

УДК 662.73:543.422.25

О ФОРМАХ ОРГАНИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО АЗОТА ПРОДУКТОВ ИСКУССТВЕННОЙ ГУМИФИКАЦИИ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Д.В. Дудкин*, А.С. Змановская

*Югорский государственный университет, Тюменская обл., ХМАО – Югра,
Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, 628012 (Россия), e-mail: dvdudkin@rambler.ru*

Химическими методами анализа изучены формы азота в составе гуминовых кислот, полученных при механохимическом воздействии на торф и лигноуглеводные материалы. Показана близость форм органически связанного азота у исследуемых веществ и гуминовых кислот, выделенных из торфа.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, механохимическое воздействие, физиологическая активность, формы азота.

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам, совершенствуются существующие технологии производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев [1]. Истощаемость твердых видов топлива, наряду с длительностью микробного процесса гумификации растительных остатков в почве, заставляет искать новые возобновляемые источники сырья для получения гуминовых кислот (ГК).

Одним из перспективных видов сырья для получения ГК являются растительные отходы, такие как древесные опилки, солома, костра льна, лузга подсолнечника и т.д. Все перечисленные материалы по своей химической природе являются лигноуглеводными (ЛУМ) и могут быть использованы в качестве сырья для разработки способа искусственного получения ГК (искусственной гумификации). Данное предположение основано на сопоставлении закономерностей протекания реакций окислительного аммонолиза и биохимических процессов гумификации растительных остатков, в результате которых была выявлена схожесть этих процессов. Так, в работе [1] показана возможность гумификации основных компонентов клеточной стенки растительных остатков с образованием гуминовых веществ, близких по своему химическому составу ГК, выделенным из верхового торфа. Однако выход ГК, полученных таким способом сравнительно невелик, поэтому он не представляет интереса для его практического применения. Близость химического состава механохимически оксиаммонизированного ЛУМ и верхового торфа позволяет использовать единый метод выделения ГК из данных видов сырья.

С научной точки зрения представляет интерес поиск эффективного способа химической трансформации торфа и (или) продуктов механохимического окисления ЛУМ в ГК, а также выявление основных закономерностей процесса искусственной гумификации. Наибольшее внимания заслуживает механохимический подход, так как он позволяет проводить процессы в сложных гетерогенных системах с высокими константами скоростей при минимальных энергетических затратах. Низкий гидромодуль, используемый в работе [2] для минимизации делигнификационных процессов, не позволяет разрушить образующийся лигногуминовый комплекс и перевести гуматы в растворимое состояние. По этой причине в данной работе для увеличения практического выхода гуминовых кислот продукт окислительного аммонолиза ЛУМ и торф подвергали со-

нолизу в водно-щелочных средах. Подобное механохимическое воздействие приводит к окислительной деструкции лигногумата и растворению продуктов деструкции, в результате чего происходит высвобождение ГК из твердой фазы в раствор. Так как механо-

Дудкин Денис Владимирович – доцент кафедры химии, кандидат химических наук, тел./факс: (3467) 357-607, e-mail: dvdudkin@rambler.ru

Змановская Анна Степановна – ведущий инженер отдела молодежной науки, тел./факс: (3467) 357-727, e-mail: a_tolstyak@ugrasu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

химическое проведение процесса наиболее предпочтительно [3], то дальнейшие исследования были сопряжены с использованием эффекта кавитации.

В работах [4, 5] показана практическая возможность гумификации подобным образом верхового торфа и древесины сосны (*Pinus Silvestris*), обеспечивающая количественный выход ГК 50 и 10% соответственно. В работе [6] показана высокая физиологическая активность полученных веществ. Однако химическая природа полученных ГК остается до конца не изученной.

Так как биологическую активность ГК связывают с общим содержанием и формами органически связанного азота, то изучение данного вопроса является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись: ГК, полученные в процессе кавитационного воздействия на торф или трибохимически оксиаммонизированную древесину сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris*) (ОМДС) в растворе щелочи с концентрацией 1 моль/л; ГК, полученные из исходного торфа экстракцией раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Групповой состав сырья и продуктов механохимического воздействия представлен в таблицах 1, 2.

