

Г. П. АЛЕКСАНДРОВА¹, М. В. ЛЕСНИЧАЯ^{1,2}, Г. ДОЛМАА³, Б. НОМИНЦЭЦЭГ³, А. Н. САПОЖНИКОВ⁴,
Б. Г. СУХОВ^{1,2}, Д. РЭГДЭЛ³, Б. А. ТРОФИМОВ¹

¹ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия, alexa@irioch.irk.ru, mlesnichaya@irioch.irk.ru, sukhov@irioch.irk.ru, boris_trofimov@irioch.irk.ru

² Иркутский научный центр СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134, Россия

³ Институт химии и химической технологии МАН, 210351, Улан-Батор, Енхтайван пр., 13330, Монголия, dolmaa_g@yahoo.com, regdel@mas.ac.mn

⁴ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия, sapozn@igc.irk.ru

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ, УГЛЕЙ И СЛАНЦЕВ В ПРОЦЕССЕ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

Исследованы изменения структурной организации полимерной матрицы гуминовых веществ лечебных грязей, углей и сланцев, выделенных из монгольских месторождений, происходящие при их щелочном гидролизе. Совокупность сведений о составе и структурной организации гуминовых веществ является необходимой базой для создания новых субстанций и лекарственных препаратов гуминовых веществ, обладающих повышенной биологической активностью. Изучен состав зольных элементов исходных и гидролизированных гуминовых веществ различного типа. Установлено, что алюмосиликаты, присутствующие в матрицах, относятся к минералам структурного типа «листовые силикаты» и идентифицированы методом рентгенофазового анализа как иллит. Детально охарактеризован функциональный состав гуминовых веществ методами ИК- и электронной спектроскопии. Показано, что при щелочном гидролизе степень окисленности всех образцов возрастает на 15–25 %, растворимость образцов в воде многократно увеличивается. Коэффициенты цветности гуминовых веществ, выделенных из грязи и углей, после окислительного гидролиза возрастают более значительно, чем для гуминовых веществ сланцев. В щелочной среде происходит высвобождение функциональных групп гуминовых веществ от минеральных составляющих и их ионизация. Изучение морфологии гуминовых веществ грязей, углей и сланцев показало, что для них характерна слоистая текстура с неравномерным типом упаковки ассоциатов макромолекул. Отмечено однотипное изменение морфологии исследуемых объектов в процессе щелочного гидролиза в сторону большей разрыхленности структуры, сопряженное с изменением конфигурации макромолекул. Многоаспектное воздействие щелочного гидролиза на молекулярную структуру гуминовых веществ лечебных грязей, углей и сланцев из природных источников Монголии приводит к увеличению их реакционной способности.

Ключевые слова: гуминовые вещества, лечебные грязи, угли, сланцы, структура, морфология, щелочной гидролиз.

G. P. ALEKSANDROVA¹, M. V. LESNICHAYA^{1,2}, G. DOLMAA³, B. NOMINTSETSEG³, A. N. SAPOZHNIKOV⁴,
B. G. SUKHOV^{1,2}, D. REGDEL³, AND B. A. TROFIMOV¹

¹A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorskogo str., 1, Russia, alexa@irioch.irk.ru, mlesnichaya@irioch.irk.ru, sukhov@irioch.irk.ru, boris_trofimov@irioch.irk.ru

² Irkutsk Scientific Center SB RAS, 664033, Irkutsk, Lermontova str., 134, Russia

³Institute of Chemistry and Chemical Technology MAS, 210351, Ulananbaatar, Enkhtaivan ave., 13330, Mongolia, dolmaa_g@yahoo.com, regdel@mas.ac.mn

⁴A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorskogo str., 1a, Russia, sapozn@igc.irk.ru

STRUCTURAL ORGANIZATION OF HUMIC SUBSTANCES OF THERAPEUTIC MUD, COAL AND SHALE DURING ALKALINE HYDROLYSIS

The changes in the structural organization of a polymeric matrix of humic substances contained in therapeutic mud, coal and shale which take place in the process of their alkaline hydrolysis have been studied. These humic substances were isolated from some of the Mongolian deposits. Cumulative evidence on the composition and structural organization of humic substances provides a necessary base for creating new humic substances and medicines with enhanced levels of biological activity. The composition of ashy elements in initial and hydrolyzed humic substances of various types has been analyzed, and the results indicate that aluminosilicate present in the matrices belongs to sheet minerals and is identified by X-ray analysis as illite. The functional composition of humic substances has been thoroughly examined by IR and electronic spectroscopy. It is shown that during alkaline hydrolysis, the oxidation level of all samples increases by 15–25 %, and their water solubility exhibits multifold enhancement. Chromaticity coefficients of humic substances isolated from mud and coals increase more significantly after oxidative

