

Торф и продукты его переработки

УДК 631.4

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ САНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© Д.В. Дудкин*, И.М. Федяева, А.С. Змановская

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск,
628012 (Россия), e-mail: dvdudkin@rambler.ru

Объектом исследования являлись гуминовые кислоты (ГК). Цель исследования – выявление структурных особенностей строения ГК, полученных в результате сонохимической обработки вторичного растительного сырья в водно-щелочных средах. Получены новые данные, характеризующие структурные особенности ГК, выделяемых из типичного для ХМАО-Югры торфяного сырья и древесных отходов лесопиления. Представлены результаты термовесового анализа, элементного состава и электронных спектров, гель-хроматографии, инфракрасных спектров молекул ГК, извлеченных из опытных образцов гуминовых препаратов, полученных в результате сонохимического воздействия в водно-щелочных средах растительного сырья. Выявлены основные закономерности строения ГК в зависимости от природы используемого для соноционной обработки растительного сырья и силы основания. Показано, что при сонолизе растительного сырья формирование периферической части молекулы ГК происходит из глюкопиринозных фрагментов вследствие одновременно протекающих деструктивных и конденсационных процессов.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, термогравиметрический анализ, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, элементный состав, ядерная часть гуминовых кислот, периферическая часть гуминовых кислот, степень окисленности.

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) играют исключительную роль в формировании корнеобитаемого слоя почвы. В этой связи вызывает повышенный интерес исследование круга вопросов, связанных с изучением тонкой структуры ГК в процессах ее образования и последующей минерализации. Наряду с фундаментальным значением такого рода исследования имеют заметный прикладной характер, так как познание химизма гумификации открывает путь к созданию технологии искусственного получения ГК заданного строения и состава, что, в свою очередь, делает возможным создание на их основе агрохимикатов нового поколения.

Цель исследования – выявление структурных особенностей строения ГК, полученных в результате сонохимической обработки (сонолиза) вторичного растительного сырья в водно-щелочных средах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали верховой олиготрофный торф Обь-Иртышской поймы со степенью разложения (*R*) 20%, а также опил гидролизный сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*).

Навеску торфа обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова [13] с частотой вращения ротора 3000 об./мин раствором щелочи с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин с последующим разделением смеси центрифугированием.

Дудкин Денис Владимирович – доцент кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: dvdudkin@rambler.ru
Федяева Ирина Михайловна – заведующая учебными лабораториями кафедры химии, e-mail: fim82@mail.ru
Змановская Анна Степановна – ведущий инженер кафедры химии, e-mail: a_zmanovakaya@ugrasu.ru

Из жидкой фазы подкислением 10 % H₂SO₄ до pH = 5 осаждали ГК. Дальнейшие действия по выделению ГК проводили согласно методике Д.С. Орлова [14]. Данная методика воспроизводит способ [15] получения ГК. В качестве «эталонных» ГК

* Автор, с которым следует вести переписку.

использовали вещество, которое выделили из торфа по методике Д.С. Орлова [14], являющейся общепринятой в почвоведении и агрохимии.

Получение ГК из опила гидролизной сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) проводилось в соответствии со способом [16]. Для этого опил гидролизный подвергался окислительному аммонолизу, в качестве окислителя использовался $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в условиях механохимического воздействия в виброцентрифужной мельнице ВМ-30. Далее продукт окислительного аммонолиза, после доведения до постоянной массы, подвергался санации в растворе КОН с концентрацией 1 моль/л в течение 10 мин с последующим разделением смеси центрифугированием. Санация продукта окислительного аммонолиза проводилась в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова [13] с частотой вращения ротора 3000 об./мин. Полученная суспензия подвергалась центрифугированию, после чего из жидкой фазы подкислением 10 % H_2SO_4 до pH = 5 осаждали ГК. Дальнейшие действия по выделению ГК проводили согласно методике Д.С. Орлова [14].

Полученные образцы ГК исследовались методами элементного и термогравиметрического анализа, а также электронной и инфракрасной спектроскопии.