Искусственное получение ГК выполнено по методикам, изложенным в [7, 8]. Навеску сырья (торфа или ОМДС) обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова [9] с частотой вращения ротора 3000 об./мин. раствором щелочи. Окисление проводили в течение 10 мин с последующим разделением смеси центрифугированием. ГК осаждали из жидкой фазы добавлением 10%-го раствора серной кислоты до pH = 2.

При сравнении количественных характеристик состава торфа до и после кавитационной обработки можно отметить, что практический выход ГК увеличился с 19,94 до 53,00%. При этом закономерно происходит уменьшение массовой доли лигнина с 15,9 до 5,5% и целлюлозы с 37,3 до 15,5%.

Формы азота определяли по методике [10]. Функциональный анализ лигнина и целлюлозы производился по методикам, изложенным в [11].

Обсуждение результатов

Д.С. Орлов считал, что суммарное содержание органически связанного азота является одной из пяти важнейших характеристик вещества, которая, в числе прочих, позволяет причислить исследуемые соединения к типу ГК [12]. Не менее важны для биологической активности формы органически связанного азота, однако данный вопрос является малоисследованным.

В таблицах 3, 4 представлены массовая доля элементного азота и его формы в искусственно полученных ГК, а также в ГК верхового торфа Обь-Иртышской поймы.

Сравнение представленных данных показывает, что наибольшее количество азота вводится в состав ГК при проведении процесса в водном растворе аммиака. При этом общее количество элементного азота в искусственно полученных ГК сопоставимо с их содержанием в ГК исходного торфа и не зависит от источника и способа их получения. Тем не менее ГК, полученные в результате окислительного аммонолиза, имеют несколько большее количество органически связанного азота и меньшее количество минерального азота (табл. 1, 4). Использование более сильных, чем водный раствор аммиака, оснований в качестве среды для проведения процесса, приводит к уменьшению как общей массовой доли элементного азота, так и его отдельных форм. Негидролизуемая (гетероциклическая) форма азота является практически единственной для ГК, полученных в результате механохимического воздействия. Кроме того, увеличение содержания данной формы напрямую связано с уменьшением доли остальных форм органически связанного азота. Минеральный азот не входит в состав данных ГК вследствие его полного вытеснения из образующихся гуматов более сильными основаниями.

Таким образом, можно выдвинуть гипотезу о том, что процесс образования органически связанного азота начинается с образования соответствующих аммонийных солей с участием кислых групп. Далее минеральный азот трансформируется в амидную форму. Развитие свободно-радикальных конденсационных реакций в процессе сонолиза приводит к постепенной трансформации амидного азота в трудногидролизуемый (гетероцепной) и негидролизуемый (гетероциклический). Отсутствие минерально-связанного азота делает невозможным увеличение массовой доли его органических форм в составе образующихся ГК.

Подтверждением этой гипотезы является уменьшение общего числа кислых и карбоксильных групп в составе лигнина и целлюлозы, выделенных из твердого остатка торфа, подверженного механохимическому воздействию (табл. 5, 6).

Таблица 1. Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, подвергнутой механохимическому воздействию в водном растворе основания

Содержание компонентов, %	Древесина сосны	Продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония в среде водного аммиака (ОМДС)	Продукт гидродинамического кавитационного воздействия на ОМДС
Экстрактивные вещества	2,5±0,0	0,4±0,1	0,8±0,2
Холоцеллюлозы	72,3±0,1	33,6±0,2	–
Лигнин	26,3±0,0	35,0±0,1	49,9±0,1
Гуминовые кислоты	–	0,2±0,0	10,5±0,2

Таблица 2. Содержание основных компонентов в составе верхового торфа, подвергнутого гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе щелочи

Содержание компонентов, %	Исходный торф	Твердый остаток гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе		
		NH ₃ ·H ₂ O	КОН	NaOH
Целлюлоза	37,3±1,4	16,48±0,3	10,1±1,1	8,5±0,9
Лигнин	15,9±1,3	5,55±0,9	6,7±1,5	6,1±1,8
Гуминовые кислоты	19,9±3,1	51,15±1,2	51,7±3,9	52,4±2,3

