

УДК 543.5/6

## ВИБРОМАГНИТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ САПРОПЕЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ГРУППОВОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА

© В.А. Коршиков\*, Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: v.a.korshikov@gmail.com

Цель исследования – изучение влияния вибромагнитной экстракции на качественный и количественный состав гиматомелановых кислот (ГМК), полученных из сапропеля оз. Карасево (РФ, Томская область, с. Чажемто). ГМК были извлечены с помощью двух методов: непрерывное механическое перемешивание и вибромагнитная экстракция. Сообщается, что применение вибромагнитной экстракции повышает выход ГМК в 2,62 раза. При помощи методов термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии дана характеристика функционального состава ГМК сапропеля оз. Карасево. Выявлено преобладание в структуре ГМК алифатических фрагментов над конденсированными, а также повышенное содержание карбоксильных групп в алифатических фрагментах. Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) были получены данные о содержании карбоновых кислот в составе ГМК, выделенных разными способами. Показано, что в составе фракции ГМК, выделенных с помощью вибромагнитного воздействия, обнаружено 9 карбоновых кислот, а их общее содержание в 1,8 раз выше по сравнению с ГМК, выделенными экстракцией с непрерывным перемешиванием. Полученные сведения могут быть в дальнейшем использованы для создания функциональных косметических и терапевтических продуктов на основе сапропеля, а также аналитических методов контроля их производства.

*Ключевые слова:* сапропель, гиматомелановые кислоты (ГМК), карбоновые кислоты, инфракрасная спектроскопия (ИК), термогравиметрический анализ (ТГА), ГХ-МС.

### Введение

Природа биологически активных веществ сапропеля многогранна. Являясь продуктами частичного распада различных водорослей, остатков растений, пыльцы, объектов животного мира, сапропель может сохранять и накапливать биологически активные вещества (БАВ) различных классов, устойчивых к микробиологическому разрушению. Сапропели можно рассматривать не только как источники БАВ, но и как их аккумуляторы [1].

Специфическую и наиболее представительную в количественном отношении группу БАВ в сапропеле представляют гуминовые вещества (ГВ). Эти вещества представляют собой сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся под действием микроорганизмов в условиях высокой влажности и недостатка кислорода.

Традиционно фракционирование ГВ основано на их различной растворимости в разбавленных растворах щелочей и кислот. Фульвокислоты (ФК) представляют собой органическое вещество (ОВ), растворимое как в щелочных, так и в кислотных растворах. Гуминовые кислоты (ГК) являются ОВ, растворимым

*Коршиков Василий Алексеевич* – аспирант,  
e-mail: v.a.korshikov@gmail.com

*Рыжова Галина Лазаревна* – доктор химических наук,  
профессор кафедры органической химии,  
e-mail: rgl@xf.tsu.ru

*Дычко Константин Александрович* – кандидат  
химических наук, доцент кафедры органической химии,  
e-mail: dk@xf.tsu.ru

в щелочных растворах, но нерастворимым в растворах кислот. Гумин – это ОВ, нерастворимое ни в щелочах, ни в кислотах. В соответствии с последними представлениями о фракционном составе ГСК, гиматомелановые кислоты (ГМК) выделяются из фракции ГК экстракцией этанолом.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Со структурной точки зрения в течение последних 15 лет различные исследовательские группы пришли к единому мнению, что ГК имеют молекулярную массу  $\sim 1$  кДа, и образуют сложные супрамолекулярные структуры. Каркасная (ядровая) часть представляет собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов, функциональных групп, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильная, метоксильная группы. Периферическая часть обогащена полисахаридными и полипептидными фрагментами. Небольшие фрагменты связаны в кластеры водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. Молекулярная модель предполагает одновременное присутствие в структуре и гидрофобных участков, которые по большей части представляют собой углеводородные цепи, и гидрофильных фрагментов, состоящих в основном из ионных групп, таких как карбоновые кислоты, и неионных полярных фрагментов, таких как фенолы, кетоны, альдегиды, спирты, амиды и амины. Такая характеристика предполагает, что ГК обладают амфифильными свойствами и могут действовать как натуральные поверхностно-активные вещества (ПАВ), например, снижая поверхностное натяжение воды, образуя при высоких концентрациях мицеллоподобные структуры [5].

