

УДК 662.641.1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОРФА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

Половецкая О.С., Бойкова О.И.

ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»,
Тула, e-mail: olpolov71@mail.ru

Торф является одним из перспективных сырьевых источников. Органическое вещество торфа – богатейшее сырье для получения ценных продуктов – имеет сложный химический состав, который определяется условиями генезиса, химическим составом растений-торфообразователей и степенью разложения. Выявлены особенности химического состава экстрактов гипнового низинного торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово) с привлечением элементного, количественного функционального, ИК-Фурье, спектроскопии ЯМР C^{13} , экстракции органическими растворителями различной полярности, криоскопии. Установлено, что последовательная экстракция исходного торфа растворителями в порядке возрастания полярности весьма эффективна, позволяет получить узкие фракции, значительно различающиеся значением средней молекулярной массы, элементным и функциональным составом, набором соединений. Благодаря наличию в экстрактах торфа таких функциональных групп, как карбоксильные, фенольные гидроксилы, карбонильные, аминогруппы, способные активизировать или ингибировать разнообразные биологические процессы, торф может служить базой для производства биологически активных препаратов или комплексных органо-минеральных удобрений.

Ключевые слова: органическое вещество торфа, экстракты, метод ИК-спектроскопии, спектроскопия ЯМР C^{13} , функциональные группы

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ORGANIC MASS OF PEAT IN THE YAROSLAVL REGION

Polovetskaya O.S., Boykova O.I.

Tula State Pedagogical University Leo Tolstoy, Tula, e-mail: olpolov71@mail.ru

Peat is one of perspective raw sources. The organic substance of peat – the richest raw material for reception of valuable products – has a complex chemical compound which is defined by conditions of genesis, a chemical compound of plants- the forming and a degree of decomposition. Features of a chemical compound of extracts hypnologic lowland peat of the Yaroslavl region (Breitovsky region, the village Breytovo) with attraction element, quantitative functional, IR spectroscopy, spectroscopy of nuclear magnetic resonance C^{13} , extraction with organic solvents of various polarity, cryoscopy. It is established, that consecutive extraction initial peat by solvents in ascending order polarity highly efficient, allows to receive narrow fractions significantly differing value of average molecular weight, element and functional structure, a set of connections. Due to the presence in extracts of peat functional groups such as carboxyl, phenolic hydroxyl, carbonyl, amino group, can activate or inhibit various biological processes, peat can serve as a base for the production of biologically active compounds or complex organic-mineral fertilizers.

Keywords: organic matter of peat, extracts, method IR spectroscopy, NMR spectroscopy C^{13} , functional groups

Широкое применение торфа в химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на его комплексное изучение.

Ценность торфа как сырья для переработки определяется составом и свойствами его органической массы, которая представляет собой сложную многокомпонентную систему, поэтому важным этапом в выборе наиболее оптимального пути применения торфа конкретного месторождения является изучение состава и свойств его органических веществ [7].

Актуальность исследования определяется широким интересом к проблемам истощения и рационального использования природных ресурсов, вопросам геохимии и процессов переработки горючих ископаемых.

Территория, которая выбрана для изучения торфа, расположена в северо-западной части Ярославской области на побережье Рыбинского водохранилища. На территории области выявлено, разведано и учтено 931 торфяное месторождение общей площадью в границах промышленной глубины торфяной залежи 81,1 тыс. га с запасами торфа 368,9 млн т. [5]. Климатические условия и геологическая структура Ярославской области благоприятствуют болотообразованию и формированию крупных болотных систем. Болота занимают здесь более 130 тыс. га, что составляет более 3% территории данного региона. Болотные массивы и их системы играют заметную экологическую роль в природе, влияя на водный баланс, давая истоки многим рекам, служа кладовыми торфа, являясь местами обитания своеобразной флоры и фауны [9].

Цель исследования – определение возможности использования особенностей химического состава органической массы торфа Ярославской области в качестве сырья для широкого применения.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – гипновый низинный торф Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово). Анализ выполнен для усредненной пробы 40 представительных образцов торфа с различных участков неоднородной по характеру и мощности слоев торфяной залежи.