Элементный состав ГК изучался на CHN-анализаторе фирмы «Perkin Elmer Instruments» путем сжигания и последующего количественного анализа продуктов сжигания на содержание углерода, водорода и азота в навеске в соответствии с методикой [3]. Расчет массовой доли кислорода при изучении элементного состава ГК производили по разности. ИК-спектры были получены на приборе «Spectrum One FT-IR Spectrometer» фирмы «Perkin Elmer Instruments», снятие спектров ГК проводили в смеси с KBr с массовой долей исследуемого образца 3%, в соответствии с методикой [3]. Получение и анализ электронных спектров выполнен в соответствии с методикой [3] на приборе «Perkin Elmer Instruments» модели «Lambda 35 UV/VIS Spectrometer». Термогравиметрический анализ выполнялся на термогравиметрическом анализаторе «TGA/SDTA 851e» фирмы «Mettler Toledo Star» при свободном доступе воздуха в печное пространство. Скорость подъема температуры для всех образцов – 5 °С в минуту. Увеличение скорости нагрева до 25 °С в минуту позволило получить аналогичные термограммы, так как термоанализатор обладает высоким разрешением. Масса навески образца на термовесах не превышала 20 мг.

Гель-хроматограммы ГК были получены на адсорбенте сефадекс 75 с использованием в качестве элюента 0,1 моль/л водный раствор NaOH. Так как ГК имеют интенсивную окраску, то их разделение проводили без применения дополнительного проявителя.

Молекулярная масса полученных веществ, а также молекулярно-массовое распределение оценивались вискозиметрическим методом [17].

Обсуждение результатов

Исходя из представлений о строении макромолекул ГК, включающих в себя ядровую и периферические части [1], были проведены термогравиметрические исследования выделенных ГК (рис. 1). Анализ полученных данных показывает, что для всех ГК, независимо от способа и сырья, использованного для их получения, на дифференциальных термограммах (ДТА) присутствуют температурные интервалы потери массы при 60–120, 120–240, 240–400 и 400–700 °С. Все термограммы аналогичны между собой по форме кривых.

Для всех образцов ГК на термограммах наблюдается два экзоэффекта с температурными максимумами при 310–340 и 500–560 °С. Первый небольшой экзотермический эффект в области температур 200–430 °С соответствует убыли массы, связанной с разрушением периферической части молекул ГК [2]. Преобладающими реакциями в этом интервале температур являются реакции окисления и последующего декарбоксилирования менее термодинамически устойчивой периферической части молекул ГК [2].

Второй, наиболее ярко выраженный экзоэффект, протекающий при температуре выше 400 °С с максимальной интенсивностью при 510–540 °С, связан с термоокислительным разрушением наиболее устойчивых полисопряженных ароматических структур ядровой части молекул ГК [1, 2]. По изменению массы образца из термогравиметрических кривых (ТГ) на основании ГОСТ 29127-91 рассчитаны значения убыли массы для соответствующих экзоэффектов ДТА кривых ГК – $\Delta m_{\text{пер}}$ и $\Delta m_{\text{яд}}$ (табл. 1). Так как $\Delta m_{\text{пер}}$ и $\Delta m_{\text{яд}}$ выражены в массовых процентах, то фактически данный параметр характеризует массовую долю периферической и ядровой частей молекул ГК. Поскольку ГК содержат некоторое количество зольных веществ, то для более корректной оценки массовых долей периферической и ядровых частей ГК был произведен пересчет убыли массы веществ на беззольное вещество – $\Delta m_{\text{пер}}^*$ и $\Delta m_{\text{яд}}^*$.