В литературе имеется большое количество сведений о биологической активности гумусовых кислот (ГСК) и применении продуктов, полученных на их основе, преимущественно в области косметологии и грязелечения в санаторно-курортных учреждениях [2]. Наружное применение лечебных грязей и продуктов на их основе показывает высокую эффективность при лечении и профилактике остеохондрозов, остеоартроз, кожных и других заболеваний. Также известно, что гуминовые кислоты применяются в сельском хозяйстве как стимуляторы роста растений, как удобрения, кормовые добавки для животноводства, в ветеринарии и т.д. [3, 4].

Биологическая ценность гумусовых кислот определяется тем, какие биологически активные соединения входят в их состав. На настоящий момент фракция ГК изучена достаточно детально [8, 10–12]. В то же время группа ГМК изучена менее других групп ГВ. Работы по исследованию фракций ГМК на молекулярном уровне практически отсутствуют.

В связи с этим нами проведено исследование состава ГМК на молекулярном уровне с применением комплекса современных физико-химических методов: ИК-спектроскопия, термический анализ, ГХ-МС. Исследование позволяет углубить знания о структурно-групповом составе ГМК и получить дополнительные сведения об их биологической активности.

### **Экспериментальная часть**

В качестве источника ГСК использовался сапропель озера Карасево (Томская область, грязевой курорт Чажемто). Влажность сырья, определенная по ГОСТ, составила 75%.

Для выделения гиматомелановых кислот (ГМК) из сапропеля была применена методика, включающая стадию вибромагнитной водно-щелочной экстракции гумусовых кислот (ГСК) из исходного сырья. В качестве экстрагента использовали 0,1 н водный раствор NaOH (pH 13-14). Соотношение сырья и экстрагента составило 1 : 4. Экстракцию проводили в течение 90 мин при стандартных температуре и давлении, при следующих параметрах вибромагнитной экстракции в МФВМР [13]: частота основного воздействия – 50 Гц, магнитная индукция в зоне активации – до 1,9 Гц. Примерные условия вибромагнитного воздействия: скорость затопленных струй 10 м/с, сдвиговая скорость – до  $15 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>, ускорение рабочего органа – до 10g, перепад давления в зоне активации – до 3 атм. Полученный экстракт ГСК (жидкую фазу) отделяли от твердого остатка (гумина) на центрифуге (3500 об/мин, 5 мин).

Для сравнения с экстрактами, полученными с помощью вибромагнитной обработки (ВМО), были использованы экстракты, полученные методом экстракции на встряхивателе Promax 2020, который обеспечивает непрерывное перемешивание в процессе экстракции. В качестве экстрагента использовали 0,1 н водный раствор NaOH, время экстракции – 90 мин. Жидкую фазу также отделяли от твердого остатка при помощи центрифугирования (3000 об/мин, 5 мин).

Из полученных экстрактов ГСК гуминовые и гиматомелановые кислоты осаждали совместно в виде геля подкислением конц. HCl до pH=1–2. Осадок отделяли с помощью фильтрования под вакуумом на воронке Бюхнера. После этого отбирали навеску массой 1 г из еще влажного геля, и экстракцией смесью этанола и хлороформа (в соотношении 1 : 2) извлекали фракцию ГМК для дальнейших исследований.

Выделенные ГМК сушили при помощи ротационного испарителя до воздушно-сухого состояния, величину выхода определяли методом гравиметрии. Расчет выхода фракции ГМК проводили с пересчетом на абсолютное сухое сырье (а.с.с.).

Субстанция ГМК, полученная по приведенной схеме, была использована для дальнейшего изучения с помощью физико-химических методов анализа.

Термический анализ ГМК выполняли на синхронном термоанализаторе WETZSCH STA-449 в атмосфере воздуха. Нагрев производили в интервале температур 20–1000 °С, скорость подъема температуры 10 °С/мин.

Функциональный анализ ГМК проводили методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров производили на спектрофотометре «Nicolette 3700» с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения, в интервале 500–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Отнесение полос в ИК-спектре осуществляли в соответствии с литературными данными [14, 15].

Для изучения содержания жирных кислот во фракции ГМК был применен метод хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией. Для этого свободные карбоновые кислоты из фракции ГМК трижды экстрагировали 10 мл смеси диэтиловый эфир-гексан (соотношение 1 : 4), с последующим отделением эфир-гексановой фазы на делительной воронке. Все порции экстрагента объединяли, переносили в чашу Петри и удаляли растворитель в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 45 °С до сухого остатка. Далее карбоновые кислоты переводили в форму метиловых эфиров по стандартной методике ГОСТ [16].

