

УДК 547.992.2

DOI: 10.15372/ChUR2020261

Получение гуминовых кислот с заданным структурно-групповым составом из бурых углей

С. И. ЖЕРЕБЦОВ, К. С. ВОТОЛИН, Н. В. МАЛЫШЕНКО, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: sizh@yandex.ru

Аннотация

Получены образцы нативных и модифицированных *n*-бутанолом гуминовых кислот, выделенных из бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов. С применением методов элементного, спектрального, технического анализа и фитотестирования охарактеризованы их состав и свойства. С использованием ^{13}C ЯМР (CPMAS), ИК- и КР-спектроскопии показано изменение структурно-групповых параметров модифицированных гуминовых кислот. Методом фитотестирования на примере семян сортовой пшеницы “Ирень” проведена оценка биологической активности нативных и модифицированных гуминовых кислот. Показано, что модифицированные гуминовые кислоты обладают повышенной биологической активностью. Это связано с увеличением относительного содержания ароматических элементов структуры, которое сопровождается возрастанием значений параметров f_a (степень ароматичности) и $f_{ar/al}$ (ароматичность/алифатичность) гуминовых кислот.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, модифицирование, биологическая активность, индекс фитоактивности

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап научно-технического прогресса связан с повышением рациональности и эффективности использования природных и энергетических ресурсов. На данном этапе бурый уголь может служить не только низкокачественным топливом, но и богатым источником востребованных продуктов углехимии, в частности гуминовых веществ (ГВ) – широко применяемого сырья в промышленности и особенно в сельском хозяйстве в качестве высокоэффективного стимулятора роста растений.

Повысить рациональность и эффективность использования ГВ можно путем увеличения их биологической активности. Не вызывает сомнений, что природа биологической активности ГВ в существенной мере связана с особенностями их структурно-группового состава. В серии работ на семенах пшеницы и редиса установлена

прямая значимая связь между биологической активностью гуминовых кислот (ГК) из различных образцов бурых углей и вычисляемыми по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CPMAS) значениями структурно-групповых параметров: степень ароматичности (f_a , $R^2 = 0.9$), гидрофильность/гидрофобность ($f_{h/h}$, $R^2 = 0.9$) и ароматичность/алифатичность ($f_{ar/al}$, $R^2 = 0.9$), где R^2 – коэффициент детерминации [1–4]. Предполагается, что указанные структурно-групповые параметры отражают содержание фенольных гидроксильных ($\text{C}_{ar}-\text{OH}$) в ГК, способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усиливать эти процессы согласно теории Баха – Паладина – Сент-Дьердьи [5]. При ферментативном дегидрогеназном окислении фенолов через промежуточные соединения типа семихинонов образуются хиноны (Схема 1).

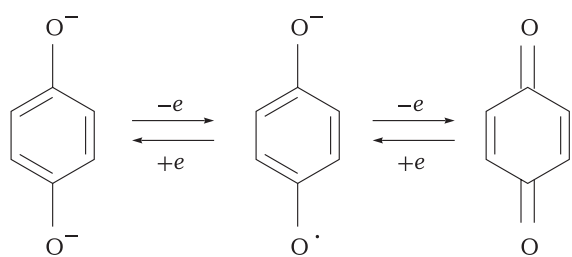


Схема 1.

Полевые испытания ГК из бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов в виде 0.005 % растворов гумата натрия (HumNa) в условиях плодородной почвы и техногенных ландшафтов угольного разреза Заречный АО «СУЭК-Кузбасс» показали, что при достаточном увлажнении почвы прослеживается значимая связь между биологической активностью ГК по отношению к пшенице и редису и показателем f_a [6]. Однако в условиях недостатка влаги наиболее выражена связь фазовых показателей проростков пшеницы с показателем $f_{h/h}$ ГК данных углей. Таким образом, для повышения рациональности и эффективности применения ГВ необходимо использовать методики целенаправленного воздействия на их структурно-групповой состав.

