Торф и продукты его переработки

УДК 631.417

ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ ВИДОВ ТОРФОВ

© Л.Н. Инишева1*, Н.В. Юдина2, И.В. Соколова3, Г.В. Ларина4

1Томский государственный педагогический университет, ул. Киевская, 60, Томск, 6341061 (Россия), e-mail: inisheva@mail
2Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634055 (Россия), e-mail: natal@ipc.tsc.ru,
3Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: sokolova@phys.tsu.ru
4Горно- Алтайский государственный университет, ул. Ленина, 1, Горно- Алтайск, Республика Алтай, 649000 (Россия), e-mail: gal29977787@yandex.ru

Представленна сравнительная характеристика физико-химических свойств, состава и структурных параметров нативных гуминовых кислот (ГК) репрезентативных торфов Западной Сибири.

Выявлены некоторые отличия ГК торфов Западной Сибири от ГК иного происхождения. Так, по сравнению с торфами европейской территории определено повышенное содержание фенольных гидроксилов и пониженное – карбоксильных групп. Проведенные исследования подтверждают влияние химического состава торфообразователей на молекулярную структуру продуктов их гумификации.

Ключевые слова: Западная Сибирь, болото, торф, гуминовые кислоты, характеристика.

Введение

Состав органического вещества торфов и в особенности их гуминовая составляющая представляют большой инновационный интерес для страны. В процессе исследований установлено, что гуминовые кислоты (ГК) обладают антиоксидантной, антигибковкой активностью, адаптогенными, противовоспалительными, радиопротекторными, противовоспалительными свойствами. Таким образом, торф – это огромная ресурсная база для производства медицинских препаратов. Только в Западной Сибири ботаническая классификация включает 186 видов торфа, из них пластинообразующими, т.e. формирующими прозрачные торфяные горизонты относительно однородного состава, являются 76 видов торфа.

На территории Западной Сибири максимальная концентрация торфяных запасов наблюдается в ее центральной части. Болотные биогеоценозы на территории области представлены практически всеми типами. Таким образом, территория Томской области является представительной и охватывает подавляющее большинство видов торфа, характерных для западносибирского региона. В Томской области преобладающими видами торфа являются десять видов (пять верховых и пять низинных торфов): фускум, ангустифолиум, магелланник, сфагновый мочажинный и комплексный верховые; древесные, древесно-травяной, осоковый, осоково-гипновый и гипновый низинные [1].

Существует значительное разнообразие методик изучения группового состава ОВ торфа, различающихся прежде всего последовательностью выделения отдельных групп ОВ, а также составом и кон-
центрацией применяемых растворителей. Все известные методы фракционирования органического вещества торфа отличаются разной степенью воздействия на его природный состав. Традиционным методом, широко применяющимся при оценке качества торфа как сырья химической промышленности, является метод Исторф [2]. В этом методе при выделении происходят значительные изменения состава и структуры органических соединений торфа. Особенно сильным изменениям подвергаются гуминовые вещества. Многими авторами [3, 4, 5] для экстракции гуминовых веществ в торфяных почвах применяется пирофосфат натрия. Как считают В.Н. Ефимова, М.Г. Василькова [4], раствор пирофосфата в качестве пептидатора гуминовых веществ имеет ряд преимуществ перед щелочными растворами: является менее щелочным растворителем; извлекает из почвы природные гумусовые вещества с характерным для каждого вида торфов отношением Стк : Сфк.

Согласно этой методике извлечение гумусовых веществ проводится пирофосфатом натрия, так как даже сравнительно мягкая обработка торфа 0,1 и NaOH приводит к искусственной гумификации растительных остатков торфа.

Цель настоящих исследований – характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов, выделенных методом В.Н. Ефимова, М.Г. Васильковой.

Экспериментальная часть


Многократная экстракция гуминовых веществ пирофосфатом натрия, а затем щелочью при нагревании, осуществляемая по схеме Ефимова–Васильковой, способствует максимальному переходу в раствор не только фульвойкислот, но и других веществ торфа неспецифической природы. Это приводит к существенному увеличению выхода фульвойкислот, а следовательно, и к снижению соотношения Стк : Сфк. Метод Ефимова и Васильковой позволяет получить препараты гуминовых кислот со структурой, близкой к естественной, и изучить их особенности.

Для выделенных ГК определен элементный состав. С целью более глубокого изучения состава ГК было проведено исследование образцов методом ИК-, ЯМР 13С и ЭПР-спектроскопии.