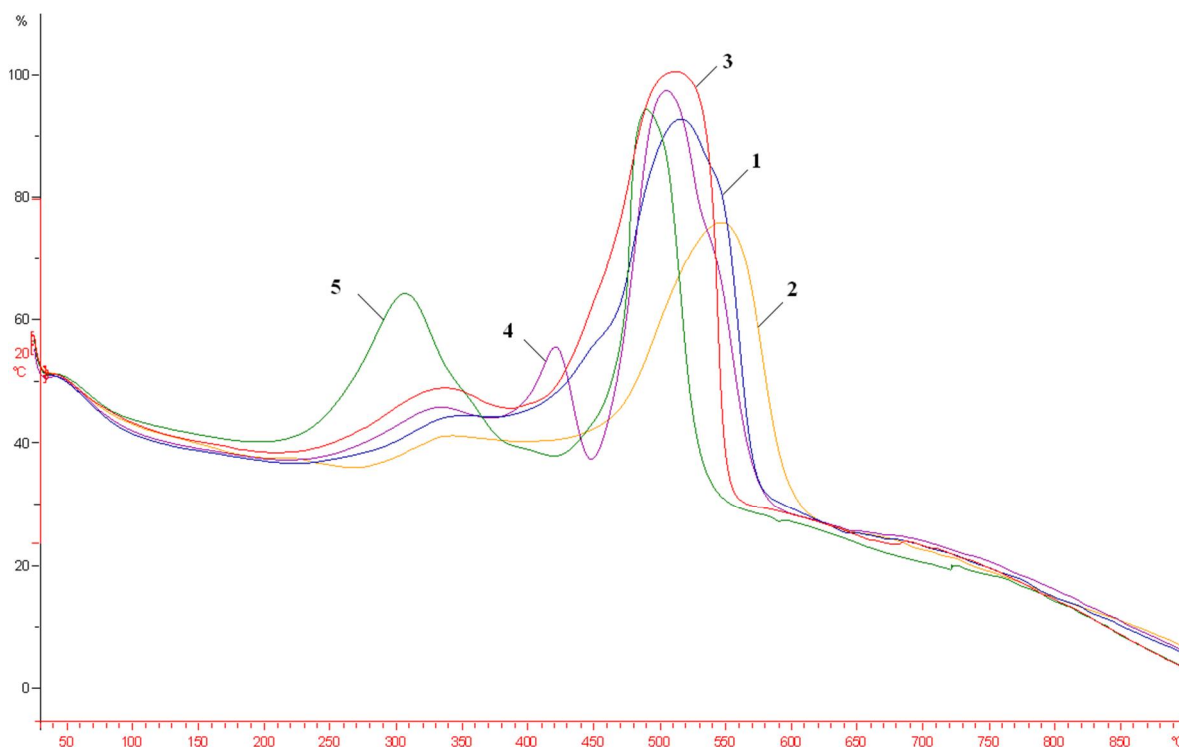


Рис. 1. Дифференциальные термограммы (ДТА) выделенных ГК: **1** – ГК исходного торфа (образец 1); **2** – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образец 2); **3** – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе NaOH (образец 3); **4** – ГК, выделенные после кавитационной обработки торфа в растворе KOH (образец 4); **5** – ГК, выделенные после кавитационной обработки древесины сосны в растворе KOH (образец 5)

Характеризуя полученные значения, следует отметить чрезвычайную схожесть в соотношении ядровой и периферической частей для всех ГК, независимо от исходного сырья и способа получения. Единственным явным исключением служат ГК, полученные с применением основания средней силы – водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данные ГК имеют несколько меньшую долю ядровой части в структуре молекулы. Такое отличие может быть обусловлено менее интенсивным протеканием конденсационных процессов в более слабом основании в процессе формирования молекул ГК. Тем не менее для данного вещества соотношение массовых долей ядровой и периферической частей ГК укладывается в общепринятые рамки [3].

Характеризуя другие особенности строения полученных ГК, на основании результатов элементного анализа (табл. 2) следует отметить соответствие представленных данных гуминовой природе вещества. Особенностью строения ГК, полученных в условиях механохимического воздействия, является несколько большее содержание в структуре молекул алкильных фрагментов, а также меньшее содержание кислородсодержащих групп. Наиболее существенное различие наблюдается в строении ГК, полученных из торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Молекулы данных ГК имеют в своем составе большее количество атомов углерода, находящегося в окисленных формах. Причины данного отличия также могут быть объяснены различным значением констант основности щелочей (K_b), используемых для санации торфа и оксиаммонизированных растительных остатков.