Воздействовать на структурно-групповой состав ГВ возможно путем изменения условий их извлечения. В работе [1] нами показано, что при варьировании условий извлечения ГК (концентрация раствора NaOH 1–5 %, температура 25–98 °С, продолжительность извлечения 0.5–5.5 ч) из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна можно значимо изменять структурно-групповой состав, согласно данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии. В указанном диапазоне варьирования на выходе получены ГК с параметром f_a от 39.9 до 65.7 и индексом фитоактивности (ИФ) по отношению к семенам пшеницы от 1.09 до 1.25.

Перспективным направлением воздействия на структурно-групповой состав ГК является модифицирование путем алкилирования спиртами кислородсодержащих функциональных групп исходных углей с целью увеличения их реакционной способности посредством разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе угля (ОМУ) [7]. Применение процессов алкилирования, в особенности О-алкилирования молодых твердых горючих ископаемых (ТГИ), содержащих большое ко-

личество кислородсодержащих функциональных групп, приводит к деполимеризации их структуры. Это влияет как на количественный выход продуктов экстракции, так и на их состав и свойства. В работах [7, 8] показано, что алкилирование ОМУ бурых углей спиртами $\text{C}_1\text{--C}_5$ в присутствии сильных протонных кислот приводит к увеличению выхода битумов. Наибольший выход битумов достигается при использовании бутанола. Отмечено, что помимо увеличения выхода битумов алкилирование ТГИ бутанолом приводит к изменению структурно-группового состава выделяемых ГК, а именно к увеличению значений f_a и $f_{ar/al}$ вследствие перехода в раствор части алифатических фрагментов на стадии деструкции органической массы угля при модифицировании. Таким образом, направленное химическое модифицирование исходного бурого угля с последующим отделением битумов позволяет значимо влиять на структурно-групповой состав и свойства выделяемых из остаточного угля ГК.

В этой связи также вызывают интерес исследования, нацеленные на выявление возможности направленного влияния на структурно-групповой состав ГК путем их непосредственного химического модифицирования после извлечения из сырья.

Цель настоящей работы – исследование влияния модифицирования *n*-бутанолом ГК, выделенных из бурых углей, на структурно-групповой состав и биологическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве исходного сырья использовали образцы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (участок Кайчакский (БУТС) и окисленная в пласте форма (БУТСО)) и Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ) (табл. 1).

Методики исследования

Для алкилирования навеску ГК (5 г) растворяли в 100 мл *n*-бутилового спирта, подкисляли соляной кислотой до pH 2–3 и кипятили 3 ч при температуре кипения бутанола с последующим охлаждением до комнатной температуры. Полученную смесь разбавляли 2 л дистиллированной воды. Выпавший осадок фильтровали на

ТАБЛИЦА 1

Данные технического и элементного анализа образцов бурых углей и выделенных гуминовых кислот (ГК)

Образец	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Элементный состав, мас. %					Атомное отношение Н/С	(НА) _t ^{daf} , (HumNa), %
				C ^{daf}	H ^{daf}	O _d ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^a		
БУТС	8.1	6.1	48.1	64.3	4.7	26.9	0.7	4.4	0.9	22.3
ГК HumNa БУТС	4.9	3.2	–	59.1	4.9	32.6	0.7	3.7	1.0	–
БУТСО	10.0	43.5	80.3	69.3	6.0	23.6	0.8	0.6	1.0	60.9
ГК HumNa БУТСО	10.6	10.9	–	59.8	6.2	33.0	0.8	0.4	1.2	–
БУТ	6.5	23.5	67.3	66.2	7.0	25.8	0.8	0.5	1.3	39.1
ГК HumNa БУТ	3.6	7.6	–	62.9	5.8	30.2	0.9	0.4	1.1	–

Примечания. 1. daf – сухое беззольное состояние образца; d – сухое состояние образца; W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917–2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022–95; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382–2001; С, Н, N – содержание элементов по ГОСТ 2408.1–95 (метод Либиха) и ГОСТ 28743–93; O_d – содержание кислорода (расчетный метод) по ГОСТ 2408.3–95; S_t^a – содержание общей серы по ГОСТ 8606–2015; (НА)_t^{daf} – выход свободных гуминовых кислот по ГОСТ 9517–94; HumNa – гумат натрия. 2. Погрешность измерений не более 2 %. 3. Прочерк – не определяли.