Технический анализ исходного сырья проводили по методикам [1, 2], ботанический состав и степень разложения торфа определяли по микроскопическому методу П.Д. Варлыгина с использованием определительных таблиц Н.И. Пьявченко и А.В. Пичугина [9].

Элементный анализ выполнялся на автоматическом анализаторе фирмы «Carla Erba» модель 1100. Условия: температура в реакторе окисления, заполненного $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, 1100°C ; газ-носитель – гелий. Окислитель – AgMnO_4 , стандарт – 9-нитроантрацен.

Рентгено-флуоресцентный анализ выполняли на энергодисперсионном спектрометре «Oxford instruments ED-2000».

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (Россия) в области спектра $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с образцами в таблетках KBr (1,5:300). Количество сканирований – 10, разрешение 4 см^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии с литературными данными [3].

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры регистрировались на спектрометре ЯМР фирмы Bruker (Германия), имеющем рабочую частоту по углероду 125,78 МГц, с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составила 29761,90 Гц. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. В качестве внутреннего стандарта использовали DMSO-D6 (диметилсульфоксид D6).

Молекулярная масса определялась методом криоскопии по Раути в 2,4,6-трибромфеноле.

Функциональный состав определялся: фенольные гидроксилы модифицированным баритовым методом; спиртовые гидроксилы модифицированным методом Огеа, Портера и Уиллица; кетонные и хиноидные группы по методике [4]; карбоксильные модифицированным хемосорбционным методом с ацетатом кальция; йодное число по методике [4].

Результаты исследования и их обсуждения

Исследованный образец торфа характеризуется высокими значениями влажности и зольности (47,32 и 48,86 мас. % соответственно); высокой степенью разложения (R более 75 %); степенью сохранности растительных остатков – растительные остатки незаметны; торф легко продавливается и сильно мажет руки; ботанический состав (%): древесина хвойных, 5; кора березы, 2; хвощ, 1; тростник, 5; камыш, +; другие травы, 2; зеленые или гипновые мхи (стебли и спорангии), 85; сфагновый мох, +.

Установлено, что исследованный торф относится к гипновому низинному или переходному типу, так как содержит в своём ботаническом составе более 85% остатков мхов, из которых более половины составляют остатки зелёных мхов (Bryales). Данный торф образовался в условиях повышенной обводнённости и минерализации питающих вод.

Рентгено-флуоресцентным анализом установлено, что основным зольным элементом торфа является железо (48,24 мас. % оксида железа (III) от минеральной части) с незначительным вкладом в минеральную часть других элементов, в том числе магния, кальция, кремния, алюминия и т.д., что согласуется с современными представлениями о генезисе торфа, образовавшегося путем глубоких превращений исходного биологического материала при активной деятельности микроорганизмов [8].

Дальнейшему подробному изучению подвергались извлечения, выделенные в аппарате Сокслета методами настаивания и дефлегмации при температуре кипения следующих растворителей: гексан, бензол, хлороформ, этанол и уксусная кислота. Продолжительность нагревания устанавливали опытным путем. Так как экстрагируемые вещества окрашены, то окончание экстракции определяли моментом, когда жидкость в насадке становилась бесцветной. Процесс прекращали, когда коэффициент рефракции растворителя был или близок или равен коэффициенту рефракции чистого растворителя.

Выходы экстрактов и их характеристики приведены в табл. 1. Наибольшая окисленность ($-0,36$) и низкие значения $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$ и O/C (1,07 и 0,35 соответственно) характерны для уксуснокислотного экстракта, что является следствием увеличения содержания в нем высокомолекулярных ненасыщенных органических соединений. Относительно высокое содержание кислорода указывает на низкую степень восстановленности молекул.

По сравнению с ним в гексановом и бензольном экстрактах доля ненасыщенных соединений низкая, а алифатических фрагментов высокая. Высокое значение $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$ указывает на преобладание в структуре молекул насыщенных боковых цепей. Низкое значение O/C на высокую степень восстановленности структур.

Общее число ароматических колец по мере увеличения глубины окисленности увеличивается, также увеличивается вклад азотсодержащих структур.