Таблица 1. Убыль массы, рассчитанная по ГОСТ 29127-91 по результатам термогравиметрического анализа, %

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
$\Delta m_{\text{пер}}$	36,1	43,4	36,6	31,3	37,6
$\Delta m_{\text{яд}}$	58,9	52,5	60,4	–	59,5
$\Delta m_{\text{пер}}^*$	38,0	45,2	37,7	–	38,7
$\Delta m_{\text{яд}}^*$	62	54,7	62,3	–	61,3

* – убыль массы в пересчете на беззольное вещество

Наибольшая скорость разложения перекиси водорода наблюдается в относительно узкой области значений рН – от 10,5 до 11,5 [4]. Изменение рН среды вне указанных пределов приводит к снижению скорости разложения перекиси водорода. Так как санация воднощелочных сред приводит к генерации перекиси водорода [5] с ее постоянной концентрацией в растворе, то получается, что использование менее сильного основания в большей мере способствует образованию свободно-радикальных состояний, возникающих в результате разложения перекиси водорода. В результате, более высокая концентрация свободных гидроксильных радикалов обуславливает большую окисленность ГК, полученных в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для оценки соотношения массовых долей алифатических и ароматических составляющих нативных ГК почв применяют метод определения доли алифатического углерода ($C_{ал}$), которая рассчитывается на основании результатов элементного анализа ГК (табл. 1) по уравнению Ван-Кревелена [6]:

$$C_{ал} = \frac{(H/C) + 2 \cdot (O/C) \cdot K - 0,67}{(H/C)},$$

где $K = 0,33$ – коэффициент учета кислородных функций; $0,67$ – эмпирически рассчитанное атомное отношение H/C для ароматической части молекул ГК.

Адекватность использования уравнения Ван-Кревелена для торфяных и модифицированных торфяных ГК подтверждена работами [1, 2]. Рассчитанные параметры $C_{ал}$ представлены в таблице 2.

Анализ представленных данных характеризует их численное соответствие массовой доле алифатического углерода, рассчитанного для нативных ГК торфа. Существенно отличается данный параметр для ГК, полученных из торфа при санации в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Причины различий, очевидно, кроются в особенностях формирования структуры молекул ГК при санации растительных остатков в водных растворах $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые описаны выше. Косвенным подтверждением данного факта являются приведенные ниже значения степени окисленности (ω) полученных ГК (табл. 3).

Все эти ГК, за исключением ГК, полученных из торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, находятся в восстановленной форме. В структуре молекул ГК, полученных из торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, преобладает периферическая часть, построенная из глюкозидных фрагментов. На характер такого рода строения ГК также косвенным образом указывают теплоты сгорания, рассчитанные по С.А. Алиеву [7]:

$$Q = 90[C] + 34,4[H] - 50(0,87[O] - 4[N]),$$

где $[C]$, $[H]$, $[O]$, $[N]$ – массовые доли соответствующих элементов в образце.

Рассчитанные значения представлены в таблице 4. Согласно полученным значениям, теплота сгорания ГК тем выше, чем ниже степень ароматичности молекулы.

Таблица 2. Элементный состав и атомные отношения ГК (в % на беззольное вещество)

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
C	55,27±0,40	41,50±1,16	57,76±0,08	57,95±0,28	55,13±0,14
H	5,34±0,08	5,18±0,12	6,16±0,07	6,42±0,15	6,20±0,02
N	3,56±0,01	1,51±0,02	2,25±0,03	1,99±0,21	3,86±0,10
O	35,53±0,16	51,51±0,43	33,53±0,06	33,64±0,64	34,51±0,09
H/C	1,16	1,50	1,28	1,33	1,35
O/C	0,48	0,93	0,27	0,33	0,47
N/C	0,05	0,03	0,03	0,03	0,06
$C_{ал}$	0,69	0,96	0,62	0,66	0,73

