

УДК 552.577: 631.41

DOI: 10.15372/KhUR20160103

Химические превращения лигнина торфа, подвергнутого сонолизу в водно-щелочных средах

Д. В. ДУДКИН, А. С. ЗМАНОВСКАЯ

*Югорский государственный университет,
ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск 628012 (Россия)**E-mail: dvdudkin@rambler.ru*

(Поступила 01.08.15; после доработки 01.12.15)

Аннотация

Изучено влияние механохимического воздействия водно-щелочных сред на химический состав и молекулярно-массовое распределение лигнина верхового торфа. Показано, что механохимическое воздействие приводит как к гидролитической деструкции, так и к конденсационным процессам в молекулярной структуре. Данные превращения сопряжены с окислительными процессами. Накопление заметного количества полярных групп в составе лигнина повышает его гидрофильность и способствует уменьшению молекулярной массы за счет растворения низкомолекулярной фракции в водно-щелочном растворе. Вследствие этого сложные и глубоко идущие превращения лигнина, сочетающие в себе деструктивные и конденсационные процессы, приводят к постепенной трансформации его химической структуры в гуминовые вещества. Молекулы лигнина, подвергнутые сонолизу, построены из окисленных гваяцильных и гидрохинонных фрагментов, соединенных эфирными связями или углеродными связями метиленовой группы. Часть гваяцильных фрагментов окислена до 2,3-дигидроксибензойной кислоты. Наряду с углерод-углеродными и эфирными связями в их состав входит незначительное количество азот-углеродных связей, образующихся в результате окислительного аммонолиза лигнина в процессе сонолиза. Устойчивость части лигноуглеводных связей к гидролитическим воздействиям способствует образованию в результате сонолиза не только каркасной, но и периферической части гуминовых кислот, образующейся из полиозных фрагментов. Интенсивность процесса трансформации лигноуглеводного комплекса в гуминовые вещества обусловлена силой используемого при сонолизе основания. Высказано предположение, что именно низкомолекулярные фракции лигнина участвуют в формировании “каркасной” части гуминовых веществ при сонолизе вторичного растительного сырья в щелочных средах.

Ключевые слова: сонолиз, гуминовые кислоты, лигнин, полиозы, деструкция, конденсация, элементный состав, молекулярно-массовое распределение

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем, связанных с устойчивым развитием России, является вовлечение в хозяйственную деятельность торфа, как доступного и распространенного сырья. В работе предложен [1] перспективный с точки зрения его рационального использования метод переработки торфа. Механохимическое воздействие на торф в рамках данного способа получения гуминовых кислот (ГК) способствует двукратному увели-

чению практического выхода ГК [1] и одновременно уменьшению энергетических затрат. Однако химический механизм, позволяющий в рамках описываемого способа существенно повысить практический выход конечного продукта, остается невыясненным. Единственное объяснение увеличения выхода продукта может быть связано с образованием ГК из других компонентов торфо-гуминового комплекса. При исследовании изменения компонентного состава торфа [2] выявлено, что выход ГК при механохимическом воздействии

коррелирует с убылью массовой доли лигнина в составе торфо-гуминового комплекса. Также известно, что лигнин играет основную роль в формировании каркасной части ГК в процессе гумификации. В этой связи особый интерес представляет изучение химической природы трансформации лигнина в процессе механохимического воздействия на торф.

Цель настоящей работы – выявление основных закономерностей химических превращений лигнина, а также возможной взаимосвязи данных процессов с увеличением практического выхода ГК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили препараты лигнина, выделенного из верхового олиготрофного торфа Обь-Иртышской поймы со степенью разложения R , равной 20 %, до диоксанлигнин исходного торфа, $ДЛ_{ИТ}$) и после сонолиза в водных растворах аммиака ($ДЛ_{NH_3}$) и гидроксида натрия ($ДЛ_{NaOH}$).

Механохимическую обработку торфа проводили в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова с частотой вращения ротора 3000 мин^{-1} [3].

Выделение лигнина из торфа и твердого остатка торфа (ТО) проводилось смесью диоксан/вода (9 : 1) в присутствии соляной кислоты по методике Пеппера [4]. Стадии извлечения лигнина предшествовало удаление жирорастворимых веществ и ГК [5]. Элементный анализ препаратов выполнен на СНН-анализаторе EuroVector марки EA 3000 путем сжигания и последующего количественного анализа продуктов сжигания на содержание углерода, водорода и азота в навеске, согласно методике [6].