Таблица 3. Массовая доля элементного азота в гуминовых кислотах

Образец ГК	Содержание азота, % масс.
ГК, полученные из ОМДС посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе гидроксида калия	1,5±0,0
ГК исходного торфа	3,6±0,0
ГК, полученные из окисиаммонизированого торфа посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе аммиака	3,9±0,1
ГК, полученные из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида натрия	2,2±0,1
ГК, полученные из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида калия	2,0±0,2

Таблица 4. Формы связанного азота в гуминовых кислотах

Форма азота	Аммонийная	Легкогидролизуемая	Трудногидролизуемая	Негидролизуемая	Нитратная
ГК, полученные из ОМДС посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе гидроксида калия					
Содержание, %	<0,1	1,4±0,3	<0,1	0,3±0,1	–
Массовая доля от общ. азота, %	0,0	93,3±20,0	0,0	20,0±6,7	–
ГК исходного торфа					
Содержание, %	1,0±0,1	0,3±0,1	0,4±0,2	1,0±0,1	0,9
Массовая доля от общ. азота, %	27,8±2,8	8,3±2,8	11,2±6,7	27,2±2,8	25,0
ГК, полученные из окисиаммонизированого торфа посредством гидродинамического кавитационного окисления в водном растворе аммиака					
Содержание, %	0,7±0,2	0,9±0,4	0,5±0,24	1,20±0,0	0,50
Массовая доля от общ. азота, %	17,9±5,1	23,1±10,3	12,8±6,1	30,8±0,0	12,8
ГК, полученные из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида натрия					
Содержание, %	0,0	0,1±0,0	0,0	2,0±0,0	0,1
Массовая доля от общ. азота, %	0,0	4,5±0,0	0,0	90,9±0,0	4,5
ГК, полученные из торфа, подвергнутого окислительному гидродинамическому кавитационному воздействию в водном растворе гидроксида калия					
Содержание, %	0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	1,1±0,1	–
Массовая доля от общ. азота, %	0,0	5,0±0,0	5,0±0,0	55,0±5,0	–

Таблица 5. Функциональный состав лигнина, выделенного из торфа, подверженного гидродинамическому кавитационному воздействию*

Название образца	– COOH, %	Ar-OH + –COOH, %	C=O, %
Лигнин исходного торфа	6,18±0,30	27,7±0,33	7,62±0,90
Лигнин, полученный из торфа, обработанного в водном растворе аммиака	5,41±0,11	24,94±0,49	7,36±0,80
Лигнин, полученный из торфа, обработанного в растворе гидроксида натрия	3,86±0,30	31,05±1,50	9,06±0,89

* – анализ выполнен по методике, приведенной в [13].

Таблица 6. Функциональный состав целлюлозы, выделенной из торфа, подверженного гидродинамическому кавитационному воздействию *

Название образца	–COOH, %	C-OH, %	C=O, %
Целлюлоза исходного торфа	3,76±0,21	8,02	1,86±0,14
Целлюлоза, полученная из торфа, обработанного в водном аммиаке	2,23±0,28	6,77	1,88±0,07
Целлюлоза, полученная из торфа, обработанного в растворе гидроксида натрия	0,73±0,11	4,09	0,59±0,11

* – анализ выполнен по методике, приведенной в [11, 13].

Выводы

Образующиеся в результате механохимического воздействия ГК накапливают в своем составе органически связанный азот посредством взаимодействия карбоксильных групп с аммонийным азотом и трансформацией образующихся амидных групп в гетероцепные формы.