Таблица 3. Степень окисленности, ω молекул ГК*

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
- 0,20	0,36	- 0,41	- 0,46	- 0,41

* – $\omega = (2Q_O - Q_H)/Q_C$, где Q_O , Q_H , Q_C – количество моль O, H, C на 100 г вещества [7]

Таблица 4. Теплота сгорания молекул ГК расчетная, Дж/г

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
18093,5	8261,3	18416,9	18288,3	18601,2

Электронные спектры поглощения и коэффициенты экстинкции прочно вошли в арсенал методов изучения природы гумусовых веществ и являются их диагностическим признаком [8, 9]. Характер электронных спектров ГК и их окраска обусловлены развитой системой сопряженных двойных связей. Иными словами, именно ароматические фрагменты обуславливают окраску гумусовых кислот, в то время как алифатическая составляющая в формировании этого свойства не участвует [10]. Алифатические боковые цепи, не несущие двойных связей, практически не окрашены. Поэтому, по данным оптических плотностей ГК (табл. 5), можно характеризовать соотношение углерода в их ядерной и периферических частях.

В целом, значения оптических плотностей для исследуемых ГК и ГК торфов Обь-Иртышской поймы соотносятся. Особенностью электронных спектров исследуемых ГК торфа является гипохромный сдвиг, который выражен тем интенсивнее, чем больше константа основности щелочи, используемой для получения ГК. Иными словами, соотношение массовых долей ароматической (каркасной) и алифатической (периферической) частей ГК определяется силой основания, используемого при санации.

Данное обстоятельство подтверждает факт образования ГК из компонентов клеточной стенки, а не вследствие гидролиза и окисления гумина. В противном случае образующиеся ГК имели бы более высокую ароматичность в сравнении с ГК исходного торфа, не подвергавшегося гидролитическому воздействию.

Данные электронной спектроскопии образца №2 идут в разрез со всеми ранее полученными для него результатами. Причиной этого может быть использование для его получения специфического основания – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С большой долей вероятности можно предположить, что одновременно протекающие окислительная деструкция и конденсация приводят к образованию из растительного сырья и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в структуре ГК сильно окрашенных хинониминных структур. Этого не происходит в случае применения других оснований NaOH и KOH . Кроме того, можно сделать заключение о неприменимости электронных спектров в качестве параметра, описывающего соотношение каркасной и периферической частей молекулы ГК, в случае, если для сонолиза используется $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интенсивность электронных спектров ГК, полученных в результате санации продукта механохимического окислительного аммонолиза древесины сосны, характеризуется существенно более низкими значениями, свидетельствующими о преобладании в структуре данных ГК периферической части над каркасной. В целом, интенсивность оптической плотности образца 5 соответствует интенсивности оптической плотности ГК, выделенных из тундровых почв [3]. Обладая наименьшей степенью бензоидности, образцы 2 и 5 можно охарактеризовать как наименее «зрелые» ГК. Это предположение подтверждают и результаты вискозиметрического исследования молекулярной массы полученных ГК (табл. 6).

Руководствуясь выдвинутой ранее гипотезой о формировании периферической части исследуемых ГК из осколков полиозных фрагментов, можно предположить, что молекулы ГК подвержены щелочному гидролизу, полнота которого тем выше, чем больше сила основания, используемого для механохимического воздействия. ГК, полученные из оксиаммонизированной древесины сосны, имеют наименее зрелую структуру молекул с наибольшей молекулярной массой. Поскольку при сонолизе наряду с деструкцией протекает и конденсация, то использование более сильных оснований также приводит и к формированию более крупной каркасной части молекулы ГК. Иными словами, использование сильного основания при сонолизе является необходимым условием для формирования полноценной вторичной молекулярной структуры ГК из вторичного растительного сырья.

