

УДК 543.421/.424:543.429.23:662.73.012

## ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ В СОСТАВЕ ФУЛЬВОКИСЛОТ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТОРФА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ИК- И ПМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© А.А. Иванов\*, Н.В. Юдина, А.В. Савельева

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634021  
(Россия), e-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

С помощью методов ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что при механоактивации торфа в структуре фульвокислот происходит перестройка, связанная с изменением количества функциональных групп в их составе – увеличивается количество кислородсодержащих групп и незамещенных алифатических структур. Кроме того, в результате механоактивации торфа повышается экстрактивный выход фульвокислот на 40-60 %.

*Ключевые слова:* верховой торф, механоактивация, фульвокислоты, состав, ИК-, ПМР-спектроскопия.

### Введение

О фульвокислотах (ФК) как одной из составляющих гуминовых веществ известно давно. Этот термин введен С. Оденем в 1919 г. для обозначения легкорастворимых органических соединений почвенного гумуса и заменивший термины «креновые» и «апокреновые» кислоты, которые остаются в щелочном растворе после осаждения гуминовых кислот (ГК); эти соединения имеют желтую или красновато-желтую окраску (лат. *fulvus* – красно-желтый, рыжий) [1, 2]. В настоящее время не вызывает сомнений существование ФК как индивидуального класса органических соединений, образующихся в процессе гумификации и являющихся низкомолекулярной частью ГК [3].

С позиций коллоидной химии раствор ФК представляет собой слабодисперсную агрегативно-устойчивую систему гуминовых веществ, мало зависящую от концентраций, pH и ионной силы раствора [3, 4].

Коллоидно-химические свойства ФК во многом определяются особенностями химического строения их макромолекул. Они не компактны, а имеют рыхлое строение с хорошо развитой пористой структурой, в значительной степени характеризующая их водоудерживающую способность и сорбционные свойства [5, 6]. Гидрофильные свойства ФК определяются соотношением в конденсированных ароматических системах углерода и боковых цепей, несущих гидрофильные группы (–COOH, –OH). Строение ФК отличается меньшей ароматичностью в сравнение с ГК, значительным преобладанием алифатических заместителей. Качественный состав функциональных групп такой же, что и у ГК. ФК содержат больше функциональных групп кислотной природы, в частности, карбоксильные и фенолгидроксильные, водород которых при определенных условиях замещается на металл [3, 7].

В целом, состав ФК изучен гораздо хуже, чем ГК, поэтому до сих пор нет достаточной ясности в отношении их структуры. Решение фундаментальной задачи их исследования сводится к применению экстракционных, химических, физико-химических. Использование механохимических превращений в

---

Иванов Александр Анатольевич – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (3822) 49-27-56, e-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

Юдина Наталья Васильевна – заведующая лабораторией, старший научный сотрудник, кандидат технических наук, тел.: (3822) 49-27-56, e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Савельева Анна Викторовна – научный сотрудник, кандидат биологических наук, тел.: (3822) 49-27-56, e-mail: anna@ipc.tsc.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

твердой фазе с целью разборки сложных макромолекул ФК является перспективным методом более глубокого их изучения [8].

Цель настоящей работы – изучить состав ФК верхового торфа до и после механоактивации с помощью методов ИК- и ПМР-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовались ФК, выделенные из верхового торфа месторождения «Темное» Томской области, отнесенные к моховой группе с низкой степенью разложения (5%).

Механоактивацию (МА) торфа проводили в планетарной мельнице АГО-2С. Размер стальных шаров 8–10 мм, скорость вращения водило 1450 м/с. Время обработки – 2 мин. Модифицирование торфа проводилось без добавок и в присутствии твердой щелочи 3% мас. NaOH.

Для препаративного получения ФК использовали принцип метода Форсита, когда кислый раствор пропускают через активированный уголь, промывают водой, затем снова растворяют адсорбированные кислоты раствором щелочи [3, 9]. После пропускания через Н-катионит и высушивания получают ФК.

Регистрацию ИК-спектров ФК проводили на ИК-Фурье спектрометре *Nikolet 5700* с Raman модулем (корпорация *Thermo Electron*, США) в таблетках с KBr при соотношении 1:300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с компенсацией сигналов адсорбированной воды. Для количественной оценки интенсивности полос поглощения применен метод базовых линий и относительных оптических плотностей [10].

Спектры ПМР регистрировали на ЯМР Фурье-спектрометре *AVANCE AV 300* (300МГц) фирмы *Bruker* (Германия) с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Ширина развертки спектра составляла от -1 до 11 м.д. В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал остаточных протонов дейтерорастворителя (ДМСО). Исследуемые образцы ФК растворяли в 0.1M NaOH/D<sub>2</sub>O [11, 12].