Хромато-масс-спектрометрические исследования полученных образцов производили на приборе Agilent: газовый хроматограф серии 6890N, квадрупольный масс-детектор серии 5973N с электронной ионизацией.

Хроматографическое разделение производили на капиллярной колонке длиной 30 м (НФ: 5% дифенил – 95% диметилсилоксан, d = 0,25 мм, толщина пленки НФ 0,25 мкм) в режиме программируемого подъема температуры от 80 до 280 °С со скоростью 5 °С/мин; температура испарителя 250 °С, ввод пробы с делением потока 30 : 1, скорость потока газа-носителя (He) 1 мл/мин, диапазон сканирования масс: 30–500 m/e, энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса 250 °С.

Качественный анализ карбоновых кислот был проведен по хроматограммам полного ионного тока. Идентификацию метиловых эфиров карбоновых кислот проводили путем сравнения полученных масс-спектров с библиотекой масс-спектров NIST 14. Дополнительно сравнивали последовательность выхода метиловых эфиров путем сравнения индексов удерживания Ковача, взятых из библиотеки NIST 14.

Количественное определение метиловых эфиров карбоновых кислот проводили методом стандартной добавки в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по выбранным характеристическим ионам в 7 временных интервалах, представленных в таблице 2.

В качестве стандартного соединения был взят метиловый эфир пальмитиновой кислоты (99,9%). К 400 мкл образца добавляли 25 мкг стандартного соединения (10 мкл раствора с концентрацией 1 мг/мл). Площадь пика хроматограммы без стандарта принимается за S<sub>1</sub>, которая соответствует C<sub>x</sub>, площадь пика хроматограммы со стандартом принимается за S<sub>2</sub>, которая соответствует 2/3C<sub>x</sub>+1/3C<sub>st</sub>. Тогда концентрация индивидуального соединения вычисляется по формуле 1:

$$C_x = \frac{C_{st} \cdot S_1}{|3S_2 - 2S_1|} \quad (1)$$

Для учета различной чувствительности детектора к метиловым эфирам насыщенных и ненасыщенных кислот, при расчете концентраций МЭЖК использовали коэффициенты, рассчитанные ранее при аналогичных условиях [17].

### Обсуждение результатов

В результате вибромагнитной экстракции и экстракции методом постоянного перемешивания на шейкере из сапропеля нами были получены водно-щелочные растворы ГСК. Последующее фракционирование ГСК показало, что при экстракции с помощью постоянного перемешивания выход ГМК составил 0,8±0,2% а.с.с., а при вибромагнитной экстракции выход ГМК составил 2,1±0,1% а.с.с. Таким образом, выход ГМК при использовании вибромагнитной экстракции возрос в 2,62 раза. Увеличение выхода экстрактивных веществ можно объяснить тем, что значительная доля соединений, составляющих фракцию ГМК,

сорбирована в неорганической матрице сапропеля (частицы глины и агрегаты песчинок) или заключена внутри клеточных мембран. Вибромагнитное воздействие, в свою очередь, вызывает дополнительное диспергирование сырья на микроскопическом уровне, разрушая клеточные стенки и неорганическую матричную структуру, и способствует переходу биологически активных соединений в водный раствор [18, 19].

В ходе функционального анализа ГМК методом ИК-спектроскопии (рис. 1) выявлено, что основными кислородсодержащими функциональными группами в ГМК являются гидроксильные ( $\nu_{\text{OH}}$  3400–3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  1150–1000  $\text{cm}^{-1}$ ), карбоксильные и их функциональные производные ( $\nu_{\text{C=O}}$  1725–1700  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  1260–1225  $\text{cm}^{-1}$ ), простые эфирные группы ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  1050–1035  $\text{cm}^{-1}$ ). Отмечено наличие в спектре этих кислот полосы вблизи 1200 (1228  $\text{cm}^{-1}$ ), которая в сочетании с полосой 1406  $\text{cm}^{-1}$  может означать соответственно присутствие деформационных колебаний ОН-группы в комбинации с полосой 2854  $\text{cm}^{-1}$  (колебания алифатических  $>\text{CH-}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$  групп). Полоса 1710  $\text{cm}^{-1}$ , частично перекрывающаяся полосой поглощения с частотой 1650  $\text{cm}^{-1}$ , соответствует валентным колебаниям карбонильной  $>\text{C=O}$  групп и  $\text{C=C}$  связях в ароматических структурах.