воронке Бюхнера, промывали большим количеством воды и сушили до постоянной массы.

Для установления связи между структурно-групповым составом и биологической активностью ГК проводили тестирование по методике ГОСТ 12038–84 [9] на семенах пшеницы “Ирень” в виде растворов HumNa (концентрация 0.005 %). Биологическую активность ГК оценивали по величине интегрального индекса фитоактивности (ИФ) с учетом трех тест-функций [10]: энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). Величина ИФ вычисляется как среднее арифметическое суммы значений ЭП, ВП и ДК семян (% к контролю), выраженная в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ЭП} + \text{ВП} + \text{ДК})}{3 \cdot 100}$$

Повторность эксперимента трехкратная: три лотка по 50 семян пшеницы или редиса для каждого вида ГК и столько же при смачивании дистиллированной водой (контроль, ИФ = 1.0).

Методы исследования

Спектры ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердом теле регистрировались с помощью прибора AVANCE III 300 WB (Bruker, Германия) на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS).

Для характеристики ГК применяли три параметра, вычисляемых по данным ¹³C ЯМР-спектроскопии [11–13]:

1) степень ароматичности (f_a) отражает содержание ароматических групп, в том числе фенольных: $f_a = \frac{C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}}}{C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk}}}$

2) ароматичность/алифатичность ($f_{\text{ar/al}}$) показывает отношение содержания ароматических

атомов углерода к содержанию алифатических:

$$f_{\text{ar/al}} = \frac{(C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}})}{(C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk}})}$$

3) гидрофильность/гидрофобность ($f_{\text{h/h}}$) определяет соотношение содержания кислородсодержащих групп: $f_{\text{h/h}} = \frac{(C_{\text{C=O}} + C_{\text{COOH(R)}} + C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}})}{(C_{\text{Ar}} + C_{\text{Alk}})}$, где С – интегральные интенсивности соответствующих спектральных областей образцов.

Регистрация ИК-спектров проводилась с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием “Инфралюм ФТ-801” (Россия) в таблетках с KBr. Интерпретацию спектров проводили согласно данным [14].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с помощью спектрометра InVia Basis (Renishaw, Великобритания) при длине волны 514.5 нм с диаметром светового пятна ≤2 мкм при использовании дифракционной решетки 1800 штрихов на 1 мм. Измерения проводили в спектральном диапазоне рамановского смещения 100–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Алкилированные бутанолом ГК (ГК-Бу) отличаются от исходных образцов ГК повышенным содержанием ароматических атомов углерода (C_{Ar-O} и C_{Ar}) и пониженным содержанием атомов углерода алифатических групп (C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}) (табл. 2).

Образцы ГК и ГК-Бу характеризуются типичными полосами поглощения (п. п.) ИК-спектров (табл. 3). Широкая п. п. 3650–3200 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями О–Н групп, связанных водородной связью; п. п. в интервалах 3000–2840 и 1470–1420 см⁻¹ – валентными колебаниями и деформационными колебаниями

ТАБЛИЦА 2

Значения интегральных интенсивностей спектральных областей для образцов ГК и ГК-Бу по данным ¹³C ЯМР-спектроскопии (%) и рассчитанных структурных параметров