### Обсуждение результатов

Как известно, механическое воздействие в присутствии реагентов приводит к изменению выхода и качественных характеристик основных компонентов торфов [8]. В таблице 1 представлены данные по изменению выходов ФК – в результате МА торфа повышается доступность и экстрактивность ФК.

Инфракрасные спектры специфических гуминовых веществ имеют характерный облик и постоянный набор полос поглощения, позволяющий отличить гуминовые вещества и, в частности, ФК от соединений других классов [4] (рис. 1).

Спектры ФК имеют широкие и интенсивные полосы поглощения около 3450  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные гидроксильными группами, полоса около 1720  $\text{см}^{-1}$ , вызвана преимущественно карбоксильными группами (C=O в COOH), 1600–1650  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы C=C-связей алифатических и ароматических систем, 1390–1460  $\text{см}^{-1}$  (1410  $\text{см}^{-1}$ ) соответствуют метильным и метиленовым группировкам. В спектрах ФК также присутствуют полосы поглощения со слабой интенсивностью сигнала – 2930 и 1515  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> группам и C=C (аром.). Последние служат дополнительным подтверждением ароматичности ФК. Сильное поглощение в области 1100  $\text{см}^{-1}$  обычно связывают с деформационными колебаниями гидроксильными OH-спиртовыми группами.

По ИК-спектрам сложно судить о направленности механохимических превращений многокомпонентных систем. После механоактивации торфа интенсивность полос поглощения ФК возросла, что, в целом, говорит об увеличении количества функциональных групп в их составе (табл. 2).

Количественную оценку содержания функциональных групп проводили на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряженным системам (1630  $\text{см}^{-1}$ ), что позволяет судить о содержании в них гидрофильно-гидрофобных компонентов (табл. 2) [10].

Таблица 1. Содержание ФК в торфе в зависимости от условий МА

Образец торфа	Содержание, % масс. на 100 г сухого торфа
Исходный	0,19
МА без добавок	0,32
МА + 3 % NaOH	0,24