© 2016 Александрова Г. П., Лесничая М. В., Долмаа Г., Номинцэцэг Б., Сапожников А. Н.,
Сухов Б. Г., Рэгдэл Д., Трофимов Б. А.

hydrolysis than those of shales. Functional groups of humic substances are freed from mineral components and become ionized in the alkaline medium. The morphology study of humic substances contained in medical mud, coal and shale has shown that they feature a layer structure with an uneven packing type of. It is noted that in the course of alkaline hydrolysis the morphology of the objects under study demonstrates a homotypic change towards a looser structure caused by reconfiguration of macromolecules. Varied effects of alkaline hydrolysis on the molecular structure of humic substances contained in therapeutic mud, coal and shale from Mongolian natural sources increases their reactivity.

Keywords: *humic substances, therapeutic mud, coal, shale, structure, morphology, alkaline hydrolysis.*

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ), выделяемые из различных природных источников, широко используются, в том числе в медицине в качестве противовоспалительных и антисептических средств наружного применения, а также антиоксидантов [1, 2]. Целебные свойства лечебных грязей Монголии известны из письменных источников народной медицины и связываются с наличием в них сложного органоминерального комплекса, в частности, полисахаридов и гуминовых веществ, обладающих повышенной биологической активностью. Полимерная высокоразветвленная структура и широко функционализированный состав гуминовых веществ [3, 4] обуславливают их биоактивное воздействие на организм [1, 5]. Известно, что ГВ, выделенные из разных источников, различаются по своему составу и свойствам.

При разработке новых лекарственных препаратов с увеличенной терапевтической активностью нами использованы гуминовые вещества, извлеченные из различных природных источников Монголии [6, 7]. На основе матриц разных ГВ созданы нанокомпозиты с благородными металлами, для которых установлена высокая антиоксидантная активность [8, 9]. Для увеличения реакционной способности ГВ может быть проведен гидролиз в щелочной среде, при котором их матрицы активируются. Цель настоящей работы — изучение структурной организации полимерной матрицы гуминовых веществ лечебных грязей, углей и сланцев в процессе щелочного гидролиза.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали ГВ, выделенные из различных природных источников Монголии. *Гуминовые вещества лечебных грязей* (ГВ_{гр}) из озера Гурван Нуур, расположенного на северо-востоке страны (координаты 49°02'30" с. ш., 111°39'00" в. д.) на территории Дадал сомона Хэнтийского аймака Монголии на высоте 800 м над уровнем моря, в 290 км от аймачного центра и в 613 км от Улан-Батора. Озеро находится в долине речного бассейна Онона и Балжана, по его берегу растет сосновый лес. *Гуминовые вещества бурого угля* (ГВ_{ур}) из месторождения бурого угля Бага Нуур (41°39'04" с. ш., 108°17'50" в. д.), находящегося в центральном районе Монголии в долине Тавансувай в бассейне р. Хэрлэн на территории Бага нуурского дуурэга в 130 км от г. Улан-Батора, разведанного в 1980 г. Ресурсы углей составляют 812 млрд т по данным 2015 г. [10]. Ежегодно из месторождения извлекается около 3 млн т угля. *Гуминовые вещества сланцев* (ГВ_{сл}) из сланцев месторождения Шинэ Худаг (45°00'45" с. ш., 107°00'57" в. д.), расположенного на границе аймаков Дундговь и Дорноговь Монголии в районе Шаазангийн Гоби в 245 км к югу от Улан-Батора. На территории Монголии горючие сланцы занимают около 312 тыс. км², ресурсы — 788 млрд т [11].

Гуминовые вещества, представляющие собой черно-коричневые порошки, выделены щелочной экстракцией по ранее описанным методикам [6]. Дополнительный щелочной гидролиз ГВ проводили в 0,1 нормализованном растворе гидроксида натрия в течение 15 мин при 90 °С.

Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4 и на CHNS-анализаторе Flash 2000 фирмы Thermo Scientific. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker Vertex 70 в таблетках с KBr. Спектры оптического поглощения водных растворов ГВ снимали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, оснащенный зеркалом Геббеля с CuK_α-излучением в режиме Locked Coupled.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Преобладающим компонентом биоминерального комплекса в составе монгольских лечебных грязей, углей и сланцев являются гуминовые вещества. По химическому строению ГВ представляют собой нерегулярные полимеры ароматических полиоксикарбоновых кислот с включениями азотсо-

Таблица 1

Степень окисленности О/С и степень бензоидности Н/С различных гуминовых веществ после щелочного гидролиза

Гуминовые вещества	Исходные образцы				После гидролиза		
	О/С	Н/С	О, %	Н, %	Выход, %	О/С	О, %
Уголь	0,65	0,067	35,6	0,8	98,8	0,81	37,5
Сланец	0,73	0,083	40,1	2,6	93,8	0,85	35,3
Грязь	0,87	0,071	41,1	4,4	98,9	0,99	38,2

Таблица 2

Анализ зольных элементов гуминовых веществ

Гуминовые вещества	Исходные образцы					После гидролиза		
	Si, %	Al, %	S, %	Fe, %	Na, %	Si, %	Al, %	Na, %
Уголь	5,5	3,4	0,3	0	0	3,9	2,4	8,1
Сланец	3,3	1,7	0,1	0	0	3,4	1,2	10,0
Грязь	6,0	1,6	1,4	0,7	0,8	4,9	0,9	10,6

державших фрагментов [3]. Для них характерно наличие ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными кислородсодержащими группами. Установлено, что наибольшее содержание окисленных групп (соотношение О/С) характерно для макромолекул ГВ_{гр} (0,87), а наименее окисленными являются ГВ_{уг} (0,65) (табл. 1). Содержание ароматических структур (степень бензоидности Н/С) в составе всех ГВ также варьирует в зависимости от их происхождения. В частности, наибольшее количество ароматических фрагментов характерно для ГВ_{уг} (Н/С 0,067), а наименьшее — для ГВ_{сл} (Н/С 0,083).

В процессе щелочного гидролиза происходит углубление окисленности всех образцов ГВ, степень окисленности их возрастает примерно на 15–25 %. При этом деструкции подвергается незначительное количество гуминовых веществ, и выход сухих веществ после гидролиза очень высокий 94–99 % (см. табл. 1). Растворимость образцов в воде многократно увеличивается. В состав гидролизующей части переходят находящиеся на периферии макромолекул фрагменты углеводной, фенольной и хиноидной природы, а также длинные алифатические цепочки.

Зольность полученных препаратов высокая (19,8–21,9 %). В зольные компоненты входит значительное количество кремния (3,3–6,0 %) и алюминия (1,6–3,4 %) в составе алюмосиликатов (табл. 2). Наличие серы (от 0,1 до 1,4 %) позволяет отнести эти вещества к сульфатированным.

В процессе щелочного гидролиза все препараты переходят в гуматы натрия. Количество натрия в образцах достигает 8,1–10,6 % (см. табл. 2), что косвенно может характеризовать суммарное содержание фенольных гидроксильных и карбоксильных групп, хорошо согласующееся с данными функционального анализа (табл. 3).

Данные рентгенофазового анализа исходных ГВ показали, что наряду с аморфными гуминовыми органическими компонентами в образцах имеются и кристаллические структуры алюмосиликатов. Установлено, что алюмосиликаты, присутствующие в значительном количестве, относятся к минералам из группы гидрослюдов, к структурному типу «листовые силикаты», они были идентифицированы по базе данных как иллит состава K–Na–Mg–Fe–Al–Si–O–H₂O с моноклинной решеткой (рис. 1). При выделении, очистке и гидролизе ГВ частично освобождаются от минеральных составляющих, функциональные группы разблокируются и получают возможность участвовать в разнообразных химических и биохимических процессах.