Таблица 1

Характеристика экстрактов торфа

Экстракт	Выход, мас. % от исходного торфа	Элементный состав, мас. % daf				H/C _{ат}	O/C _{ат}	N/C _{ат}
		C	H	N	O + S			
Гексановый	0,75	76,8	9,6	0,1	13,5	1,50	0,13	0,001
Бензольный	1,05	72,6	8,8	0,6	18,0	1,45	0,19	0,007
Хлороформный	1,23	69,1	8,0	1,1	21,8	1,34	0,24	0,014
Этанольный	0,72	65,7	6,9	4,2	23,2	1,26	0,27	0,055
Уксусноокислотный	9,89	60,6	5,4	5,5	28,5	1,07	0,35	0,078

Окончание табл. 1

Экстракт	Функциональный состав (мг-экв/моль)				Степень окислен- ности	Степень арома- тизации	Число аромати- ческих колец	M _r , а.е.м.	Молекуляр- ная формула
	КГ	ФГ	КрГ	ИЧ					
Гексановый	0,2	0,75	3,6	0,87	-1,24	2,66	0,33	247	C ₁₅ H ₂₃ O ₂
Бензольный	0,75	1,5	4,3	1,04	-1,08	2,75	0,35	343	C ₂₂ H ₃₂ O ₄
Хлороформный	1,2	2,8	4,7	2,23	-0,92	2,88	0,39	562	C ₃₄ H ₄₇ O _{6,5}
Этанольный	1,8	5,6	9,6	1,54	-0,73	3,17	0,51	784	C ₄₅ H ₅₈ O _{11,5}
Уксусноокислотный	2,6	8,5	11,21	0,52	-0,36	3,74	0,82	1012	C ₅₁ H ₅₄ N ₄ O ₁₈

При расшифровке ИК-спектров прежде всего обращали внимание на поведение частот валентных колебаний связей C–H в алканах, алкенах и ароматических соединениях, групп –ОН, –C=O, –COOH, N–H, которые могут присутствовать в виде алифатических, алициклических, ароматических фрагментов, спиртов, фенолов, карбоновых и аминокислот как наиболее вероятных соединений, выделяемых из торфа при его экстракции [6].

Сравнение ИК-спектров экстрактов позволяет сделать вывод о том, что спектры имеют практически одинаковый набор полос поглощения, что характеризует их одинаковым набором атомных групп, типов связей, элементов строения. Однако различие полос поглощения по интенсивности в отдельных разрезах подтверждает неодинаковую степень извлечения органических соединений. В ряду гексан – бензол – хлороформ – этанол – уксусная кислота снижается содержание предельных углеводородов (полосы поглощения метильных, метиленовых групп) и возрастает содержание карбоксильных, гидроксильных групп, а также непредельных и ароматических соединений (табл. 2).

Для более подробной характеристики структурных особенностей полученных экстрактов использовали спектроскопию ЯМР ¹³C.

В спектрах ЯМР ¹³C отчетливо проявляются и количественно определяются

следующие углеродные атомы. Алифатическая часть спектров ЯМР ¹³C гексанового, бензольного и этанольного экстрактов в области от 5 до 65 м.д. содержит хорошо разрешенные сигналы, указывающие на присутствие разветвленных алифатических структур. Так, например, сигналы в области от 10 до 25 м.д. можно отнести к концевым метильным группам алкильных цепей. В области от 25 до 50 м.д. можно наблюдать сигналы метиленовых (–CH₂–) и метиновых (–CH=) групп. Количество сигналов третичных атомов углерода в области от 30 до 35 м.д. значительно ниже. Сигналы четвертичных атомов углерода наблюдаются как в области гетерозамещенного, так и незамещенного алифатического углерода.

Наличие в этанольном и хлороформном экстрактов слабых сигналов в области от 55 до 61 м.д. можно отнести к атомам углерода метоксильных (–OCH₃) и этоксильных (–OC₂H₅) групп. В области от 63 до 65 м.д. наблюдаются сигналы атомов углерода –CH₂OH групп. Очень слабые сигналы в области 65–75 м.д. можно отнести к сигналам атомов углерода полисахаридных колец, простых и сложных эфиров.