Обсуждение результатов

Результаты определения показали, что самое высокое содержание суммы ГК наблюдается в низинном осоковом торфе со степенью разложения 25% (табл. 1).

Можно было ожидать высокого содержания ГК и в торфе низинного древесного вида (R=40%), но это не подтвердилось. Отчасти это можно объяснить тем фактом, что, по данным И.Д. Комиссарова [6] и Т.А. Кухраненко [7], особенностью пирофосфата натрия, как экстрагента, является его способность извлекать не только «свободные» ГК, но и связанные с минеральными компонентами сырья, если предварительно не был проведен кислотный гидролиз. При этом, как указывает И.Д. Комиссаров [6], достигается выделение до 60–70% от количества гуминовых веществ, извлекаемых раствором гидроокиси натрия после кислотной обработки. Однако по методике В.Н. Ефимова и М.Г. Васильковой кислотный гидролиз перед извлечением ГК не проводится.

Таблица 1. Групповой анализ торфов, процент на сухую массу

<table>
<thead>
<tr>
<th>Вид торфа</th>
<th>R, %</th>
<th>Битумы</th>
<th>Водорасществимые вещества</th>
<th>ГК (Na2P2O7)</th>
<th>ГК (NaOH)</th>
<th>Гидролизуемые вещества</th>
<th>ФК</th>
<th>Нетгидролизуемый остаток</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Низинный гипновый</td>
<td>25</td>
<td>1,9</td>
<td>3,6</td>
<td>16,6</td>
<td>0,9</td>
<td>17,8</td>
<td>45,5</td>
<td>13,7</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный осоковый</td>
<td>25</td>
<td>5,2</td>
<td>4,3</td>
<td>27,1</td>
<td>16,1</td>
<td>18,9</td>
<td>5,9</td>
<td>22,8</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный древесный</td>
<td>40</td>
<td>3,7</td>
<td>2,4</td>
<td>13,9</td>
<td>7,8</td>
<td>9,9</td>
<td>45,9</td>
<td>16,4</td>
</tr>
<tr>
<td>Верховой фуксум</td>
<td>5</td>
<td>3,3</td>
<td>1,5</td>
<td>7,7</td>
<td>1,5</td>
<td>35,2</td>
<td>28,8</td>
<td>21,9</td>
</tr>
<tr>
<td>Верховой шейхцеревиновый</td>
<td>15</td>
<td>7,6</td>
<td>3,5</td>
<td>25,7</td>
<td>1,6</td>
<td>11,1</td>
<td>33,8</td>
<td>16,9</td>
</tr>
</tbody>
</table>

По элементному составу препараты ГК исследуемых торфов достаточно близки между собой (табл. 2). Содержание углерода составляет 55–61% на сухую массу, водорода – 4,4–6,0%, азота – 2,2–2,9%, серы – 0,2–1,0%. Все компоненты элементного состава находятся в границах типичных значений, приведенных в литературе для ГК торфов другого происхождения [8–10].

Нами выявлены некоторые отличия в элементном составе ГК, связанные с ботаническим составом торфа. Самой низкой массовой долей углерода и высоким содержанием серы в ГК характеризуется фуксум-торф, имеющий минимальную степень разложения. ГК верхового шейхцервийского торфа характеризуются самым низким содержанием азота (2,2%). Интересно заметить, что общее содержание азота в шейхцервийском торфе достаточно высокое, очевидно, за счет повышенной доли ГК в его органическом веществе.

Остальные препараты ГК, полученные из низинных видов торфа, существенных отличий в элементном составе не имеют. Пересчет результатов на атомные отношения указывает на примерно равное содержание атомов углерода и водорода в ГК торфах; отношение C : H у большинства препаратов близко к единице. Высоким значением Н/С отличаются ГК низинного гипнового торфа, что может свидетельствовать о более развитой периферической (алифатической) части молекул ГК этого вида торфа [12]. На более высокую обогащенность алифатическими фрагментами ГК гипнового торфа по сравнению с другими видами низинного торфа указывает Н.Н. Бамбалов [11].