На длинноволновом крыле полосы около 3200  $\text{cm}^{-1}$  обнаруживается поглощение средней интенсивности, имеющие вид перегиба, которое отвечает валентным связям N-H в структурах амидов, аминов, связанных водородными связями. Проявляется полоса поглощения около 1514  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания C-C связей), которая указывает на наличие неконденсированных ароматических структур в составе ГМК, связанных с атомами кислорода и азота. Максимум поглощения при 1456  $\text{cm}^{-1}$  и 1377  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям C-H связи, преимущественно в  $\text{CH}_3$  группах. Выводы об относительном содержании функциональных групп в исследованном образце основаны на применении спектральных коэффициентов – отношении оптической плотности кислородсодержащих групп всех типов к оптическим плотностям ароматических полисопряженных связей (1610  $\text{cm}^{-1}$ ) и связей C-C в алифатических заместителях (2850  $\text{cm}^{-1}$ ). В таблице 1 приведены рассчитанные спектральные коэффициенты для всех указанных отношений.

Таким образом, проведенный функциональный анализ ГМК указывает, во-первых, на повышенное относительное содержание алифатических фрагментов в составе макромолекул ГМК, а во-вторых, на преобладание карбоксильных функциональных заместителей над гидроксильными и сложноэфирными. В совокупности это позволяет предположить наличие в составе этой фракции карбоновых кислот как алифатического, так и ароматического ряда и оксикислот.

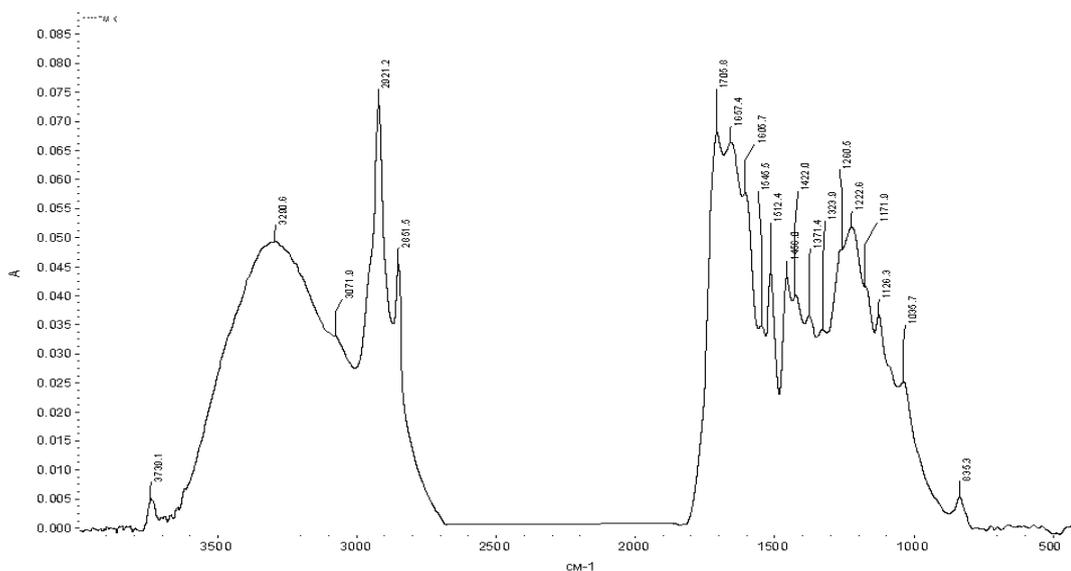


Рис. 1. ИК-спектр ГМК, выделенных с помощью вибромагнитной экстракции

Таблица 1. Спектральные коэффициенты ГМК по данным ИК-спектров

$\text{OH}_{3300}/$ $\text{C=C}_{1610}$	$\text{C=O}_{1705}/$ $\text{C=C}_{1610}$	$\text{C=O}_{1220}/$ $\text{C=C}_{1610}$	$\text{C}_{\text{алк-2920}}/$ $\text{C=C}_{1610}$	$\text{CO}_{1125}/$ $\text{C=C}_{1610}$	$\text{OH}_{3300}/$ $\text{C}_{\text{алк-2920}}$	$\text{C=O}_{1705}/$ $\text{C}_{\text{алк-2920}}$	$\text{C=O}_{1220}/$ $\text{C}_{\text{алк-2920}}$	$\text{CO}_{1125}/$ $\text{C}_{\text{алк-2920}}$
0,88	1,17	0,89	1,28	0,61	0,68	0,61	0,89	0,61

