

УДК 631.41

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ

**Смирнова Анастасия Олеговна
Рыбачук Оксана Владимировна**

старший преподаватель кафедры Общей химии
Государственный аграрный университет
Северного Зауралья, г. Тюмень

Аннотация: В данной статье авторы указывают на самостоятельность группы гиматомелановых кислот, на основе отличия их элементного состава от гуминовых кислот. Кроме того, авторы выдвигают гипотезу большей биологической активности гиматомелановых кислот, в сравнении с другими гуминовыми веществами, что даёт повод для обоснования необходимости их комплексного и всестороннего исследования.

Ключевые слова: Гуминовые вещества, гиматомелановые кислоты, гуминовые кислоты, элементный состав, биологическая активность.

COMPARATIVE CHARACTERISTIC AND HIMATOMELANIC HUMIC ACIDS THE ELEMENTAL COMPOSITION

**Smirnova Anastasia Olegovna
Rybachuk Oksana Vladimirovna**

Abstract: In this article, the authors point to the independence of the group of himatomelanic acids, based on the difference in their elemental composition from humic acids. In addition, the authors hypothesize a greater biological activity of himatomelanic acids, in comparison with other humic substances, which gives reason to justify the need for a comprehensive and comprehensive study of himatomelanic acids.

Keywords: humic substances, himatomelanic acid, humic acid, elemental composition, biological activity.

В настоящее время одним из самых перспективных направлений «зеленой» химии в качестве возобновляемых, экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химически важных продуктов, признаны гуминовые вещества (ГВ), являющиеся наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов. [17]

Гуминовые вещества присутствуют во всех природных средах планеты в воде, почве, горных породах, образуя жизненный фон человечества. [6]

Согласно определению профессора почв Д.С. Орлова, гуминовые вещества — это более или менее темноокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения, преимущественно кислотной природы. [11]

В сухом состоянии ГВ - неплавкий аморфный темно-бурый порошкообразный продукт.

Образуются данные вещества в процессе гумификации - сложного биохимического постмортального изменения растительных и животных организмов, предохраняющего органические вещества от полной минерализации. Гумификация является природным процессом. Глобальными и разнообразными являются и функции ГВ: аккумулятивная, питательная, транспортная, физиологическая, протекторная. [6]

Многообразие функций ГВ обуславливается их обогащенностью аминокислотами, полипептидами, каротиноидами, стеринами, витаминами, металлопорфиринами, флавоноидами, терпенами, фенолами, гетероциклическими соединениями, алкалоидами и многими другими соединениями. [14]

Подобное разнообразие состава делает гуминовые вещества одной из самых сложных в изучении групп соединений. Кроме того, состав и свойства ГВ меняются в зависимости от источника образования, и даже в препаратах, полученных из одного источника данные вещества не вполне однородные, полидисперсные представлены большим набором сходных по строению, но не идентичных молекул.

Попыток составления молекулярных формул ГВ в истории науки было немало: сейчас насчитывается не один десяток таких формул. Последние десятилетия отдаётся предпочтение не формулам, а блок-схемам, отражающим реально только состав и свойства гуминовых веществ, а не точное расположение атомов и атомных групп. Но точное строение молекул ГВ до настоящего времени не установлено, а предложенные схемы носят условный характер и основаны на балансе тех структурных единиц, которые удалось идентифицировать.

Сейчас ГВ условно можно разделить на несколько групп:

- гуминовые кислоты (ГК), растворимые в щелочах и нерастворимые в кислотах;
- фульвокислоты (ФК), растворимые и в щелочках, и в кислотах;
- гиматомелановые кислоты, растворимые в спирте;
- гумин, представляющий собой конгломерат сложных эфиров кислот и их органоминеральных сорбционных комплексов с глинистыми минералами и нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах.

Самая наименее изученная группа гуминовых веществ — это гиматомелановые кислоты (ГМК). Они представляют собой спирторастворимую фракцию гуминовых кислот (ГК), которые, в свою очередь,

являются растворимой в щелочах и нерастворимой в кислотах фракцией гумусовых веществ.

Гуминовые и гиматомелановые кислоты считаются наиболее химически активными частями органоматериала субстрата (уголь, торф, сапропель, горючие сланцы), что делает их уникальными объектами для решения химически важных задач различного плана. [9], [2] Но если, гуминовые кислоты, как и фульвокислоты, являются наиболее изученными группами гуминовых веществ [8], [10], то гиматомелановые кислоты как один из важных компонентов гуминовых веществ, к сожалению, изучены недостаточно, упоминания о них встречаются в единичных научных работах [1], несмотря на истечение почти двухсот лет со времени их выделения.

Первые сведения о ГМК были получены Гоппе-Зейлером в 1889 году. Он обнаружил, что сырая гуминовая кислота содержит некоторую часть способную растворяться в спирте.