В области 90–160 м.д. присутствуют сигналы, характерные для ароматических атомов углерода в конденсированных системах. Наибольшее содержание ароматического углерода наблюдается в структурных фрагментах уксусноокислотного экстракта.

Результаты разделения торфа методом последовательной экстракции

Экстракт	Основные частоты ИК-спектра, см ⁻¹	Класс соединений, преобладающий в экстракте
Гексановый	2940–2850, 1710, 1464, 1370, 1302, 1175, 1103, 954, 725	Длинноцепочечные алканы парафинового ряда
Бензольный	3412, 2940–2850, 1710, 1620, 1464, 1264, 1171, 725	Углеводороды, содержащие алифатические заместители и функциональные кислородсодержащие группы
Хлороформный	3442, 2940–2850, 1718, 1620, 1520, 1464, 1380, 1260, 1175, 725	Углеводороды, карбонильные и гидроксильные соединения, амины
Этанольный	3200–3600, 2924, 1710, 1638, 1383, 828	Карбонильные соединения (кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные), углеводороды, ароматические соединения, амины
Уксуснокислотный	3473, 2920, 2860, 1701, 1553, 1451, 1298, 1031, 666, 610	Неконденсированные ароматические соединения, органические кислоты, алкины

Полученные по результатам ЯМР С¹³ спектроскопии данные позволяют сделать вывод о том, что в структуре веществ, экстрагируемых из торфа неполярными растворителями (гексан, бензол и хлороформ), преобладают фрагменты, состоящие из связанных углеводородов и полисахаридных колец. Наибольший процент содержания алифатического углерода находится в гексановом и бензольном экстрактах; наименьший – в уксуснокислотном.

Отсутствие в ЯМР С¹³ спектрах гексанового, бензольного и хлороформного экстрактов ароматических структур и кислородсодержащих функциональных групп может указывать на то, что каркасные (ароматические) фрагменты торфа представляют собой устойчивую систему, не разрушающуюся под действием неполярных или малополярных растворителей.

Выводы

Проведенные исследования позволили выявить и охарактеризовать региональные особенности органического вещества экстрактов торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово). Установлено, что благодаря наличию в экстрактах торфа таких функциональных групп, как карбоксильные, фенольные гидроксилы, карбонильные, аминоксильные, способных активизировать или ингибировать разнообразные биологические процессы, торф может служить базой для производства биологически

активных препаратов или комплексных органо-минеральных удобрений.

Список литературы

- ГОСТ 11305-83. Торф. Методы определения влаги. – Введ. 1983-02-18. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 12 с.: ил.
- ГОСТ 11306-83. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. – Введ. 1985-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 8с.: ил.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. Н.Б. Куллетской и Л.М. Эпштейн. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
- Новые методы исследования гуминовых кислот / Л.И. Глебо, О.Б. Максимов; под общ. ред. Г.Б. Елякова. м Владивосток: Приморский полиграфический комбинат, 1972. – 214 с.
- Половецкая О.С. Исследование физико-химических свойств и ростостимулирующей активности гуминовых кислот торфа // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – № 1. – С. 36–41.
- Половецкая О.С., Арсеньева Т.А., Половецкий М.Д. Исследование органического вещества торфа методом ИК-спектроскопии // Приволжский научный вестник. – 2015. – № 7(47). – С. 12–18.
- Половецкая О.С., Платонов В.В., Лебедев К.С., Горохова М.Н., Хадарцев А.А. Химический состав органической массы торфа Ярославской области (Брейтовский р-он, с. Брейтово) // Тезисы докладов XIV научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов (Новомосковск, 14–15 мая 2012). – 2012. – С. 24–25.
- Половецкая О.С., Платонов В.В., Лебедев К.С., Горохова М.Н., Бондаренко В.Б. Особенности химического состава минеральной части торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово) // Материалы XIV научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов (Новомосковск, 14–15 мая 2012). – 2012. – С. 25–26.
- Пьявченко Н.И. Лесное болотоведение (основные вопросы). – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 192 с. – Библиогр.: с. 12. – 1200 экз. – Т-03419.