Функциональный анализ лигнина проводили по методикам, изложенным в [4].

Молекулярно-массовое распределение лигнина исследовали методом гель-хроматографии на сефадексе G-75 по методике, предложенной в работе [7]. ИК-спектры получены на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum One (Perkin Elmer Instruments), снятие спектров проводили в смеси бромида калия с массовой долей образца 3 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав полученных препаратов лигнина (табл. 1) существенно отличается от состава препаратов лигнина растительных материалов, характеризующихся более высоким содержанием углерода и водорода [8]. Данные отличия можно связать с конденсационными процессами. Так, имеет место увеличение массовой доли углерода при одновременном уменьшении элементного кислорода. Это указывает на протекание процессов конденсации с образованием воды в качестве аддукта реакции. В то же время близость атомных соотношений полученных препаратов и лигнина исходного торфа указывает на незначительный характер таких химических изменений структуры полимера.

Описываемые изменения могут протекать следующим образом. На первом этапе сонолиза лигнин подвергается щелочному гидролизу по всем типам эфирных связей. В результате в составе лигнина в заметных количествах должны накапливаться гидроксильные группы, чувствительные к окислительному действию пероксида водорода, который образуется из молекул воды при сонолизе водно-щелочных растворов [9]. Как всякий окислительный процесс, окисление лигнина

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав и атомные отношения образцов лигнина

Образцы	Содержание элементов, %				Н/С	О/С	N/С	ω
	С	Н	N	O				
$ДЛ_{ИТ}$	63.8±0.1	8.6±0.5	0.9±0.1	26.7±0.6	1.6	0.3	0.01	+0.75
$ДЛ_{NH_3}$	72.5±0.0	10.1±0.0	1.0±0.1	16.4±0.1	1.7	0.2	0.01	+0.31
$ДЛ_{NaOH}$	72.1±0.1	11.1±0.1	0.4±0.1	16.4±0.6	1.8	0.2	0.00	+0.29

должно носить свободно-радикальный характер, и можно с большой долей вероятности предположить образование в процессе окисления лигнина макрорадикалов, способных рекомбинироваться между собой. Таким образом, на втором этапе трансформаций лигнина, обусловленных сонолизом, происходят конденсационные превращения хинонных и гидрохинонных фрагментов, образующихся в результате окисления фенольных групп.

Косвенным доказательством протекания этих процессов служит накопление двух фракций лигнина, молекулярные массы которых существенно отличаются от молекулярной массы исходного препарата лигнина. Фракции с большей молекулярной массой образуются в результате конденсационных превращений макромолекул лигнина. Фракции лигнина с меньшей молекулярной массой образуются в результате глубоко протекающего щелочного гидролиза простых эфирных связей α -О-4 и β -О-4.

Описывая изменения в элементном составе препаратов лигнина, следует также отметить снижение степени его ароматичности в результате сонолиза (рост отношения Н/С). Поскольку окислительный характер воздействия не допускает процессов гидрирования, то такие изменения химической структуры можно объяснить окислением арильных фрагментов в фенилпропановых структурных элементах лигнина. Однако этот процесс менее выражен на фоне конденсационных превращений лигнина. На это, в частности, указывает уменьшение степени окисленности лигнина ω . По-видимому, конденсация сопряжена с деметоксилированием лигнина и образованием углерод-углеродных арил-арильных связей.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают характер описанных химических превраще-