Существует некоторая противоречивость в описании состава и свойств ГМК у разных исследователей, частично она может быть объяснена различными способами их извлечения.

Наиболее часто используется такой метод получения ГМК, как экстракция кипящим спиртом в аппарате Сокслета. В качестве экстрагента используют различные спирты: ацетон, диоксан, бром-этанол и другие кислородосодержащие органические растворители. Иногда экстракцию ГМК производят непосредственно из декальцированной навески торфа или листовых компостов, а не из препаратов гуминовых кислот. Недостатком способа является низкий выход ГМК, что обусловлено сложным составом ГМК, включающим как более окисленные, так и более восстановленные производные ГК, которые, естественно имеют разные растворимости в средах разной полярности и разной кислотности. [13]

Поскольку в процессе экстракции возможны изменения ГМК, некоторые авторы полагают, что их не существует в природе. Они считают, что это этилированная форма гуминовых кислот. [7], [18]

Гиматомелановые кислоты действительно имеют много сходных черт с гуминовыми кислотами, но всё же при известном сходстве эти вещества имеют и существенные различия.

После исследования Г.И. Глебовой (1980, 1985, 1995) самостоятельность группы ГМК стала очевидной. Ей был установлен необходимый набор идентификационных признаков для группы ГМК с количественными уровнями этих признаков, что позволяет выделить ГМК в самостоятельную группу гумусовых кислот. [1], [2], [3], [4]

Основными идентификационными признаками гиматомелановых кислот являются элементный состав и показатели, рассчитанные на его основе, характер ИК-спектра, значения оптической плотности. [6] Так же возможно идентифицировать ГМК по содержанию в них бензолполикарбоновых кислот и

по значению коэффициентов экстинкции при определенных длинах волн (E4:E6). [12]

Цель исследования. Выделение гиматомелановых кислот из торфа и препарата гуминовой кислоты, а также определение и сравнение элементного состава ГМК и ГК.

Объекты и методы исследования. *Исходными материалами* для получения ГМК служили низинный торф средней минерализации и сухой препарат ГК, полученный из данного торфа.

Низинный торф является неплохим удобрением, его легко можно найти в низинах рек, на дне больших и глубоких оврагов, а также на пологих склонах, то есть там, где есть доступ к подземным водам. Сформированный при помощи подземных вод, такой торф содержит высокую массовую долю кальция, азота и солей железа, что позволяет отнести его к торфам средней минерализации.

Являясь продуктом переработки растений, данный торф может включать отдельные части деревьев и кустарников, траву, болотные сорняки и цветы. Он отличается высокой степенью рассыпчатости и питательности. Такой торф легко добывать и использовать.

Низинный торф отличается пониженной кислотностью, в некоторых случаях реакция на наличие кислоты и вовсе может быть нейтральной. Наивысшая степень кислотной реакции едва достигает отметки в 5.8.

Данный вид торфа относится к высокозольным, со степенью зольности, превышающей 12%. [19] Зольность, используемого нами торфа, составляла 21,2%.

Определение зольности торфа производили в соответствии с ГОСТ 27784-88 в двух повторностях. Перед началом анализа провели подготовку тиглей, прокаливая их в муфельной печи до установления постоянной массы. Затем анализируемый торф в тиглях высушивался до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C. После чего образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 600°C в течении трех часов. Несгоревшие частицы дополнительно выжигались добавлением пары капель серной кислоты и повторным прокаливанием в течении часа. Массовая доля зольности торфа вычислялась по специальной формуле. [5]

Выделение исходных ГМК осуществляли методом экстракции. Экстракцию ГМК проводили кипящим спиртом с помощью аппарата Сокслета, экстрагентом выступал этиловый спирт, экстракция проводилась до обесцвечивания раствора.

Изучение элементного состава ГВ, а именно определение углерода, водорода и азота производилось на элементном анализаторе Euro Vector mod. EA3000. В ходе анализа окисление пробы осуществлялось при температуре свыше 1000°C в присутствии смешенного катализатора из оксидов CO₂, SiO₂, MnO₂. Продукты сгорания разделялись методом газовой хроматографии в потоке гелия и насадочной колонке с твёрдым носителем «Porapac Q». [16]

Результаты исследования. Средний выход ГМК при получении из сухого гуминового препарата составил 7,5%, при экстракции из торфа 46,1%.

Изучение элементного состава позволяет характеризовать некоторые особенности гуминовых и гематомелановых кислот и даёт информацию о принципах их строения. Так, например, вычислив атомные отношения элементов можно узнать какую роль играют атомы углерода в построении молекулярной структуры. [15]

Результаты исследований элементного состава показали, что ГМК полученные непосредственно из торфа содержат в своём составе больше водорода, кислорода и азота, но меньше углерода, чем ГМК полученные из сухого препарата ГК.