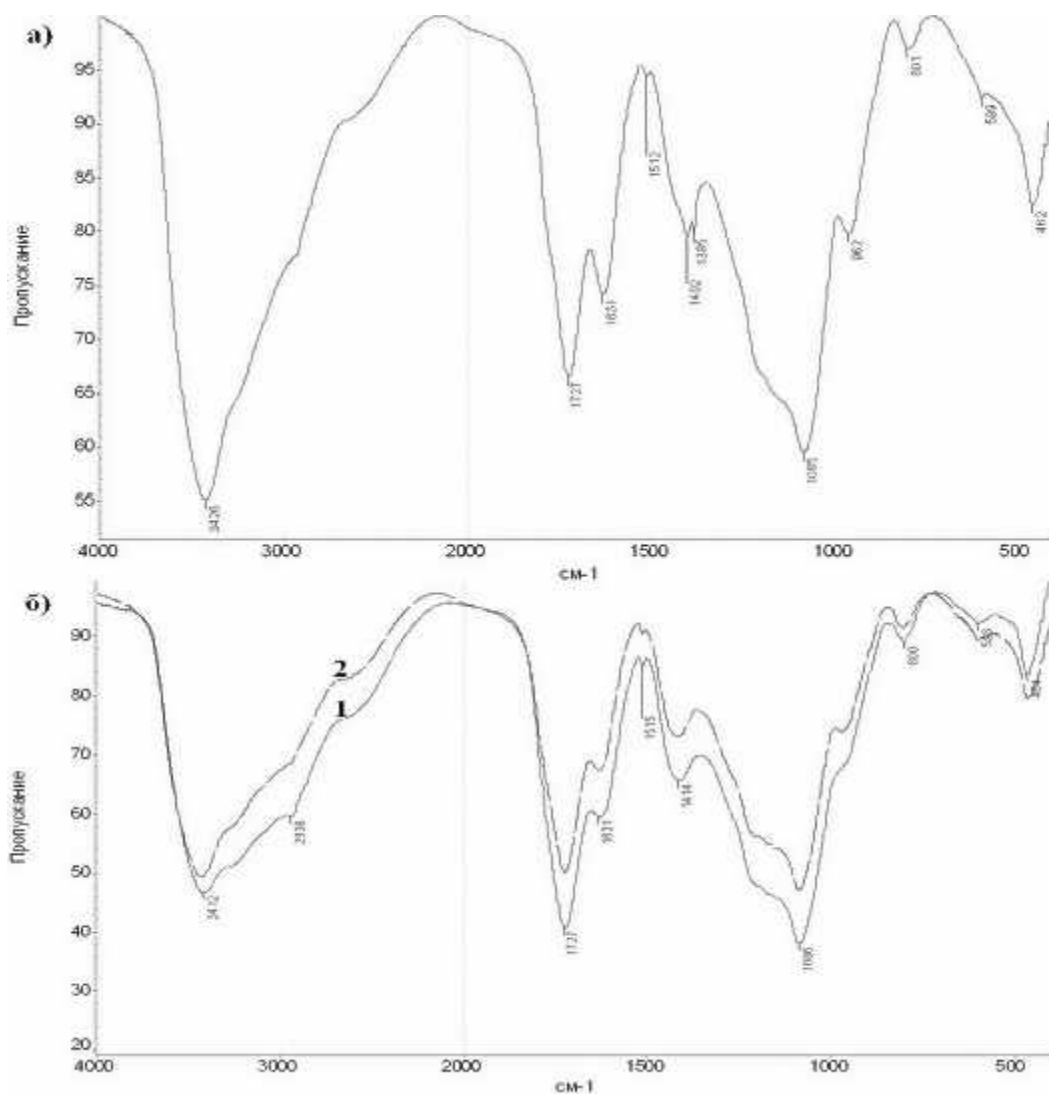


Рис. 1. ИК-спектры ФК: а) исходного, необработанного торфа; б) 1 – торфа, механоактивированного без добавок, 2 – торфа, механоактивированного в присутствии 3 % NaOH

Таблица 2. Характеристика функционального состава ФК торфа по данным ИК-спектроскопии

Образец ФК	Интенсивность полос поглощения, см <sup>-1</sup>					Соотношение оптических плотностей полос поглощения		
	3450	1720	1630	1410	1080	3450/1630	1720/1630	1080/1630
Исходного торфа	0,260	0,178	0,130	0,100	0,226	2	1,37	1,74
МА без добавок	0,333	0,393	0,227	0,185	0,423	1,47	1,73	1,86
МА+ 3 % NaOH	0,285	0,279	0,155	0,121	0,303	1,84	1,8	1,95

Анализ ИК-спектров показал, что механоактивация снижает соотношение 3450/1630, что может быть связано с повышением количества ароматических полисопряженных структур в молекулах ФК и снижением доли гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Увеличение значений соотношений 1720/1630 и 1080/1630 указывает на значительное повышение содержания карбоксильных групп и спиртовых гидроксидов.

Данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, показывают, что МА торфа приводит к изменению состава ФК – увеличению кислородсодержащих функциональных групп (COOH- и OH-спиртовых групп), а наиболее выражены эти изменения у ФК торфа, механоактивированного без добавок.

Водород является вторым по значимости структурообразующим элементом ФК после углерода. Задача структурного исследования ФК методом ПМР спектроскопии сводится к выделению групп сигналов, по возможности относящихся к атомам водорода сходного структурного типа и их количественному анализу [13].

Для спектроскопии ПМР не существует проблемы регистрации количественных спектров ФК, но есть некоторые трудности, такие как присутствие в спектрах ПМР ФК сигналов остаточных протонов растворителя, перекрывающихся с малоинтенсивными сигналами протонов ФК. Существует проблема определения суммарной интегральной интенсивности протонов ФК. При регистрации спектров ФК в водных растворах в спектре наблюдаются только сигналы С-Н протонов. В связи с неизвестной общей интенсивностью сигналов протонов ФК в спектре возможно лишь определить их относительное содержание. Поэтому использование спектроскопии ПМР для анализа ФК ограничивается, в основном, определением распределения водорода углеродного скелета – соотношений количества ароматических, карбогидратных и алифатических протонов из спектров  $D_2O$ .

В спектрах ФК наблюдаются две хорошо разрешенные группы сигналов С-Н протонов, соответствующие алифатическим (0–6 м.д.) и ароматическим (6–9 м.д.) протонам, при этом интенсивность сигналов последних значительно ниже (рис. 2). В алифатической области спектра обычно выделяют диапазон химических сдвигов протонов О-замещенных алифатических фрагментов. Часть их относится к карбогидратным структурам (карбогидратные протоны) (3–5 м.д.) и протонов незамещенных алифатических структур (алифатические протоны) при 0–3 м.д. В водных растворах происходит быстрый в шкале времени ЯМР обмен подвижных протонов с дейтерием воды, все их сигналы сливаются с пиком  $D_2O$  ( $HDO$ ) (около 4,6 м.д.). В связи с этим невозможно их раздельное и даже суммарное определение. Поэтому определяют только распределение С-Н протонов в молекулах гумусовых кислот, в том числе и ФК [13, 14].