ний (табл. 2). Представленные значения рассчитаны путем отнесения интенсивностей соответствующих полос поглощения полученных препаратов и лигнина, выделенного из исходного торфа. Видно, что основное структурное звено исследуемых препаратов лигнина – это гваяцильные фрагменты (полоса поглощения при 1270 см^{-1} , характеризующая скелетные колебания гваяцильного кольца [10]), связанные простыми эфирными связями (полоса поглощения при 1084 см^{-1} , характеризующая деформационные колебания С–О во вторичных спиртах и эфирах [10]). В процессе сонолиза торфа в щелочных средах, согласно данным ИК-спектроскопии, происходит гидролиз эфирных связей, наряду с возможным расщеплением β -углеродной связи фенилпропанового звена и деметоксилированием (полоса поглощения при 2920 см^{-1} , характеризующая валентные колебания С–Н алкильных фрагментов лигнина [10]). Глубина щелочного гидролиза, сопровождающегося окислительной деструкцией, тем больше, чем более сильное основание используется при сонолизе. Образующиеся в результате гидролиза гидроксильные группы подвержены окислению (полоса поглощения при 3400 см^{-1} , характеризующая валентные колебания О–Н [10]). При этом возможными продуктами окисления гидроксильных групп должны быть карбонильные и карбоксильные группы. Однако уменьшение интенсивности полос поглощения при 1630 см^{-1} (валентные колебания С=О в карбонильных несопряженных группах) и 1740 см^{-1} (валентные колебания С=О в карбоксильных группах) может указывать на их дальнейшие превращения. При этом наиболее вероятным представляется декарбокислирование в щелочной среде.

Окислительные процессы также затрагивают бензольные кольца лигнина (полоса погло-

ТАБЛИЦА 2

Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов к оптическим плотностям лигнина исходного торфа

Объекты	D_{3400}/D_{3400}	D_{2920}/D_{2920}	D_{1740}/D_{1740}	D_{1630}/D_{1630}	D_{1600}/D_{1600}	D_{1270}/D_{1270}	D_{1083}/D_{1084}
ДЛ _{НН₃}	0.89	0.94	0.87	0.95	0.99	0.92	1.07
ДЛ _{NaOH}	0.55	0.71	0.67	0.59	0.59	0.64	0.62
ДЛ _{KOH}	0.55	0.71	0.67	0.59	0.59	0.64	0.60

ТАБЛИЦА 3

Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах лигнинов

Объекты	D_{3400}/D_{1600}	D_{2920}/D_{1600}	D_{1740}/D_{1600}	D_{1630}/D_{1600}	D_{1270}/D_{1600}	D_{1084}/D_{1600}
ДЛ _{ИТ}	1.22	1.58	1.19	1.00	1.03	0.95
ДЛ _{НН₃}	1.09	1.49	0.98	0.95	0.95	1.02
ДЛ _{NaOH}	1.14	1.87	1.25	1.00	1.00	0.99
ДЛ _{KOH}	1.14	1.87	1.25	1.00	1.00	0.95

щения при 1600 см^{-1} , характеризующая скелетные колебания бензольного кольца [10]). Необходимо отметить, что интенсивности полос спектров, характеризующих содержание бензольных и карбонильных групп, изменяются одинаковым образом. Скорее всего, это связано с тем, что подавляющее число карбонильных групп имеют бензохинонную природу.

С учетом описанных изменений лигнина в его структуре должны преобладать бензильные фрагменты. В этой связи дальнейшая интерпретация спектров в рамках описания индивидуальных образцов лигнина проводилась путем сопоставления спектральных коэффициентов, рассчитанных отнесением интенсивности характеристических полос поглощения к интенсивности полосы при 1600 см^{-1} , которая характеризует число ароматических полисопряженных связей в препаратах лигнина (табл. 3).

Как видно, молекулы лигнина построены из окисленных гваяцильных и гидрохинонных фрагментов, соединенных эфирными связями или углеродными связями метиленовой группы. Часть гваяцильных фрагментов окислена до 2,3-дигидроксибензойной кислоты. Подтверждают такой характер окислительных превращений и результаты исследования функционального состава препаратов лигнина (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Функциональный состав лигнинов торфа, подвергнутого сонолизу в различных щелочах

Образцы	Содержание групп, %		
	-COOH	-OH _{фен}	-C=O
ДЛ _{ИТ}	6.2 ± 0.30	21.1 ± 0.33	7.62 ± 0.90
ДЛ _{НН₃}	5.4 ± 0.11	19.1 ± 0.49	7.36 ± 0.80
ДЛ _{NaOH}	3.9 ± 0.30	27.2 ± 1.50	9.06 ± 0.89

Видно, что в составе препаратов лигнина накапливаются фенольные и карбонильные группы, которые, очевидно, содержатся в хинонных и гидрохинонных фрагментах. Более глубокое окисление приводит к образованию 2,3-гидроксибензойной кислоты. Дальнейшее окисление приводит к разрыву бензольного кольца в положении 2–3 и к образованию двух карбоксильных групп по месту разрыва.

