворимого вещества. Это особенно характерно для фракции 6 ГК, несмотря на низкое содержание в ней хлороформрастворимых веществ – 0,4 % [5]. Заметим, что при удалении битумов, составлявших всего 1 % органической массы торфа, авторы [12] наблюдали 3-кратное повышение интенсивности сигнала ЭПР при одновременном изменении его параметров. Это объяснялось ими экранирующим действием битумов по отношению к молекулярным структурам компонентов торфа, препятствующим межмолекулярному взаимодействию структур полисопряжения. Рост интенсивности сигнала ЭПР фракций ГК после удаления из них битумной составляющей также превышает ее содержание ([5], см. табл. 2). Для исследованных фракций ГК отсутствует корреляция между концентрацией ПМЦ и элементным составом ([5], см. табл. 2), характерная для фракционирования ГК по молекулярным массам [13].

Таким образом, установлено, что постадийное восстановление (выделение) ГК из водных растворов их Na-солей позволяет получить фракции ГК с разными физико-химическими свойствами: содержанием функциональных групп, липидных фрагментов, азота, т. е. различными коллоидно-химическими свойствами. Выделенные в щелочной среде фракции ГК обладают повышенной концентрацией алифатических фрагментов и азота в системах полисопряжения, а также содержат в своем составе больше битумных соединений. Фракции ГК, выделенные в кислой среде, состоят из более конденсированных ароматических фрагментов с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп. Показано, что процесс постадийного восстановления (выделения) ГК из водного раствора их Na-солей – эффективный метод (способ) получения фракций ГК с желаемыми свойствами.

1. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983.

2. Навоша Ю. Ю. // Гуминовые вещества в биосфере: Тез. докл. Ш Всерос. конф. СПбГУ, 2005. С. 77.

3. Мытько А.А., Навоша Ю.Ю., Папков А.В. Индикатор для ЭПР-спектроскопии. А. с. 1228001. Открытия. Изобретения. 1986. № 16. С. 179.

4. Поляков А.С., Ильгасова Н.П. // Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюз. конф.: в 2 ч. Казань, 1988. Ч. 1. С. 170.

5. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 108.

6. Плоткина Ю.М. Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья. Мн., 1974. С. 77.

7. Драгунов С.С., Рождественский А.П.//Химия и хим. технол. 1967. Вып. 3. С. 25.

8. Белькевич П.И., Зубко С.В., Юркевич Е.А. идр. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 1. С. 91.

9. Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н., Прохоров С.Г., Смирнова В.В.// XTT. 1996. № 6. С. 29.

10. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 4. С. 7.

11. Прохоров С.Г. Научные и прикладные аспекты ЭПР-спектроскопии битумов: Дис. ... канд. техн. наук. Мн., 1997.

12. Белькевич П.И., Минкевич М.И., Стригуцкий В.П. // Докл. АН БССР. 1973. Т. 17. № 6. С. 525. 13. Стригуцкий В.П., Навоша Ю.Ю., Смычник Т.П. идр. // Почвоведение. 1992. № 1. С. 147.

Поступила в редакцию 15.09.11.

*Иван Иванович Лиштван* – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

**Федор Николаевич Капуцкий** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, заведующий отделом НИИФХП. **Юрий Григорьевич Янута** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

*Александр Макарович Абрамец* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Галина Степановна Монич – научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

*Юльян Юльянович Навоша* – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

*Виктор Петрович Стригуцкий* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

*Наталия Сергеевна Глухова* – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси. *Вера Николаевна Алейникова* – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси.