

БИОХИМИЯ / BIOCHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.134.99>

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АО

Научная статья

Рыбачук О.В.^{1,*}

¹ORCID : 0000-0002-3466-8741;

¹ Государственный аграрный университет Северного Зауралья, Тюмень, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (rybachuk74[at]mail.ru)

Аннотация

Гиматомелановые кислоты, наряду с фульвовыми и гуминовыми кислотами, являются частью гуминовых веществ, определяющих биологическую активность гумуса. Гиматомелановые кислоты составляют спирторастворимую часть гуминовых веществ. Однако фракция гиматомелановых кислот является малоизученной, систематических исследований не проводилось.

В данной статье проведен анализ структуры и свойств гиматомелановых кислот с помощью термогравиметрического анализа. Использовали образцы гиматомелановых кислот, полученные из разных торфов Ханты-Мансийского АО, даны характеристики торфов.

В ходе изучения данных образцов были получены термограммы, которые подтверждают существующее в настоящее время представление о двухкомпонентном строении гуминовых и гиматомелановых кислот. Рассчитаны коэффициент Z, потери массы ГМК при разных температурах.

Ключевые слова: торф, гиматомелановые кислоты, гуминовые кислоты, дериватографические методы, термодеструкция, термограммы, коэффициент Z.

THERMOGRAVIMETRIC CHARACTERIZATION OF HIMATOMELANIC ACIDS OF PEATS OF KHANTY-MANSIYSK AUTONOMOUS OKRUG

Research article

Ribachuk O.V.^{1,*}

¹ORCID : 0000-0002-3466-8741;

¹ Northern Trans-Ural State Agricultural University, Tyumen, Russian Federation

* Corresponding author (rybachuk74[at]mail.ru)

Abstract

Himatomelanic acids, along with fulvic and humic acids, are part of humic substances that determine the biological activity of humus. Himatomelanic acids constitute the alcohol-soluble part of humic substances. However, the fraction of himatomelanic acids is understudied, and no systematic research has been carried out.

This article analyses the structure and properties of himatomelanic acids using thermogravimetric analysis. The samples of himatomelanic acids obtained from different peats of Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug were used, the characteristics of peats are given.

During the study of these samples, thermograms were obtained, which confirm the currently existing idea about the two-component structure of humic and himatomelanic acids. Z coefficient, mass loss of humic acid at different temperatures were calculated.

Keywords: peat, himatomelanic acids, humic acids, derivatographic methods, thermodestruction, thermograms, Z coefficient.

Введение

Гиматомелановые кислоты – это спирторастворимая фракция гуминовых кислот. Элементный состав гиматомелановых кислот (ГМК) достаточно специфичен. Их отличия от гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) были показаны в работах Г.И. Глебовой и Д.С. Орлова [2], [3].

Термические методы анализа являются достаточно информативными при изучении гумусовых кислот. Очень перспективно с этой целью применение дериватографических методов, на основании данных которых в структуре ГК условно можно выделить центральную («ядро») и периферическую части по способности к деструкции в низко- и высокотемпературных областях. Оценка относительных долей этих частей может служить одним из важнейших показателей их относительной активности в почвообразовании, стабильности структуры почвенного гумуса [4].

Термическая деструкция гумусовых кислот обуславливает ряд экзо- и эндотермических эффектов, свидетельствующих о постепенном разрушении молекулы. В ее составе выделяют две резко различные по термической устойчивости части: ядерная ароматическая (более устойчивая) и боковые алифатические цепи, для которых характерна значительно меньшая термоустойчивость. Высокая интенсивность экзотермических реакций между 500 и 600 °С обусловлена деструкцией ядерной части, эндотермические и экзотермические эффекты в области низких температур (60-400°) связаны с изменениями и постепенным разрушением периферической части [4], [5], [6], [7].

Изучение термической деструкции гуминовых препаратов осуществляется на основе получения кривых потери веса (ТQ), дифференциальной термической (ДТА) и дифференциально-весовой (ДТQ) кривой.

Методы и принципы исследования

Объектами исследования были выбраны гиматомелановые кислоты торфов различного типа и вида, отобранные на территории Ханты-Мансийского АО. Характеристика торфов представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика торфов Ханты-Мансийского АО

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.134.99.1>

Шифр	Провинция	Вид торфа	Тип торфа	Степень разложения, %
1.1	Юганско-Ларьеганская	Сфагновый	Верховой	30
1.3	Юганско-Ларьеганская	Сфагновый	Верховой	15
1.4	Вандрас-Юганская	Сфагновый	Верховой	15
2.6	Среднеобская	Древесный	Переходный	50
2.14	Кондинская	Травяной	Переходный	15
3.1	Северососьвинская	Древесно-травяной	Переходный	30
3.3	Северососьвинская	Пушицевый	Переходный	25
3.4	Северососьвинская	Сфагновый	Верховой	20
3.5	Северососьвинская	Травяной	Низинный	25
4.2	Казымская	Травяной	Верховой	55
4.6	Казымская	Сфагновый	Верховой	35
4.8	Надымская	Сфагновый	Верховой	10
4.9	Белогорская	Осоковый	Переходный	40
4.10	Белогорская	Сосново-кустарничковый	Верховой	15
5.4	Полуйская	Древесный	Переходный	45
8.2	Среднеобская	Травяной	Переходный	30

Извлечение гиматомелановых кислот проводилось экстракцией из торфа кипящим спиртом в аппарате Сокслета с целью более полного извлечения [8]. Процесс термодеструкции образцов гиматомелановых кислот при свободном доступе воздуха в печное пространство изучали на термоанализаторе «STA 409 PC Luxx» [9].

Основные результаты

Полученные термограммы гиматомелановых кислот имеют типичный для гумусовых кислот вид (рис. 1).

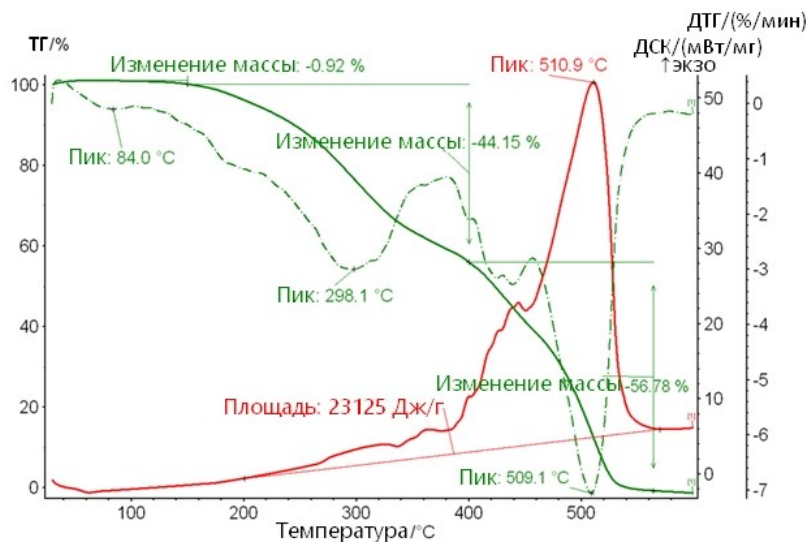


Рисунок 1 - Дифференциально-сканирующая кривая (ДСК) ГМК образца 1.3 сфагнового верхового торфа
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.134.99.2>

Термическая деструкция вызывает ряд экзотермических эффектов, свидетельствующих о постепенном разрушении молекулы гумусовых кислот. В ее составе отчетливо выделяются две резко различные по термической устойчивости части: ароматическая (более устойчивая) и боковые алифатические цепи, для которых характерна значительно меньшая термическая устойчивость.

В низкотемпературной области присутствуют два термоэффекта. Первый экзотермический эффект в области до 150°C, вызванный удалением адсорбционной воды и частичным разложением периферии молекулы, у всех образцов выражен слабо, так как в этой области он подавляется эндотермическими реакциями разрыва химических связей. Второй термоэффект распада ГМК наблюдается в области от 150 до 400 °C и по интенсивности выражен слабо. Он связан с разрушением алифатической периферии.

Наиболее интенсивный термоэффект у гумусовых кислот проявляется в интервале температур от 400-600 °C, который связан с разрушением более устойчивых алифатических цепей, отдельных циклов, бензоидных структур и деструкцией «ядерной» части. Данный термоэффект у исследованных ГМК торфов достигается в диапазоне от 483,0 до 528,3 °C.

Для ГМК характерно иметь в высокотемпературной области несколько термоэффектов, в отличие от ГК, имеющих обычно один термоэффект. Это указывает на различия построения устойчивой части ГК и ГМК. Термодеструкция ГМК в высокотемпературной области идет в несколько реакций [10].

Для исследованных ГМК наименьшее значение максимального термоэффекта наблюдается у образца 4.10 сосново-кустарничкового верхового торфа, наибольшее у образца 4.6 сфагнового верхового торфа. Результаты термического анализа для ГМК исследованных торфов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты термического анализа ГМК торфов

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.134.99.3>

Шифр	Вид торфа	Тип торфа	Потеря массы ГМК в %				Q, кДж/г	Max t °C термо-эффекта
			До 150 °C	150-400 °C	400-700 °C	Z		
1.1	Сфагновый	Верховый	0,86	43,13	55,71	0,77	21,924	510,2
1.3	Сфагновый	Верховый	0,92	44,15	56,78	0,78	23,125	509,1
1.4	Сфагновый	Верховый	0,21	48,77	52,34	0,93	18,414	502,6
2.6	Древесный	Переходный	0,6	50,17	48,74	1,03	16,628	495,0
2.14	Травяной	Переходный	1,64	37,93	49,83	0,76	17,885	511,6
3.1	Древесно-травяной	Переходный	0,42	48,18	49,48	0,97	18,533	502,4

3.3	Пушице вый	Переход ный	0,3	43,38	56,35	0,77	21,696	516,0
3.4	Сфагно вый	Верхово й	0,2	46,78	51,42	0,91	20,047	516,9
3.5	Травяно й	Низинн ый	0,78	46,01	49,17	0,94	16,853	489,0
4.2	Травяно й	Верхово й	0,33	45,61	52,69	0,87	18,014	488,4
4.6	Сфагно вый	Верхово й	1,14	43,46	55,91	0,78	17,957	528,3
4.8	Сфагно вый	Верхово й	0,55	47,44	50,77	0,93	18,713	488,2
4.9	Осоков ый	Переход ный	0,35	40,65	58,84	0,69	20,123	516,9
4.10	Сосново - кустарн ичковый	Верхово й	0,25	50,88	47,42	1,07	17,052	483,0
5.4	Древесн ый	Переход ный	0,72	48,17	50,3	0,96	18,102	484,4
8.2	Травяно й	Переход ный	1,22	37,55	57,78	0,65	21,916	509,6

Содержание золы в ГМК торфов изменяется от 0 до 10,6%. Наибольшая зольность наблюдается у образца 2,14 травяного переходного торфа. Большинство образцов не имеют золы или её содержание близко к нулю.

Отношение потери массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области (отношение «периферия»/«ядро» – коэффициент Z) для образцов ГМК исследованных торфов варьирует пределах: от 0,65 до 1,07 (см. рис. 2).