Таблица 3

Некоторые функциональные группы гуминовых веществ

Гуминовые вещества	ОН фенольные, %	COOH, %
Уголь	3,9	3,1
Сланец	2,7	4,4
Грязь	4,1	6,1

Согласно данным ИК-спектроскопии, функциональный состав ГВ представлен гидроксильными группами (3421–3437 см⁻¹), альдегидными группами ароматических фрагментов (1715–1717 см⁻¹), кетогруппами алифатических фрагментов (1700 см⁻¹), а также карбоксилат-ионами (1377–1455 см⁻¹) и имеет количественные отличия для образцов, выделенных из других источников

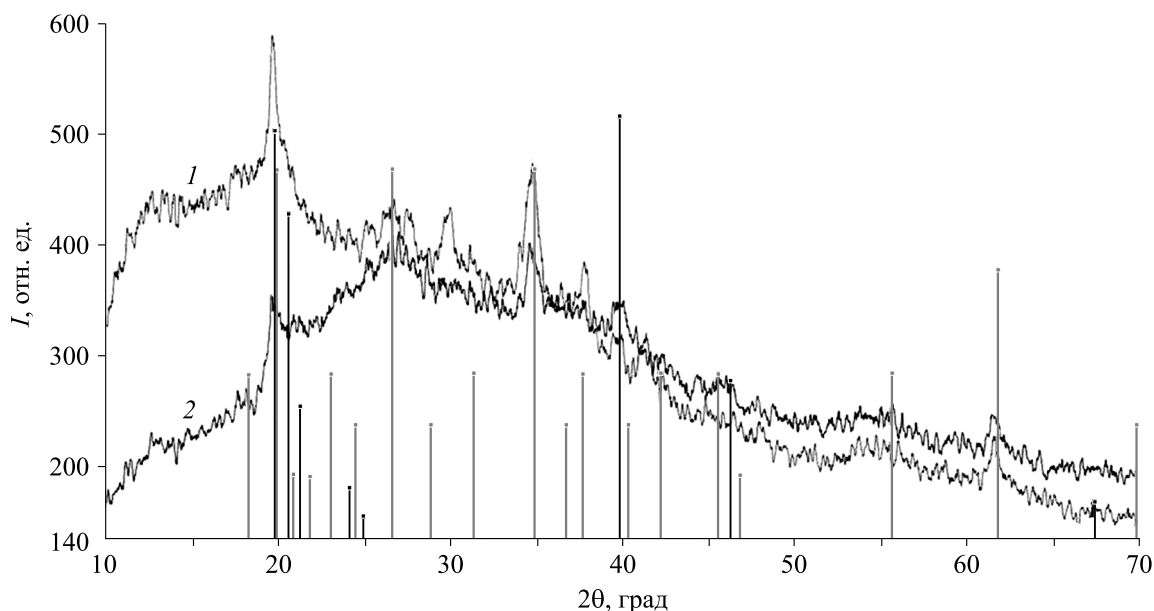


Рис. 1. Типичная дифрактограмма гуминовых веществ грязей (1) и сланцев (2); рефлексы иллита.

[6]. Кроме того, для $ГВ_{гр}$ идентифицированы колебания, характерные для гидроксильных групп минералов каолиновой группы ($3693, 3618 \text{ см}^{-1}$), что наряду с триплетом при $1007, 1031, 1098 \text{ см}^{-1}$ и $692, 752, 797 \text{ см}^{-1}$ групп Si–O и полосами при 534 см^{-1} группы Si–O–Al и 428 см^{-1} группы Al–OH подтверждает наличие алюмосиликатов в их составе.

Для изученных ГВ характерна высокая интенсивность поглощения света, которая обусловлена наличием двойных C=C и C=O связей и хорошо коррелирует со степенью ароматизации ГВ (см. табл. 1, 4). Значения коэффициентов экстинкции E_{465} ГВ из различных источников, измеренные при концентрации 0,025 %, оказались близки (0,13–0,20). Коэффициенты цветности E_{465}/E_{650} , как и цветность ГВ, выделенных из грязи и углей, после окислительного гидролиза значительно возросли, как и следовало ожидать для ионизированных форм гуматов, но для ГВ сланцев коэффициент цветности вырос менее значительно (см. табл. 4).

Электронно-микроскопические исследования показали, что ГВ из разных природных источников представляют собой полидисперсную систему, в которой различают микроструктуры. Для исследованных исходных ГВ грязей, углей и сланцев (рис. 2, а, б, в) характерна слоистая текстура с неравномерным типом упаковки ассоциатов макромолекул. Отмечено единообразное изменение морфологии (см. рис. 2, г, д, е) изучаемых типов гуминовых веществ после того, как они были подвергнуты щелочному окислительному гидролизу.