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. Дудкин Д.В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2004. 176 с.
3. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфа после механоактивации : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2005. 154 с.
4. Толстяк А.С., Дудкин Д.В., Фахретдинова Г.Ф. Влияние условий кавитационного воздействия на процесс гумификации торфа в водном растворе аммиака // Химия и полная переработка биомассы леса : материалы VI всероссийской конференции. СПб, 2010. С. 136.
5. Дудкин Д.В., Толстяк А.С., Евстратова Д.А. Химическая гумификация растительного сырья // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения. Красноярск, 2010. Т. 2. С. 128.
6. Дудкин Д.В., Толстяк А.С., Евстратова Д.А. Перспективы применения синтетических гуминовых препаратов в растениеводстве // Биологические препараты и регуляторы роста растений. Краснодар, 2010. С. 101.
7. Патент № 2429214 (РФ). Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа / Дудкин Д.В., Толстяк А.С., Фахретдинова Г.Ф. // БИ. 2011. №26.
8. Патент 2442763 (РФ). Способ гумификации растительных материалов / Дудкин Д.В., Евстратова Д.А. // БИ. 2012. №5.
9. Патент 2159901 (РФ). Роторный насос-теплогенератор / Петраков А.Д., Санников С.Т., Яковлев О.П. // БИ. 2000. №33.
10. Казарновский А.М., Антипова А.В., Иванова Н.А. О формах азота в составе аммонизированного лигнина и их определение // Химия древесины. 1976. №6. С. 49–52.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
12. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
13. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.

Поступило в редакцию 3 декабря 2012 г.

После переработки 24 апреля 2013 г.

Dudkin D.V.* , Zmanovskaia A.S. ON THE FORMS OF ORGANICALLY BOUND NITROGEN PRODUCTS ARTIFICIAL HUMIFICATION LIGNOCARBOHYDRATE MATERIALS

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

Chemical methods of analysis studied forms of nitrogen in the humic acids obtained at mechanochemical effects on peat lignocarbhydrate materials. Shown to be close forms of organically bound nitrogen in the test substances and humic acids isolated from peat.

Keywords: humic acid, mechanochemical effects, physiological activity, forms of nitrogen

References

1. Perminova I.V., Zhilin D.M. *Zelenaia khimiia v Rossii*. [Green Chemistry in Russia]. Moscow, 2004, pp. 146–162. (in Russ.).
2. Dudkin D.V. *Vzaimodeistvie lignouglevodnykh materialov s okisliteliami v vodnom rastvore ammiaka pri mekhanokhimicheskoi vozdeistvii* : dis. ... kand. khim. nauk. [Interaction lignouglevodnykh materials with oxidants in aqueous ammonia at mechanochemical exposure: Ph.D. in Chemistry dissertation]. Krasnoyarsk, 2004, 176 p. (in Russ.).
3. Ivanov A.A. *Khimicheskie i strukturnye prevrashcheniia organicheskikh komponentov torfa posle mekhanoaktivatsii* : dis. ... kand. khim. nauk. [Chemical and structural transformations of organic components of peat after mechanical activation: Ph.D. in Chemistry dissertation]. Tomsk, 2005, 154 p. (in Russ.).
4. Tolstiaik A.S., Dudkin D.V., Fakhretdinova G.F. *Khimiia i polnaia pererabotka biomassy lesa: materialy VI vserossiiskoi konferentsii*. [Chemicals and complete processing of forest biomass: the VI All-Russian Conference.]. St. Petersburg, 2010, p. 136. (in Russ.).
5. Dudkin D.V., Tolstiaik A.S., Evstratova D.A. *Lesnoi i khimicheskii komplekсы – problemy i resheniia*. [Forest and chemical complexes - problems and solutions.]. Krasnoyarsk, 2010, vol. 2, p. 128. (in Russ.).
6. Dudkin D.V., Tolstiaik A.S., Evstratova D.A. *Biologicheskie preparaty i regulatory rosta rastenii*. [Biological products and plant-growth regulators]. Krasnodar, 2010, p. 101. (in Russ.).
7. Patent 2429214 (RU). (in Russ.).
8. Patent 2442763 (RU). (in Russ.).
9. Patent 2159901 (RU). (in Russ.).
10. Kazarnovskii A.M., Antipova A.V., Ivanova N.A. *Khimiia drevesiny*, 1976, no. 6, pp. 49–52. (in Russ.).
11. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
12. Orlov D.S. *Khimiia pochv*. [Soil Chemistry]. Moscow, 1985, 376 p. (in Russ.).
13. Zakis G.F. *Funktsional'nyi analiz ligninov i ikh proizvodnykh*. [Functional analysis of lignins and their derivatives.]. Riga, 1987, 230 p. (in Russ.).

Received December 3, 2012

Revised April 24, 2013

* Corresponding author.