Результаты термогравиметрического исследования ГМК, выделенных методом вибромагнитной экстракции, представлены на рисунке 2. Отмечено, что общий вид зависимости потери массы от температуры аналогичен для ГМК, выделенных методами вибромагнитной экстракции и непрерывного перемешивания. Анализ полученных данных показывает, что в интервале температур 60–150 °С наблюдается эндотермический эффект с максимальной интенсивностью при температуре 97 °С, который вызывается удалением адсорбционной воды, о чем свидетельствует потеря массы образца. Значительный экзотермический эффект, сопровождающийся наибольшей потерей массы (37,6%), наблюдается при температурах 240–450 °С, с максимальной интенсивностью при температурах 352 и 419 °С. В этом интервале температур преобладающими реакциями являются реакции дегидрирования, декарбоксилирования. Таким образом, в указанном интервале температур происходит деструкция периферической части макромолекул ГМК – полярных алифатических соединений с кислородсодержащими группами.

Экзотермический эффект, соответствующий интервалу температур 450–850 °С (с максимальной интенсивностью при 539 °С) связан с разрушением наиболее устойчивых сопряженных и ароматических структур и последующим окислением выделяющегося углерода.

Анализ фракции ГМК методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии дает сведения лишь о структурно-групповом составе, устойчивости отдельных составляющих макромолекул, и таким образом не в полной мере характеризует свойства данной группы соединений. Для получения более подробных данных о молекулярном составе ГМК, извлеченных из сапропеля, методом ГХ-МС было исследовано содержание свободных и связанных карбоновых кислот. На рисунке 3 приведена хроматограмма по полному ионному току для образца, полученного из фракции ГМК, извлеченной из сапропеля при помощи вибромагнитной экстракции. В комплексе карбоновых кислот, выделенных с применением вибромагнитного воздействия, обнаружено 9 карбоновых кислот. В числе идентифицированных карбоновых кислот присутствуют соединения насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с четным и нечетным числом атомов углерода, а также ароматические карбоновые кислоты. В образце, полученном из фракции ГМК, извлеченной из сапропеля экстракцией с непрерывным перемешиванием, обнаружено 6 кислот: отсутствуют лауриновая, линоленовая, 4-гидроксибензойная кислоты.

В ходе масс-спектров метиловых эфиров карбоновых кислот для каждого из идентифицированных соединений были определены осколочные ионы с наибольшей интенсивностью. Для количественного определения метиловых эфиров карбоновых кислот на основании этих данных составляли программу работы масс-спектрометра в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ), представленную в таблице 2.

В таблице 3 представлены результаты количественного расчета содержания метиловых эфиров карбоновых кислот.