Форма гуматов натрия отличается от ГВ тем, что эти соединения диссоциированы, карбоксильные и некоторые фенольные группы (см. табл. 3) представлены в этих условиях карбоксилатными и фенолятными группами, несущими отрицательный заряд. Наличие одноименных зарядов приводит к взаимному отталкиванию боковых цепей или других фрагментов, несущих такие группы. В результате молекула как бы распрямляется, увеличиваются расстояния между отдельными фрагментами молекулы. Этот процесс наглядно демонстрируется изменением морфологической структуры ГВ, их сухие порошки становятся более рыхлыми и объемными, подобное изменение морфологии особенно заметно на микрофотографиях (см. рис. 2). Такая распрямленная конфигурация и наличие отрицательных зарядов содействуют гидратации молекул, что повышает их устойчивость в водных растворах, способствует диффузии и ранее отмеченной большей растворимости в воде. Все эти факторы, включая высвобождение функциональных групп от минеральных составляющих и их разблокировку, оказали положи-

Таблица 4

Изменение цветности E_{465} гуминовых веществ в процессе щелочного гидролиза

Гуминовые вещества	Исходные образцы		После гидролиза	
	E_{465} , отн. ед.	E_{465}/E_{650}	E_{465} , отн. ед.	E_{465}/E_{650}
Уголь	0,13	2,3	0,38	2,9
Сланец	0,20	3,9	0,21	4,2
Грязь	0,14	3,2	0,26	4,1