Данные гель-хроматографии (рис. 2) препаратов ГК также свидетельствуют о высокомолекулярном и полидисперсном характере исследуемых образцов. ГК исходного торфа характеризуются бимодальным распределением молекул. На кривой элюирования ГК, полученных при механохимической обработке торфа в растворе NaOH , можно выделить две хорошо выраженные фракции ГК. На гель-хроматограммах ГК, полученных в результате механохимического воздействия на торф водных растворов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KOH , присутствуют три фракции полимера: одна основная и две небольших, элюируемых на ниспадающих кривых. Во всех ГК, независимо от способа получения, преобладающей является высокомолекулярная фракция с молекулярной массой 50000–60000, при этом ее доля тем выше, чем более сильное основание используется при гидродинамическом кавитационном воздействии.

Сравнительный анализ полос поглощения, а также их интенсивностей для полученных ГК свидетельствует о схожести их функционального состава по количественному и по качественному содержанию. На основании этого можно утверждать о соответствии функционального состава полученных веществ хи-

мическому составу ГК торфа. Функциональный состав полученных гуминовых кислот представлен карбоксильными (1711 см^{-1}), фенольными (1223 см^{-1}) и алифатическими гидроксильными группами (1032 и 1073 см^{-1}), первичными и вторичными amino- и амидогруппами ($3240\text{--}3280\text{ см}^{-1}$). Препараты являются ароматическими соединениями (1606 и 1511 см^{-1}), содержащими в своем составе большое количество алифатических фрагментов (2922 и 2853 см^{-1}).

В состав структуры полученных ГК входят глюкопиранозные фрагменты (1107 см^{-1}).

Таблица 5. Оптические характеристики электронных спектров полученных ГК

Образец	$E_{465\text{nm}}^{0,005\%}$ 1 см	E_{465}/E_{650}	E_{400}/E_{500}	E_{500}/E_{600}	E_{600}/E_{700}
1	0,0419	2,994	2,463	1,810	1,516
2	0,0417	2,610	2,211	1,676	1,454
3	0,0382	2,770	2,325	1,733	1,483
4	0,0349	2,691	2,360	1,709	1,430
5	0,0195	1,284	1,296	1,142	1,144

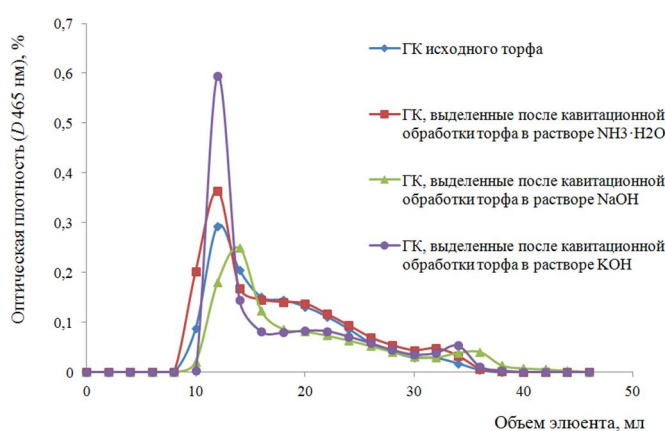


Рис. 2. Гель-хроматограммы полученных ГК

Об относительном содержании функциональных групп судили по отношению оптической плотности кислородсодержащих групп всех типов к оптическим плотностям ароматических полисопряженных связей (1610 см^{-1}) и алифатических заместителей при 2620 см^{-1} . Поскольку наиболее информативным для ГК является отношение гидрофобных и гидрофильных компонентов [11], то были рассчитаны спектральные коэффициенты (табл. 7).

Чрезвычайная близость спектральных коэффициентов полученных ГК подтверждает их общую химическую природу. Сопоставление спектральных коэффициентов с литературными данными позволяет отметить сходство их функционального состава с ГК торфов осоково-сфагновой топи [12].

Более существенны количественные различия функционального состава ГК, полученных из древесины сосны. Из чего можно предположить, что функциональный состав ГК детерминирован химическим составом лигноуглеводного материала, используемого для ее получения. При этом общее количество гидрофильных групп в ГК тем выше, чем более сильное основание используется для ее получения.