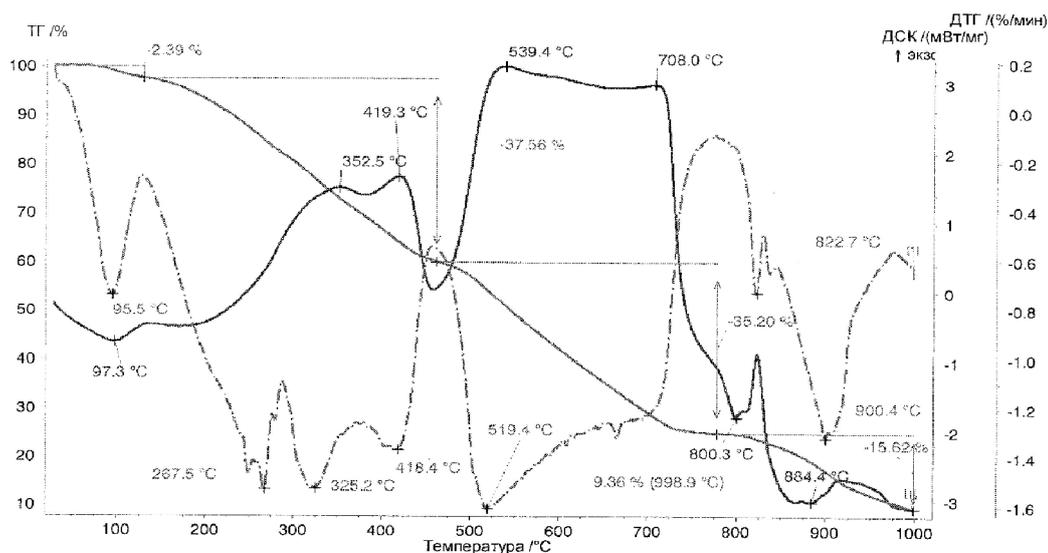


Рис. 2. Результаты термического анализа ГМК, выделенных с помощью вибромагнитной экстракции

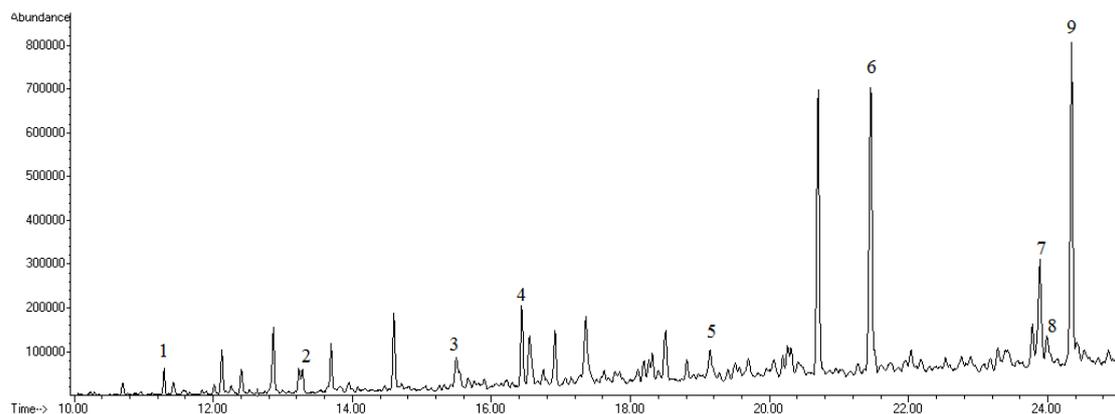


Рис. 3. Хроматограмма по ПИТ метиловых эфиров карбоновых кислот, входящих в состав ГМК вибромагнитного щелочного экстракта

Таблица 2. Параметры регистрации масс-спектров в режиме СИМ для проведения количественного анализа метиловых эфиров карбоновых кислот

	Соединение	Время, мин	Масса характеристического иона, $m/z$
1	Лауриновая кислота	10,5–12,0	74
2	<i>n</i> -оксикоричная кислота	12,0–14,0	147
3	4-гидроксibenзойная кислота	14,0–16,0	121
4	Миристиновая кислота	16,0–18,0	74
5	Феруловая кислота	18,0–20,5	179
6	Пальмитиновая кислота	20,5–23,5	74
7	Олеиновая кислота	23,5–23,8	55
8	Линолевая кислота	23,8–24,2	67
9	Стеариновая кислота	24,2–25,0	74

Таблица 3. Содержание карбоновых кислот в образцах ГМК, полученных при непрерывном перемешивании (образец 1) и в условиях вибромагнитного воздействия (образец 2), в пересчете на массу абсолютно сухого сырья

Соединение	Содержание в образце, мкг/г <sub>асс</sub>	
	образец 1	образец 2
Лауриновая кислота	–	8,05
<i>n</i> -Оксикоричная кислота	2,69	5,03
4-Гидроксibenзойная кислота	–	4,27
Миристиновая кислота	6,23	8,05
Феруловая кислота	3,37	8,83
Пальмитиновая кислота	32,34	41,71
Олеиновая кислота	10,13	14,10
Линолевая кислота	–	4,74
Стеариновая кислота	26,17	52,50
<i>Общее содержание</i>	<i>80,93</i>	<i>147,58</i>

Как следует из определенных концентраций, применение вибромагнитного воздействия позволяет получить экстракт, в котором содержится в 1,82 раза больше карбоновых кислот, чем в образце, полученном при экстенсивной экстракции с применением постоянного перемешивания на шейкере. Наиболее количественными компонентами среди карбоновых кислот, входящих в состав фракции ГМК вибромагнитного экстракта, являются следующие кислоты: стеариновая (52,50 мкг/г<sub>асс</sub>), пальмитиновая (41,71 мкг/г<sub>асс</sub>), олеиновая (14,10 мкг/г<sub>асс</sub>), феруловая (8,83 мкг/г<sub>асс</sub>).