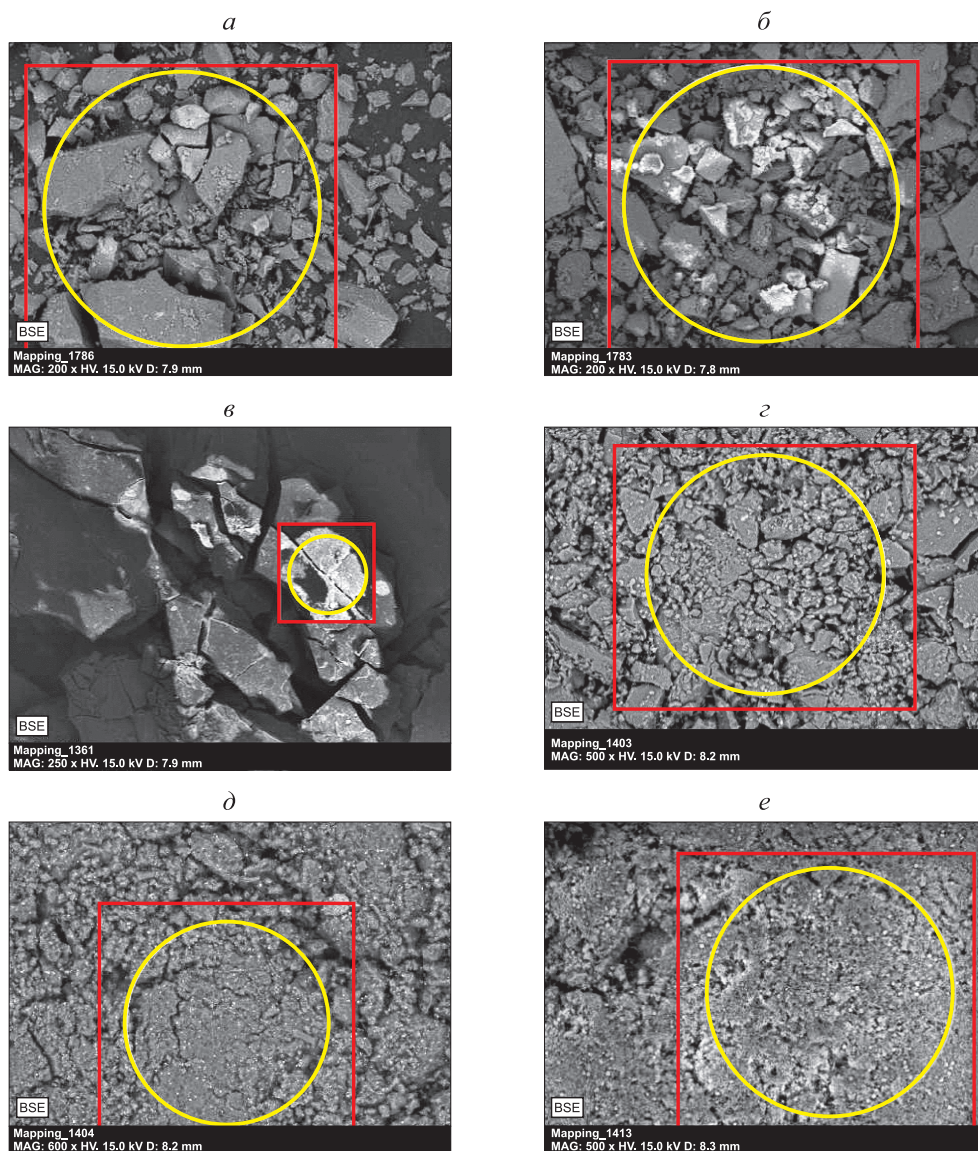


Рис. 2. Морфология исходных гуминовых веществ и подвергнутых щелочному окислительному гидролизу. а – ГВ_{гр} (увел. 250); б – ГВ_{уг} (увел. 200); в – ГВ_{сл} (увел. 200); г – ГВ_{гр} (увел. 600); д – ГВ_{уг} (увел. 500); е – ГВ_{сл} (увел. 400).

тельное воздействие на увеличение реакционной способности ГВ в щелочной среде при синтезе наноконструктов благородных металлов на их основе [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано многоаспектное воздействие щелочного гидролиза на молекулярную структуру гуминовых веществ лечебных грязей, углей и сланцев, выделенных из природных источников Монголии, приводящее к увеличению их реакционной способности. Совокупность сведений о составе и структурной организации гуминовых веществ лечебных грязей, углей и сланцев является необходимой базой для создания новых субстанций и лекарственных препаратов.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы ИНЦ СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Машковский М. Д.** Лекарственные средства. — М.: Новая волна, 2000. — 608 с.
2. **Долмаа Г., Лесничая М. В., Александрова Г. П., Сухов Б. Г. и др.** Оценка антиоксидантной активности гуминовых веществ из различных природных источников Монголии // Докл. РАН. — 2013. — Т. 453, № 5. — С. 511–512.
3. **Орлов Д. С.** Гуминовые вещества в биосфере. — М.: Химия, 1997. — 238 с.
4. **Chilom G., Rice J. A.** Structural organization of humic acid in the solid state // Langmuir. — 2009. — Vol. 25, N 16. — P. 9012–9015.
5. **Аввакумова Н. П., Кривопалова М. А., Жернов Ю. В.** ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пелоидов // Изв. Самар. НЦ РАН. — 2010. — Т. 12, № 1 (8). — С. 2003–2007.
6. **Dolmaa G., Aleksandrova G. P., Lesnichaya M. V., Nomintsetseg B., Ganzaya G., Bayraa B., Sukhov B. G., Regdel D., Trofimov B. A.** Properties of humic substances isolated from diferent natural sources // Mongolian Journ. Chem. — 2013. — Vol. 14, N 40. — P. 51–56.
7. **Aleksandrova G. P., Dolmaa G., Enkhbadral U., Grishenko L. A., Tserenpil Sh., Sukhov B. G., Regdel D., Trofimov B. A.** A new humic acid remedy with addition of silver nanoparticles // Mongolian Journ. Chem. — 2012. — Vol. 13, N 39. — P. 7–11.
8. **Александрова Г. П., Лесничая М. В., Долмаа Г., Клименков И. В. и др.** Серебросодержащие нанокomпозиты с антиоксидантной активностью на основе гуминовых веществ различного происхождения // Изв. РАН. Сер. хим. — 2016. — № 11. — С. 11–17.
9. **Лесничая М. В., Александрова Г. П., Долмаа Г., Сапожников А. Н. и др.** Особенности формирования наночастиц золота в матрицах гуминовых веществ различного происхождения // Докл. РАН. — 2015. — Т. 460, № 3. — С. 293–296.
10. **Багануурин уурхайнхан ТЭЗҮ** [Электронный ресурс]. — <http://www.mminfo.mn/news/view/2658> (дата обращения 14.10.2016).
11. **Төрөөс эрчим хүчний талаар баримтлах бодлого (2015–2030)** [Электронный ресурс]. — www.parliament.mn/files/download/112197 (дата обращения 14.10.2016).

Поступила в редакцию 21 октября 2016 г.