На такой характер превращений лигнина указывает, в том числе, заметный рост числа алкильных фрагментов в расчете на одно бензольное кольцо (коэффициент D_{2920}/D_{1600} , см. табл. 3). При этом глубина протекающих процессов обусловлена силой основания, используемого при сонолизе.

Исследование молекулярно-массового распределения (ММР) диоксанлигнина (рис. 1) показало, что все препараты полидисперсные. Диоксанлигнин исходного торфа (кривая 1) представлен слабо выраженной высокомолекулярной фракцией, без четких границ. В про-

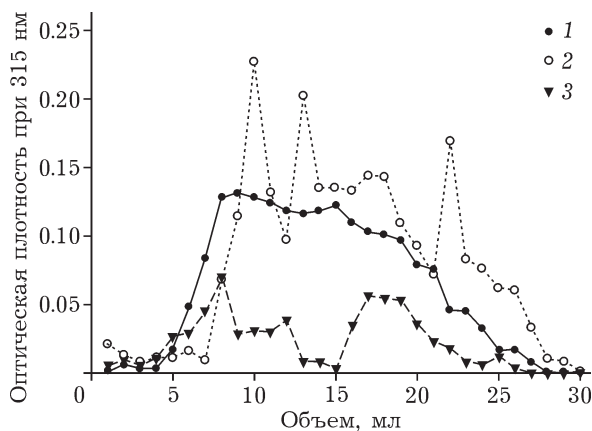


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение препаратов лигнина, выделенного из исходного торфа (1), после сонолиза торфа в растворе аммиака (2), в растворе NaOH (3).

цессе сонолиза торфа в водном растворе аммиака изменяется его ММР: появляются четко выраженные фракции. Образующиеся в результате сонолиза фракции лигнина имеют существенно меньший интервал изменения молекулярных масс по сравнению с исходным веществом. Использование более сильного основания способствует “исчезновению” фракции с наименьшей молекулярной массой. Можно предположить, что именно низкомолекулярные фракции лигнина участвуют в формировании “каркасной” части гуминовых веществ при сонолизе вторичного растительного сырья в щелочных средах [11].

ВЫВОДЫ

1. Образование гуминовых веществ из торфа в процессе его сонолиза в водно-щелочных средах обусловлено рядом последовательно-параллельных реакций, изменяющих состав нативного лигнина. К числу таких реакций следует отнести: щелочной гидролиз всех типов эфирных связей, окисление фенилпропановых звеньев лигнина до хинонных структур, непрерывно подверженных свободно-радикальной конденсации, а также частичное окисление гваяцильных фрагментов лигнина до 2,3-дигидроксibenзойной кислоты и ее производных.

2. Накопление в составе лигнина заметного количества полярных групп способствует повышению его гидрофильности, что, наряду с уменьшением молекулярной массы (вследствие щелочного гидролиза), приводит

к растворению низкомолекулярной фракции в водно-щелочном растворе.

3. При более глубоких превращениях лигнина, сочетающих в себе окислительные деструктивные и конденсационные процессы, химическая структура лигнина постепенно трансформируется в гуминовые вещества.

4. Сохранность части лигноуглеводных связей в процессе сонолиза обеспечивает формирование не только каркасной части, образующейся из лигнина, но и периферической части, образующейся из полиоз.

5. Интенсивность процесса образования гуминовых веществ из компонентов клеточной стенки обусловлена силой основания, используемого при сонолизе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2429214 РФ, 2011.
- 2 Толстяк А. С., Дудкин Д. В., Фахретдинова Г. Ф. // Вестн. Югор. гос. ун-та. 2012. № 3(26). С. 50–56.
- 3 Пат. 2159901 РФ, 2000.
- 4 Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
- 5 Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
- 6 Баженова Л. Н. Количественный элементный анализ органических соединений. Курс лекций. Екатеринбург: Изд-во Уральск. гос. ун-та им. А. М. Горького, 2008. 356 с.
- 7 Антонова Г. Ф., Баженов А. В., Вараксина Т. Н., Коновалов Н. Т., Коновалова Н. Н., Стасова В. В. // Химия раст. сырья. 2006. № 3. С. 5–16.
- 8 Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
- 9 Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М.: Наука, 1986. 300 с.
- 10 Галочкин А. И. Химическая модификация древесины. Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. 428 с.
- 11 Дудкин Д. В., Змановская А. С. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 2. С. 121–123.