Сравнение элементарного состава ГМК и ГК показывает, что ГМК богаче водородом, немного беднее азотом и кислородом. Содержание углерода в ГК выше, чем у ГМК полученной из торфа, но ниже на чем у ГМК полученной из препарата ГК.

Таблица 1

Элементный состав ГМК и ГК

Проба	С%	Н%	О%	О%
ГМК из торфа	57,73	9,17	2,29	30,81
ГМК из ГК	61,66	8,26	1,97	28,11
ГК	58,6	6,12	3,2	32,1

Роль данных элементов для растений очень велика. Азот в растениях входит в состав белков, хлорофилла, аминокислот, амидов, алкалоидов и других веществ. Кислород и водород, содержащиеся в растении, участвуют в его окислительно-восстановительных процессах. Углерод входит в состав всех органических соединений в растениях: белка, углеводов, жира, органических кислот, витаминов и др. [20] Известно так же, что увеличение содержания углерода и водорода повышает урожайность. В связи с этими данными исследование гематомелановых кислот в качестве органических удобрений является актуальной задачей на сегодняшний день.

Выводы.

1. Гуминовые вещества широко распространены в природе. Обладают многообразными функциями и сложным составом. Наименее изученная группа гуминовых веществ – это гематомелановые кислоты (ГМК).

2. В ходе работы с помощью метода экстракции, мы получили образцы гематомелановой кислоты из низинного торфа и из сухого препарата гуминовой кислоты.

3. Нами была определена зольность используемого торфа, которая составила около 21%, что даёт нам основание характеризовать используемый торф как низинный средней минерализации.

4. Основными идентификационными признаками гиматомелановых кислот являются элементный состав и показатели, рассчитанные на его основе.

5. Сравнение элементарного состава ГМК и ГК, проведенное нами, показывает, что ГМК богаче водородом, но беднее азотом и кислородом. Содержание углерода в ГМК зависит от способа их экстракции.

6. Гиматомелановые кислоты, предположительно, обладают большей биологической активностью, а значит требуют более полного их исследования.

Список литературы

1. Глебова Г.И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых кислот: Дис. ... канд. биол. наук. М., 1980.

2. Глебова Г.И. Гиматомелановые кислоты почв.-М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985. – 75 с.

3. Глебова Г.И., Ларионова А.А., Гиматомелановые кислоты почв сухостепного ряда. – Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17, Почвоведение, 1990, №1.

4. Глебова Г.И., Ларионова А.А., Орлов Д.С. Структурные различия гиматомелановых и гуминовых кислот чернозёма типичного. - Почвоведение, 1984, №7, с 31 – 35.

5. ГОСТ 27784-88. Метод определения вольности торфяных и оторфованных горизонтов почв// Издательство стандартов.-1988г.

6. Катунина Е.Е. Биологическая и биохимическая активность гиматомелановых кислот пелоидов. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата биологических наук. Самара, 2007.

7. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., 1963.

8. Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей. М., 1960

9. Кухаренко, Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 215 с.

10. Лодыгин, Е.Д. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом С-ЯМР спектроскопии / Е.Д. Лодыгин, В.А. Безносиков // Почвоведение. 2003. № 9. - С. 1085-1094.

11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты и общая теория гумификации. М., 1990.

12. Патент № 2006133697 (РФ). Способ оценки качества биологически активной субстанции «Гиматомелановые кислоты пелоидов» / Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Катунина Е.Е., Аввакумова А.А., Глубокова М.Н. 27.03.2008.

13. Патент № 20110495 (Республика Беларусь). Способ получения гиматомелановых кислот / Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Абамец А.М., Янута Ю.Г., Мониц Г.С., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. 30.04.2013.

14. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Чуносков С.Н., Фридзон К.Я. Биологическое действие сапротеля.: Фундаментальные исследования №9, 2014, с. 2474 -2480.

15. Рыбачук О.В., Осницкий Е.М., Сартаков М.П., Новиков А.А., Чумак В.А. К вопросу о структурных различиях гуминовых и гиматомелановых кислот торфов на примере Ханты-Мансийского района.: Фундаментальные исследования 2015, с. 122-125.

16. Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья. Автореферат диссертации, 2011.

17. Хилько С.Л., Рогатко М.И. Потенциометрические исследования растворов солей гуминовых кислот.: Вестник ДонНТУ, 2017, с 49-54.

18. Шурухина, С.И. О природе спирторастворимой фракции гуминовых кислот / С.И. Шурухина, А.И. Чабаевский // Почвоведение.1978.- № 2. -С.43-48.

19. Интернет ресурс - Михаил Маричев, 2016. <https://udobren.ru/organicheskie/nizinnyj-torf.html>

20.http://dendromir.ru/uslugi/stati_o_lese/uglerod_vodorod_kislorod_i_azot_v_zhizni_rastenij/ - Интернет ресурс.