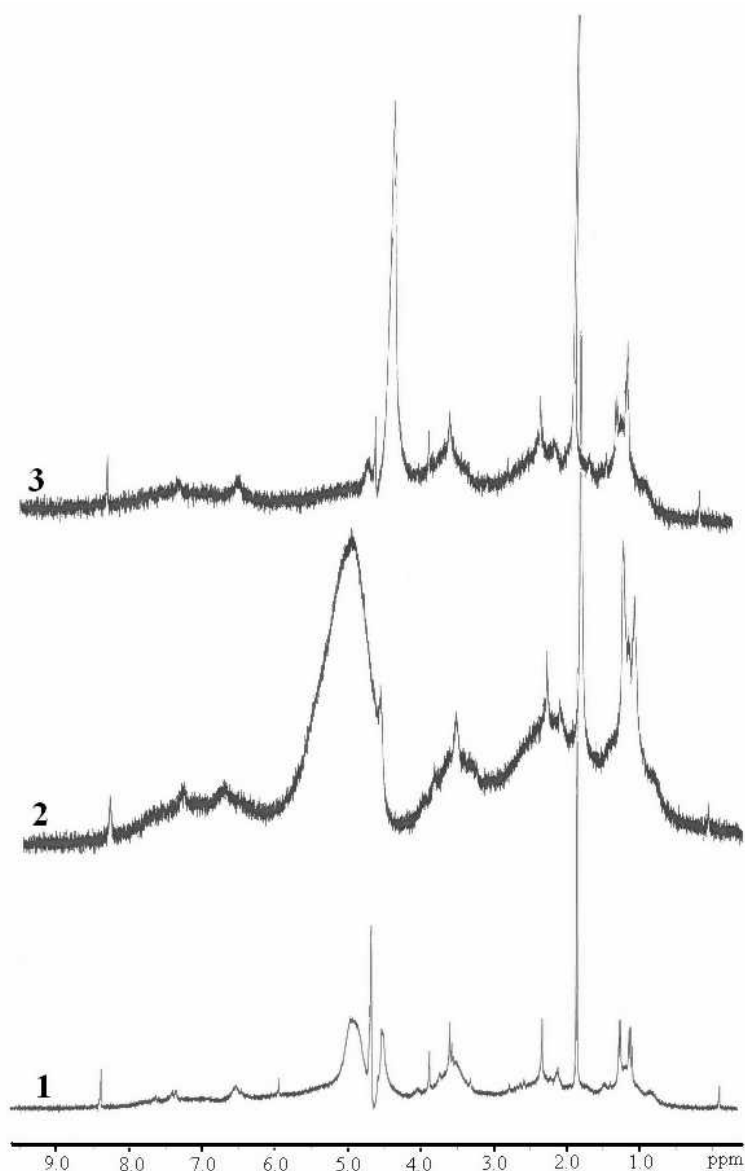


Рис. 2. ПМР-спектры ФК:  
а) исходного, необработанного торфа; б) 1 – торфа, механоактивированного без добавок, 2 – торфа, механоактивированного в присутствии 3 % NaOH

Из таблицы 3 видно, что ФК исходного и механоактивированного торфа отличаются распределением водорода, связанного с углеродным скелетом молекул. Так, ФК исходного необработанного торфа характеризуются более высокими значениями соотношений Car-H/Calk-H и CHn-O/CHn, а ФК торфа, механоактивированного без добавок и в присутствии щелочи, содержат меньше ароматических и алкоксильных (преимущественно метоксильных) протонов, что свидетельствует о высоком вкладе алкильных групп в состав углеродного скелета ФК.

Таблица 3. Распределение скелетных протонов в структуре ФК

Образец ФК	Car-H/Calk-H	CHn-O/CHn
Исходного торфа	0,4	0,48
МА без добавок	0,37	0,38
МА+ 3 % NaOH	0,31	0,32

### Заключение

Таким образом, по результатам ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что при МА торфа в ФК происходит структурная перестройка, связанная с изменением количества функциональных групп в их составе. Так, после МА торфа в составе ФК увеличивается количество кислородсодержащих функциональных групп, таких как COOH- и OH-спиртовых групп, а изменение количества водородных атомов в углеродном скелете ФК указывает на повышение содержания незамещенных алифатических структур. Полученные данные позволяют расширить представления о структуре ФК и их механохимических превращениях.