Образец	Химический сдвиг, м. д.							Структурный параметр		
	220-187 C=O	187-165 COOH(R)	165-145 C _{Ar-O}	145-108 C _{Ar}	108-90 C _{O-Alk-O}	90-48 C _{Alk-O}	48-5 C _{Alk}	f _a	f _{h/h}	f _{ar/al}
БУТС										
ГК	4.4	7.3	5.4	17.9	3.6	10.8	50.7	23.3	0.5	0.4
ГК-Бу	1.0	9.7	7.9	34.2	10.7	10.7	36.4	42.1	0.4	0.9
БУТСО										
ГК	3.5	7.4	8.2	32.7	6.3	14.8	26.8	40.9	0.7	0.9
ГК-Бу	0.8	5.3	15.2	37.6	13.1	13.1	28.1	52.8	0.5	1.3
БУТ										
ГК	4.3	7.9	6.8	22.5	4.9	16.3	36.5	29.3	0.7	0.5
ГК-Бу	0.7	6.5	7.5	28.4	14.2	14.2	42.8	35.9	0.4	0.6

Примечания. 1. ГК, ГК-Бу – исходные и алкилированные бутанолом ГК соответственно. 2. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала ±0.3 %.

ТАБЛИЦА 3

Характеристика ИК-спектров поглощения образцов ГК и ГК-Бу

Образец	Волновое число, см ⁻¹
ГК БУТС	3376 (с, ш), 2917 (с), 2850 (ср), 1710 (с), 1610 (с), 1420 (ср, ш), 1257 (с, ш)
ГК-Бу БУТС	3390(сл, ш), 2958 (ср), 2933 (ср), 2873 (ср), 1721 (с), 1610 (с), 1460 (ср), 1253 (с)
ГК БУТСО	3375 (с, ш), 2933 (с, ш), 2850 (ср), 1709 (с), 1614 (с), 1420 (ср, ш), 1240 (с, ш)
ГК-Бу БУТСО	3367 (сл, ш) 2956 (ср), 2932 (ср), 2871 (ср), 1713 (с), 1614 (с), 1453 (ср), 1273 (с, ш)
ГК БУТ	3390 (с, ш), 2918 (с), 2849 (ср), 1712 (с), 1621 (с), 1417 (ср, ш), 1262 (с, ш), 1032 (с)
ГК-Бу БУТ	3390 (сл, ш) 2957 (ср), 2930 (ср), 1725 (с), 1604 (ср), 1462 (ср), 1271 (с, ш), 1033 (с)

Примечание. Характеристика полос поглощения: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая.

связи С–Н в СН₂ и СН₃ группах; 1750–1710 см⁻¹ – валентными колебаниями связи С=О карбоновых кислот; 1690–1600 см⁻¹ – валентными колебаниями ароматических связей С=C и двойных связей С=C, образующих линейную систему полисопряжения; 1330–1050 см⁻¹ – колебаниями связи С–О карбоновых кислот, сложных эфиров, О–Н фенолов; 1260–970 см⁻¹ – колебаниями связи С–О спиртов. На ИК-спектрах ГК-Бу интенсивности п. п. в интервалах 1750–1710, 1690–1610, 1330–1050 и 1260–970 см⁻¹ остаются высокими при снижении интенсивности п. п. в областях 3650–3200, 3000–2840, 1470–1420 см⁻¹. Это свидетельствует о снижении содержания алифатических фрагментов у ГК-Бу (см. табл. 3), что согласуется с данными ¹³C ЯМР-спектроскопии (см. табл. 2). Соответственно, относительное содержание ароматических фрагментов повышается.

Данная зависимость прослеживается и по результатам КР-спектроскопии. Алкилирование ГК БУТСО приводит к уменьшению значения

соотношения интенсивности полос I_D/I_G: для ГК БУТСО – 0.794, для ГК-Бу БУТСО – 0.480. Это свидетельствует о снижении содержания атомов углерода в sp³-гибридизации (полоса D) при увеличении атомов углерода в sp²-гибридизации (полоса G). Таким образом, в процессе алкилирования ГК уменьшается содержание длинноцепочечных алкильных углеродов, и структура ГК-Бу становится более компактной.