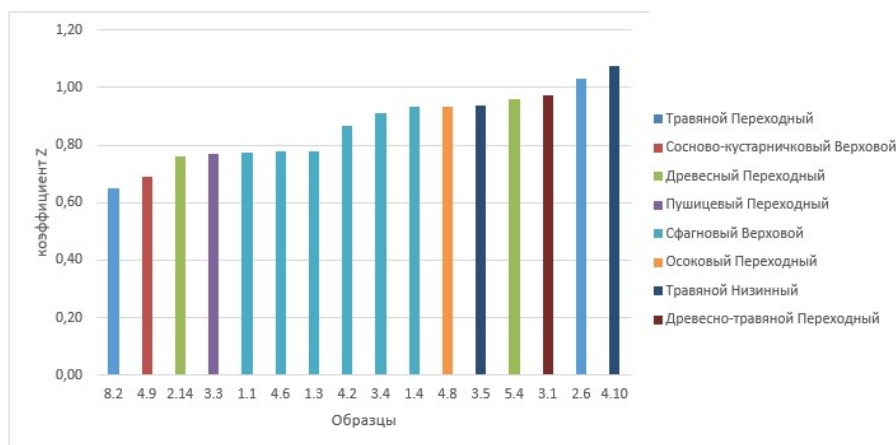


Рисунок 2 - Коэффициенты Z ГМК исследованных торфов
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.134.99.4>

Коэффициент Z указывает на структурные особенности ГМК. Чем он больше, тем больше вклад алифатической периферии в построение макромолекул ГМК.

Заключение

1. Результаты термического анализа образцов гиматомелановых кислот подтвердили существующее представление о двухкомпонентном строении молекулы. Разрушение периферической части происходит в диапазоне температур до 500 С, а центральной части выше 500 °С;

2. Коэффициент Z указывает на структурные особенности ГМК. Таким образом, наибольший вклад алифатической периферии в построение макромолекул ГМК наблюдается у образца 4.10 сосново-кустарничкового верхового торфа, а наименьший у образца 8.2 травяного переходного торфа;