### Выводы

1. С помощью вибромагнитной экстракции в щелочных растворах выделены гумусовые кислоты из сапропеля. Проведено разделение гумусовых кислот на фракции, выделены гиматомелановые кислоты.

2. Применение вибромагнитной экстракции для выделения ГМК повышает выход этих кислот в 2,62 раза по сравнению с экстракцией непрерывным перемешиванием.

3. С помощью ИК-спектроскопии и ТГА определены структурно-групповой состав и термоустойчивость гиматомелановых кислот. Результаты функционального анализа методом ИК-спектроскопии свидетельствуют, что в составе ГМК, выделенных при помощи вибромагнитной экстракции, содержатся карбоновые кислоты алифатической и ароматической природы.

4. На основании хромато-масс-спектрометрического анализа было установлено различие в содержании карбоновых кислот в составе ГМК, выделенных с помощью непрерывного перемешивания и вибромагнитной экстракции.

5. Фракция ГМК, выделенная с помощью вибромагнитной экстракции, содержит большее число карбоновых кислот (9 соединений). Суммарное содержание карбоновых кислот в таком экстракте в 1,82 раза выше, относительно содержания карбоновых кислот в образце, полученном экстракцией при непрерывном перемешивании.

### Список литературы

1. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России. М., 2004. С. 146–162.
2. Gomesa C., Carretero M., Pozoc M., Maraverd F., Cantistae P., Armijod F., Legidof J., Teixeira F., Rautureau M., Delgadoi R. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary // Applied Clay Science. 2013. Vol. 75–76. Pp. 28–38.
3. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Лукичева В.П. Использование гуминовых кислот твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2004. №6. С. 43–49.
4. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород // Гуминовые препараты. Научные труды ТСХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 10–33.
5. Guetzloff T.F., Rice J.A. Does humic acid form a micelle? // The Science of the Total Environment. 1994. Vol. 152. Pp. 31–35.
6. Stevenson F.J. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. New-York, 1994. 496 p.
7. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56–63.
8. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. №1. С. 50–55.
9. Swift R.S., Spark K.M. Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments, and Waters // International Humic Substances Society. Atlanta, 2001. Vol. 9. Pp. 21–28.
10. Сартаков М.П. Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Ханты-Мансийского района // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 89–93.
11. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Кинетика термической деструкции гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2003. №6. С. 37–46.
12. Garcia C., Hernandez T., Costa F. Characterization of humic acids from uncomposted and composted sewage sludge by degradative and nondegradative techniques // Bioresource Technology. 1992. Vol. 41. Pp. 53–57.
13. Патент № 97363 (РФ). Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде / К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, В.А. Данекер, С.В. Рикконен, В.Н. Воронин, М.А. Тюнина / 2010.
14. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф., Стрельцова И.Н. Спектры поглощения гуминовых кислот // Гуминовые препараты. Научные труды ТСХИ. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 75–91.
15. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. 264 с.
16. ГОСТ 31663-2012. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот. М., 2013. 12 с.
17. Дычко К.А., Тюнина М.А., Рыжова Г.Л. Влияние вибромагнитного воздействия на выход и состав гидрофильных и липофильных биологически активных веществ из сапропеля // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 155–163.
18. Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Тюнина М.А., Хасанов В.В., Данекер В.А. Водная вибромагнитная экстракция гидрофильных и гидрофобных биологически активных веществ из пелоидов различного генезиса // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. №9. С. 1408–1416.
19. Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Тюнина М.А. Определение жирных кислот в продуктах вибромагнитной переработки сапропеля методом хромато-масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. №8. С. 808–814.