### Список литературы

1. Oden S. Humic Acids. Kolloidchem. Beih. 1919. 11. P. 75.
2. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56–63.
3. Александрова И.В. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980. 287 с.
4. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992. 259 с.
5. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
6. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск, 2001. 392 с.
7. Околелова А.А. Природа и свойства фульвокислот // Почвоведение. 1992. №1. С. 65–68.
8. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. №5. С. 73–77.
9. Forsyth W.G.C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter // Biochem. J. 1947. Vol. 41, N2. Pp. 176–181.
10. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. и др. Методы спектрального анализа. М., 1962. С. 172–193.
11. Ковалевский Д.В. Исследование структуры гуминовых кислот методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  : дис. ... канд. хим. наук. М., 1998. 138 с.
12. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарв Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 407 с.
13. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.
14. Averett R.C., Leenheer J.A., McKnight. D.M., Thorn K.A. Humic substances in the Suwanne river, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures. U.S. 1994. Geological survey water-supply paper, 2373 p.

Поступило в редакцию 28 ноября 2012 г.

Ivanov A.A.\*, Yudina N.V., Savelyeva A.V. THE EVALUATION OF CHANGES IN THE COMPOSITION OF FULVIC ACID AFTER MECHANOACTIONATION OF PEAT BY METHODS OF IR- AND PMR-SPECTROSCOPY

Institute of petroleum chemistry SB RAS, Akademicheskiiy avenue, 4, Tomsk, 634021 (Russia), e-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

By methods of IR- and PMR-spectroscopy has showed that a reconstruction in the structure of fulvic acid after the mechanoactivation of peat associated with the change of functional groups in their composition – increases the number of oxygen-containing groups and unsubstituted aliphatic structures. Besides, an extractive yield of fulvic acids increases in 40–60% as a result of mechanoactivation of peat.

Keywords: high-moor peat, mechanoactivation, fulvic acids, composition, IR-, PMR-spectroscopy.

### References

1. Oden S. Humic Acids. *Kolloidchem. Beih.* 1919. 11. P. 75.
2. Orlov D.S. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1997, no. 2, pp. 56–63. (in Russ.).
3. Aleksandrova I.V. *Organicheskoe veshchestvo pochvy i protsessy ego transformatsii*. [Soil Organic Matter and processes its transformation]. Leningrad, 1980, 287 p. (in Russ.).
4. Orlov D.S. *Khimiia pochv*. [Soil Chemistry]. Moscow, 1992, 259 p. (in Russ.).
5. Lishtvan I.I. Bazin E.T. Gamaiunov N.I., Terent'ev A.A. *Fizika i khimiia torfa*. [Physics and chemistry of peat]. Moscow, 1989, 304 p. (in Russ.).
6. Elin E.S. *Fenol'nye soedineniia v biosfere*. [Phenolic compounds in the biosphere.]. Novosibirsk, 2001, 392 p. (in Russ.).
7. Okolelova A.A. *Pochvovedenie*, 1992, no. 1, pp. 65–68. (in Russ.).
8. Ivanov A.A., Iudina N.V., Lomovskii O.I. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 73–77. (in Russ.).
9. Forsyth W.G.C. *Biochem. J.*, 1947, vol. 41, no. 2, pp. 176–181.
10. Babushkin A.A., Bazhulin P.A., Korolev F.A. *Metody spektral'nogo analiza*. [Methods of spectral analysis.]. Moscow, 1962, pp. 172–193. (in Russ.).
11. Kovalevskii D.V. *Issledovanie struktury guminovykh kislot metodami spektroskopii <sup>1</sup>HMR i <sup>13</sup>S*: dis. ... kand. *khim. nauk*. [Investigation of the structure of humic acids NMR spectroscopy <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Dissertation of the candidate chemical sciences]. Moscow, 1998, 138 p. (in Russ.).
12. Kalabin G.A., Kanitskaia L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvennaia spektroskopiia <sup>1</sup>HMR prirodno organicheskogo syr'ia i produktov ego pererabotki*. [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic material and its processing.]. Moscow, 2000, 407 p. (in Russ.).
13. Perminova I.V. *Analiz, klassifikatsiia i prognoz svoysv gumusovykh kislot: dis. ... dok. khim. nauk*. [Analysis, classification and prediction svoysv humic substances: the dissertation of the doctor of chemical sciences]. Moscow, 2000. 359 p. (in Russ.).
14. Averett R.C., Leenheer J.A., McKnight. D.M., Thorn K.A. Humic substances in the Suwanne river, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures. U.S. 1994. Geological survey water-supply paper, 2373 p.

Received November 28, 2012

---

\* Corresponding author.