Обнаруженные изменения объясняются тем, что во время процесса алкилирования ГК бутанолом в присутствии HCl в качестве катализатора протекает реакция переэтерификации – замещение тяжелого алифатического спиртового фрагмента (радикала) сложного эфира органической массы ГК на бутил согласно уравнению [7] (Схема 2).

В результате происходит деполимеризация молекулы ГК вследствие перехода алифатических спиртовых фрагментов в раствор. Данные фрагменты не выпадают в осадок вместе с ГК-Бу, а остаются в растворе и образуют бутаноль-

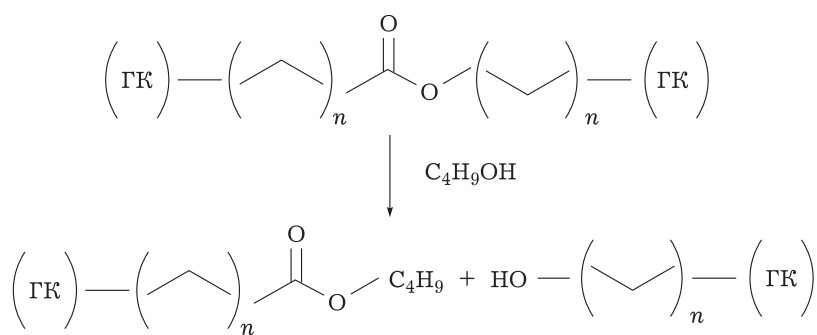


Схема 2.

ный экстракт, тем самым отделяясь. В результате органическая масса ГК-Бу теряет некоторое количество алифатических фрагментов и приобретает более ароматический характер.

Исходные ГК и полученные образцы ГК-Бу были протестированы на биологическую активность по отношению к семенам пшеницы "Ирень" в виде растворов NumNa (0.005 %). Установлено, что в результате модифицирования ГК повышается их биологическая активность (рис. 1).

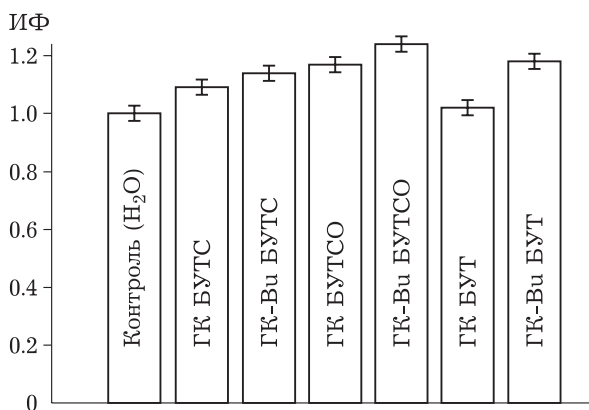


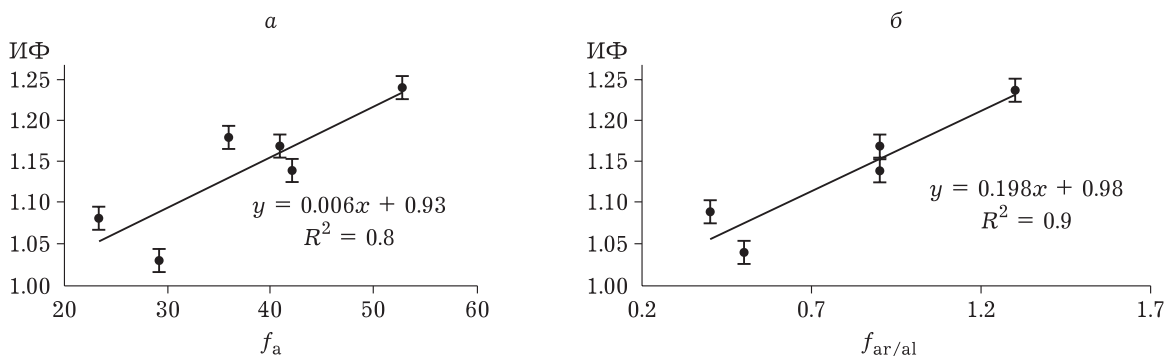
Рис. 1. Влияние алкилирования бутанолом на индекс фитоактивности (ИФ) ГК.