3. Гиматомелановые кислоты в отличие от гуминовых кислот в большей степени состоят из алифатической части, так как разрушение молекул происходило при более низких температурах.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Юшкова Е.И. Выделение и исследование некоторых физико-химических свойств гиматомелановых кислот методом ВЭЖХ / Е.И. Юшкова, А.Н. Даниленко, Н.Е. Павловская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т. 6. — № 5. — С. 807-816.
2. Глебова Г.И. Гиматомелановые кислоты почв / Г.И. Глебова. — М.: Изд-во Моск. Университета, 1985. — 75 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. — М.: МГУ, 1990. — 325 с.
4. Черников В.А. Термогравиметрическая характеристика гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы при различных системах удобрения / В.А. Черников, В.А. Кончиц, С.Л. Игнатьева // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. — 2001. — № 3. — С. 65-76.
5. Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья : дисс. ... доктора биол. наук : 03.02.13 / Сартаков Михаил Петрович. — Тюмень: Тюменская государственная сельскохозяйственная академия, 2012. — 298 с.
6. Осницкий Е.М. Биологическое действие гуминовых кислот вертикального профиля торфяной залежи Обь-Иртышского междуречья / Е.М. Осницкий, М.П. Сартаков, Л.Н. Барабанщикова [и др.] // Инновации и инвестиции. — 2019. — № 11. — С. 222-224.
7. Черников В.А. Исследование природы гуминовых кислот почв солонцового комплекса дериватографическим методом / В.А. Черников, В.А. Касатиков // Почвоведение. — 1977. — № 3. — С. 35-40.
8. Рыбачук О.В. Электронный парамагнетизм гиматомелановых кислот торфов / О.В. Рыбачук // Международный научно-исследовательский журнал. — 2022. — № 7-2(121). — С. 141-147.
9. Гурова О.А. Термическая характеристика бурых углей и извлеченных из них гумусовых кислот и битумов Оторьинского месторождения ХМАО-Югры / О.А. Гурова, М.П. Сартаков, И.В. Ананьина [и др.] // Инновации и инвестиции. — 2021. — № 9. — С. 126-129.
10. Sartakov M.P. Thermal Characteristics of Humic and Hymatomelanic Acids of Lake Sapropels of the Ob River Right and Left Banks / M.P. Sartakov, N.V. Shpynova, E.M. Osnitsky [et al.] // Eurasian Chemical Communications. — 2021. — Vol. 3. — № 12. — P. 900-908.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Jushkova E.I. Vydelenie i issledovanie nekotoryh fiziko-himicheskikh svojstv gimatomelanovykh kislot metodom VJeZhH [Separation and Study of Some Physicochemical Properties of Himatomelanic Acids by HPLC method] / E.I. Jushkova, A.N. Danilenko, N.E. Pavlovskaja [et al.] // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy [Sorptions and Chromatographic Processes]. — 2006. — Vol. 6. — № 5. — P. 807-816. [in Russian]
2. Glebova G.I. Gimatomelanovye kisloty pochv [Himatomelanic Acids of Soils] / G.I. Glebova. — M.: Publishing House of Moscow University, 1985. — 75 p. [in Russian]
3. Orlov D.S. Gumusovye kisloty pochv i obshhaja teorija gumifikacii [Humic Acids of Soils and the General Theory of Humification] / D.S. Orlov. — M.: MSU, 1990. — 325 p. [in Russian]
4. Chernikov V. A. Termogravimetriceskaja harakteristika gumusovykh kislot dernovo-podzolistoj pochvy pri razlichnykh sistemah udobrenija [Thermogravimetric Characteristics of Humus Acids of Sod-Podzolic Soil under Different Fertilization Systems] / V.A. Chernikov, V.A. Konchic, S.L. Ignat'eva // Izvestija Timirjazevskej sel'skohozjajstvennoj akademii [Proceedings of the Timiryazev Agricultural Academy]. — 2001. — № 3. — P. 65-76. [in Russian]
5. Sartakov M.P. Harakteristika guminovykh kislot torfov Srednego Priob'ja [Characterization of Humic Acids in Peats of the Middle Ob Region] : diss. ... Doctorate in Biology : 03.02.13 / Sartakov Mikhail Petrovich / Tyumen: Tyumen State Agricultural Academy, 2012. — 298 p. [in Russian]
6. Osnickij E.M. Biologicheskoe dejstvie guminovykh kislot vertikal'nogo profilja torfjanoy zalezhi Ob'-Irtyskogo mezhdurech'ja [Biological Action of Humic Acids in the Vertical Profile of Peat Deposits of the Ob-Irtysh Interfluve] / E.M. Osnickij, M.P. Sartakov, L.N. Barabanshnikova [et al.] // Innovacii i investicii [Innovations and Investments]. — 2019. — № 11. — P. 222-224. [in Russian]
7. Chernikov V.A. Issledovanie prirody guminovykh kislot pochv soloncovogo kompleksa derivatograficheskim metodom [Research on the Nature of Humic Acids in Soils of Solonetz Complex by Derivatographic Method] / V.A. Chernikov, V.A. Kasatikov // Pochvovedenie [Soils Studies]. — 1977. — № 3. — P. 35-40. [in Russian]
8. Rybachuk O.V. Jelektronnyj paramagnetizm gimatomelanovykh kislot torfov [Electron Paramagnetism of Himatomelanic Acids of Peats] / O.V. Rybachuk // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]. — 2022. — № 7-2(121). — P. 141-147. [in Russian]
9. Gurova O.A. Termicheskaja harakteristika burykh uglej i izvlechennykh iz nih gumusovykh kislot i bitumov Otor'inskogo mestorozhdenija HMAO-Jugry [Thermal Characterization of Lignite and Extracted Humus Acids and Bitumens of the Otoryinskoye Field of Khanty-Mansi Autonomous Okrug-Yugra] / O.A. Gurova, M.P. Sartakov, I.V. Anan'ina [et al.] // Innovacii i investicii [Innovations and Investments]. — 2021. — № 9. — P. 126-129. [in Russian]

10. Sartakov M.P. Thermal Characteristics of Humic and Hymatomelanic Acids of Lake Sapropels of the Ob River Right and Left Banks / M.P. Sartakov, N.V. Shpynova, E.M. Osnitsky [et al.] // Eurasian Chemical Communications. — 2021. — Vol. 3. — № 12. — P. 900-908.