*Поступило в редакцию 29 июня 2017 г.*

*После переработки 24 сентября 2017 г.*

Korshikov V.A.\*, Ryzhova G.L., Dychko K.A. VIBROMAGNETIC EXTRACTION OF HYMATOMELANIC ACIDS FROM SAPROPEL AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL AND MOLECULAR COMPOSITION

National Research Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: v.a.korshikov@gmail.com

The aim of this investigation was to study the influence of vibromagnetic extraction on the qualitative and quantitative composition of the hyatomelanic acids (HMA) obtained from the sapropel of Karasevoye lake (Russia, Tomsk Region, Chazhemto). HMA were extracted using two methods: continuous mechanical stirring and vibromagnetic extraction. It is reported that the use of vibromagnetic extraction increases the yield of HMA in 2.62 times. Functional composition of the HMA, obtained from sapropel by vibromagnetic extraction, was characterized using thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. It has been revealed that content of aliphatic fragments prevails in the structure of the HMA over content of condensed fragments. It has been shown that aliphatic fragments of HMA comprises an increased quantity of carboxyl groups. GC-MS method was used to determine content of carboxylic acids in the composition of the HMA fractions, extracted by various methods. It is reported that HMA of sapropel obtained by vibromagnetic extraction comprises 9 carboxylic acids, and their total content is 1.8 times higher compared to HMA obtained by continuous mechanical stirring. An information obtained during this investigation can be further used to create cosmetic and therapeutic products based on sapropel, and analytical methods for controlling production of such products.

**Keywords:** sapropel, hyatomelanic acids (HMA), carboxylic acids, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, GC-MS.

### References

1. Perminova I.V., Zhilin D.M. *Zelenaiia khimiia v Rossii*. [Green chemistry in Russia]. Moscow, 2004, pp. 146–162. (in Russ.).
2. Gomesa C., Carretero M., Pozoc M., Maraverd F., Cantistae P., Armijod F., Legidof J., Teixeira F., Rautureau M., Delgadoi R. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 75–76, pp. 28–38.
3. Golovin G.S., Lesnikova E.B., Artemova N.I., Lukicheva V.P. *Khimiia tverdogo topliva*, 2004, no. 6, pp. 43–49. (in Russ.).
4. Komissarov I.D., Vilenskii I.I., Fedchenko O.I. *Guminovye preparaty. Nauchnye trudy TSKhI*. [Humic preparations. Scientific works of the TSHI]. Tiumen', 1971, vol. 14, pp. 10–33. (in Russ.).
5. Guetzloff T.F., Rice J.A. *The Science of the Total Environment*, 1994, vol. 152, pp. 31–35.
6. Stevenson F.J. *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*, New-York, 1994, 496 p.
7. Orlov D.S. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1997, no. 2, pp. 56–63. (in Russ.).
8. Perminova I.V. *Khimiia i zhizn'*, 2008, no. 1, pp. 50–55. (in Russ.).
9. Swift R.S., Spark K.M. *International Humic Substances Society*, Atlanta, 2001, vol. 9, pp. 21–28.
10. Sartakov M.P. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2007, no. 2, pp. 89–93. (in Russ.).
11. Chukhareva N.V., Shishmina L.V., Novikov A.A. *Khimiia tverdogo topliva*, 2003, no. 6, pp. 37–46. (in Russ.).
12. Garcia C., Hernandez T., Costa F. *Bioresource Technology*, 1992, vol. 41, pp. 53–57.
13. Patent 97363 (RU). 2010. (in Russ.).
14. Komissarov I.D., Loginov L.F., Strel'tsova I.N. *Guminovye preparaty. Nauchnye trudy TSKhI*. [Humic preparations. Scientific works of the TSHI]. Tiumen', 1971, vol. 14, pp. 75–91. (in Russ.).
15. Kazitsina L.A., Kupletskaiia N.B. *Primenenie UF-, IR- i IaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii*. [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, 1971, 264 p. (in Russ.).
16. *GOST 31663-2012. Masla rastitel'nye i zhiry zivotnyye. Opredelenie metodom gazovoi khromatografii massovoi doli metilovykh estrov zhirnykh kislot*. [GOST 31663-2012. Vegetable oils and animal fats. Determination by the gas chromatography method of the mass fraction of methyl esters of fatty acids]. Moscow, 2013, 12 p. (in Russ.).
17. Dychko K.A., Tiunina M.A., Ryzhova G.L. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 2, pp. 155–163. (in Russ.).
18. Dychko K.A., Ryzhova G.L., Tiunina M.A., Khasanov V.V., Daneker V.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1408–1416. (in Russ.).
19. Dychko K.A., Ryzhova G.L., Tiunina M.A. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2013, vol. 68, no. 8, pp. 808–814. (in Russ.).

Received June 29, 2017

Revised September 24, 2017

---

\* Corresponding author.