Таблица 7. Спектральные коэффициенты ГК по данным ИК-спектров

Образец	$\text{OH}_{3400}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{O}_{1720}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{C}=\text{O}_{1270}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	Салк. $_{2920}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{CO}_{1070}/$ $\text{C}=\text{C}_{1610}$	$\text{OH}_{3400}/$ Салк. $_{2920}$	$\text{CO}_{1720}/$ Салк. $_{2920}$	$\text{CO}_{1270}/$ Салк. $_{2920}$	$\text{CO}_{1070}/$ Салк. $_{2920}$
1	0,96	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	1,00	1,01	0,99
2	0,99	0,97	0,97	1,01	0,98	0,99	0,96	0,96	0,97
3	0,96	0,98	0,98	1,01	0,97	0,95	0,97	0,97	0,95
4	1,03	0,99	0,95	1,08	0,95	0,95	0,91	0,87	0,87
5	1,11	–	1,03	1,01	1,12	1,10	–	1,02	1,10

Таблица 6. Молекулярная масса (M) исследуемых ГК

Образец	M, кг/кмоль
1	61400±2250
2	105500±5000
3	50000±5000
4	51000±4000
5	305000±4000

Об относительном содержании функциональных групп судили по отношению оптической плотности кислородсодержащих групп всех типов к оптическим плотностям ароматических полисопряженных связей (1610 см^{-1}) и алифатических заместителей при 2620 см^{-1} .

Выводы

Сонолиз водно-щелочных растворов торфа способствует образованию высокомолекулярных веществ с подлинно гуминовой структурой строения молекул.

Особенности строения образующихся гуминовых кислот обусловлены силой основания, используемого для сонолиза торфа.

Химический состав и строение ГК, полученных из продукта окислительного аммонолиза древесины сосны, характеризуются как наиболее ранние формы образования гуминового вещества из растительных остатков.

При сонолизе формирование периферической части ГК происходит с преимущественным участием углеводной части растительного сырья.

Электронные спектры являются недостоверным методом оценки доли каркасной части ГК, полученных в результате сонолиза растительного сырья в водном растворе аммиака.

Список литературы

1. Сартаков М.П. Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Ханты-Мансийского района // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 89–93.
2. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П. Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 49–54.
3. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1981. 272 с.
4. Вершаль В.В., Медведева Е.Н., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Исследование разложения пероксида водорода в щелочной среде и его влияние на отбелку лигноцеллюлозы и гомогенное окисление лигнина // Химия растительного сырья. 1998. №1. С. 45–50.
5. Маргулис М. А. Звухохимические реакции и сонолюминисценция. М., 1986. 300 с.
6. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. М., 1960. 303 с.
7. Орлов Д. С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
8. Кононова М. М. Современные задачи в области изучения органического вещества почвы // Почвоведение. 1972. №7. С. 27–35.
9. Кононова М. М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы гуминовых кислот с помощью спектроскопии. // Доклады АН СССР. 1950. Т.72. С. 125.
10. Околелова А. А. Принципы формирования фонда почвенно-генетического разнообразия Волгоградской области : дис. ... д-ра биол. наук. Волгоград, 2005. 345 с.
11. Юдина Н. В., Тихова В. И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 93–96.
12. Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья : дис. ... д-ра биол. наук. Тюмень, 2012. 295 с.
13. Патент РФ № 2159901. Роторный насос-теплогенератор / А.Д. Петраков, С.Т. Санников, О.П. Яковлев // БИ. 2000. №33.
14. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса. М., 1969. 57 с.
15. Патент РФ № 2429214. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа / Д.В. Дудкин, А.С. Толстяк, Г.Ф. Фахретдинова // БИ. 2011. №26.
16. Патент РФ № 2442763. Способ гумификации растительного сырья / Д.В. Дудкин, Д.А. Евстратова // БИ. 2012. №5.
17. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Рогова Г.М. Физико-химические свойства гуминовых веществ // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2007. №2. С. 88–91.

Поступило в редакцию 22 мая 2014 г.

После переработки 16 февраля 2015 г.