Это связано с ростом относительного содержания ароматических фрагментов, что сопровождается увеличением значений параметров f_a и $f_{ar/al}$ образцов ГК после модифицирования. Результаты тестирования подтвердили прямую связь f_a ($R^2 = 0.8$) и $f_{ar/al}$ ($R^2 = 0.9$) с биологической активностью ГК (рис. 2). Данные вычисляемые структурно-групповые параметры отражают содержание фенольных гидроксиллов в ГК, способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и усиливать эти процессы согласно теории Баха-Паладина-Сент-Дьердьи [5].

В каждом случае модифицирование оказывает положительное влияние на биологическую активность ГК. Наибольшей биологической активностью обладают исходные ГК и модифицированные образцы (ГК-Бу) из естественно окисленного бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО) (см. рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что алкилирование бутанолом ГК из бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов приводит к повышению

Рис. 2. Зависимость индекса фитоактивности (ИФ) образцов ГК и ГК-Бу от структурных параметров: степени ароматичности f_a (а) и соотношения $f_{ar/al}$ (б).

содержания в их составе ароматических атомов углерода. Данные изменения подтверждаются результатами ^{13}C ЯМР-, ИК- и КР-спектроскопии. Установлено, что биологическая активность ГК зависит от степени ароматичности f_a и относительного содержания ароматических и алифатических фрагментов $f_{ar/al}$ органической массы ГК. Описанная методика модифицирования путем алкилирования позволяет получить ГК с повышенной биологической активностью, близкие по составу к высокоактивным природным ГК естественно окисленных углей бурогоугольной стадии зрелости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910148-9) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-55-91033) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жеребцов С. И., Вотолин К. С., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Оптимальные параметры получения гуминовых кислот из бурых углей с определенным структурно-групповым составом // *Химия тв. топлива*. 2019. № 5. С. 3–11.
- 2 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андроханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // *Химия тв. топлива*. 2019. № 3. С. 19–25.
- 3 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Соколов Д. А., Исмагилов З. Р. Зависимость физиологической активности нативных и модифицированных гуминовых кислот бурых углей от структурно-группового состава // *Вестник КузГТУ*. 2016. № 4. С. 108–114.
- 4 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Шпакодраев К. М., Исмагилов З. Р. Исследование зависимости биологической активности от структурных параметров нативных и модифицированных бурогоугольных гуминовых кислот // *Химия уст. развития*. 2020. Т. 28, № 2. С. 152–158.
- 5 Кухаренко Т. А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // *Химия тв. топлива*. 1976. № 2. С. 24–31.
- 6 Соколов Д. А., Добрянская С. Л., Андроханов В. А., Клековкин С. Ю., Госсен И. Н., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Дугаржав Ж. Оценка влияния структурно-группового состава гуминовых кислот бурых углей на их биологическую активность в условиях техногенных ландшафтов // *Вестн. КузГТУ*. 2018. № 5. С. 90–100.
- 7 Жеребцов С. И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. д-ра хим. наук. М., 2016. 314 с.
- 8 Жеребцов С. И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // *Химия тв. топлива*. 2007. № 3. С. 60–70.
- 9 ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
- 10 Воронина Л. П., Якименко О. С., Терехова В. А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // *Агрохимия*. 2012. № 6. С. 50–57.
- 11 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 12 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Лырщиков С. Ю., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность // *Химия уст. развития*. 2015. Т. 23, № 4. С. 439–444.
- 13 Dobbss L. B., Canellas L. P., Olivares F. L., Aguiar N. O., Peres L. E. P., Azevedo M., Spaccini R., Piccolo A., Facanha A. R. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth // *J. Agricult. Food Chem.* 2010. Vol. 58, No. 6. P. 3681–3688.
- 14 Nyquist R. A. *Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra*. San Diego: Academic press, 2001. 448 p.