*Dudkin D.V.**, *Fediaeva I.M.*, *Zmanovskaia A.S.* FEATURES OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF THE HUMIC ACIDS OBTAINED IN CONDITION OF SONOCHEMICAL PROCESSING OF PLANT RAW MATERIAL IN AN AQUEOUS ALKALINE MEDIUM

Ugra State University, Chekhova st., 16, Khanty-Mansiysk, 628012 (Russia), e-mail: dvdudkin@rambler.ru

The object of the study were humic acid (HA). The purpose of research is - to identify the structural features of the structure of the HA, obtained as a result of sonochemical treatment of secondary plant materials in an aqueous alkaline medium. The new data that characterize the structural features of HA extracted from typical for KhMAO-Ugra raw peat and wood waste were obtained. The results of thermo-weight analysis, elemental composition and electronic spectra, gel chromatography, infrared spectra of HA molecules extracted from prototypes of humic substances derived by sonochemical effects in aqueous alkaline media from plant raw materials are shown here. The basic laws of the HA structure, depending on the nature of the plant raw and on alkaline power which are used for sonochemical treatment were identified. It is shown that as a result of sonolysis of plant material the periphery of the HA molecules is formed from carbohydrate polymers because of destruction and condensation processes occurring simultaneously.

Keywords: humic acid, thermogravimetric analysis, molecular weight, molecular weight distribution, elemental composition, sound part of humic acids, humic acids peripheral portion, the degree of oxidation.

References

1. Sartakov M.P. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2007, no. 2, pp. 89–93. (in Russ.).
2. Chukhareva N.V., Shishmina L.V., Maslov S.G., Strigutskii V.P. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 2, pp. 49–54. (in Russ.).
3. Orlov D.S., Grishina L.A. *Praktikum po khimii gumusa*. [Workshop on Chemistry humus]. Moscow, 1981, 272 p. (in Russ.).
4. Vershal' V.V., Medvedeva E.N., Rybal'chenko N.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 1998, no. 1, pp. 45–50. (in Russ.).
5. Margulis M.A. *Zvukokhimicheskie reaktsii i sonoluministsentsiia*. [Sonochemical reaction and sonoluminescence]. Moscow, 1986, 300 p. (in Russ.).
6. Van-Krevelen D. V., Shuer Zh. *Nauka ob ugle*. [The science of carbon]. Moscow, 1960, 303 p. (in Russ.).
7. Orlov D.S. *Khimiia pochv*. [Soil Chemistry]. Moscow, 1985, 376 p. (in Russ.).
8. Kononova M.M. *Pochvovedenie*, 1972, no. 7, pp. 27–35. (in Russ.).
9. Kononova M.M., Bel'chikova N.P. *Doklady AN SSSR*, 1950, vol. 72, p. 125. (in Russ.).
10. Okolelova A.A. *Printsipy formirovaniia fonda pochvenno-geneticheskogo raznoobrazii Volgogradskoi oblasti : dis. ... dokt. biol. nauk*. [Principles of formation of the fund soil and genetic diversity of the Volgograd area: the Dissertation of Doctor of Biological Sciences]. Volgograd, 2005, 345 p. (in Russ.).
11. Iudina N.V., Tikhova V.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 1, pp. 93–96. (in Russ.).
12. Sartakov M.P. *Kharakteristika guminovykh kislot torfov Srednego Priob'ia : dis. ... d-ra. biol. nauk*. [Characterization of humic acids of peat Middle Ob: the dissertation of the doctor of biological sciences]. Tyumen, 2012, 295 p. (in Russ.).
13. Patent 2159901 (RU). 2000. (in Russ.).
14. Orlov D.S., Grishina L.A. *Praktikum po biokhimii gumusa*. [Practical work on biochemistry of humus]. Moscow, 1969, 57 p. (in Russ.).
15. Patent 2429214 (RU). 2011. (in Russ.).
16. Patent 2442763 (RU). 2012. (in Russ.).
17. Sivakova L.G., Lesnikova N.P., Kim N.M., Rotova G.M. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2007, no. 2, pp. 88–91. (in Russ.).

Received May 22, 2014

Revised February 16, 2015

* Corresponding author.