На основании результатов элементного анализа нами была определена степень насыщенности ГК торфов и число ароматических колец в статистическом углеродном ядре [13]. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что ГК низинного гипнового и древесного торфов являются более насыщенными, чем ГК других образцов, и содержат меньше ароматических колец, особенно в случае ГК низинного гипнового торфа. ГК низинного осокового торфа имеет наибольший показатель ароматизации и самое высокое число ароматических колец. Высокая ароматичность характерна для ГК с более зернистой структурой и является показателем их высокой устойчивости к микробиологической деструкции. Таким образом, можно предположить наибольшую биохимическую устойчивость ГК осокового торфа и наименьшую – ГК гипнового торфа.

Содержание кислых функциональных групп в исследуемых препаратах ГК составляет 3,75–7,62 мг-экв/г (рис.). Более 70% приходится на фенольные гидроксили.

Содержание карбоксильных групп в ГК торфов колеблется в пределах от 1,00 до 1,43 мг-экв/г, а фенольных гидроксидов – от 2,56 до 6,50 мг-экв/г. При сравнении полученных результатов с литературными данными для ГК исследуемых торфов обнаружено пониженное содержание СООН-групп и повышенное содержание ОН-групп, что может быть связано как с разными методами получения препаратов, так и с зональными особенностями торфов. Так, Н.Н. Бамбаловым с сотр. [11] было определено для ГК торфов Беларуси содержание карбоксильных групп в пределах 3,7–5,1 мг-экв/г, фенольных гидроксидов 1,9–3,0 мг-экв/г.

Таблица 2. Элементный состав гуминовых кислот

<table>
<thead>
<tr>
<th>Образец</th>
<th>Процент на сухую массу</th>
<th>Атомные доли и их соотношение</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>C</td>
<td>H</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный гипновый</td>
<td>60,6</td>
<td>6,0</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный осоковый</td>
<td>61,38</td>
<td>4,8</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный древесный</td>
<td>57,1</td>
<td>5,0</td>
</tr>
<tr>
<td>Верховой фуксум</td>
<td>55,2</td>
<td>4,4</td>
</tr>
<tr>
<td>Верховой шейхцервий</td>
<td>58,6</td>
<td>4,9</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный осоковой*</td>
<td>55,6</td>
<td>5,9</td>
</tr>
<tr>
<td>Низинный ольховый*</td>
<td>60,3</td>
<td>4,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Фуксум**</td>
<td>...</td>
<td>...</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Примечание: * – данные [11], ** – данные [4], ... – отсутствие данных.

Таблица 3. Насыщенность (N) и число ароматических колец (B) в препаратах ГК

<table>
<thead>
<tr>
<th>Верховые торфа</th>
<th>Низинные торфа</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>фуксум</td>
<td>шейхцервийский</td>
</tr>
<tr>
<td>N</td>
<td>4,18</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>1,14</td>
</tr>
<tr>
<td>гипновый</td>
<td>4,26</td>
</tr>
<tr>
<td>Осоковый</td>
<td>1,21</td>
</tr>
<tr>
<td>Древесный</td>
<td>3,81</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>0,86</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Результаты химического анализа были дополнены данными изучения ЭПР, ЯМР и ИК-спектров препаратов ГК. ИК-спектры исследованных ГК имеют все полосы поглощения, характерные для данной группы соединений [12]. Анализ ИК-спектров показал, что у ГК верховых торфов количество полос поглощения больше, чем у ГК низинных. Так, у верховых торфов отмечено три пика – при 1530, 1550, 1570 см\(^{-1}\) вместо одного пика или двух у низинных торфов, что объясняется высоким содержанием азота. Кроме того, нужно заметить, что полоса 1070 см\(^{-1}\) (валентные колебания C-O алифатических спиртов и углеводов) не проявляется для образца низинного осокового торфа. Для ГК фускум-торфа отсутствуют деформационные колебания C-H в ароматических структурах. Следует также отметить, что относительная оптическая плотность ГК верховых торфов (D\(_{1070}/D_{1270}\)), характеризующая содержание углеводных радикалов, несколько выше по сравнению с ГК низинных торфов, что свидетельствует о слабой микробиологической устойчивости ГК торфов верхового типа и хорошо коррелирует с содержанием гидролизуемых веществ в торфах.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров, дополняющего результаты элементного анализа, можно сделать вывод, что гуминовые кислоты верховых торфов имеют более развитую периферическую часть молекул по сравнению с ГК низинных торфов.

Характеристика спектров ЭПР дает информацию о наличии в структуре молекул ГК устойчивых радикалов семихиноидного типа, металлоорганических комплексов и сопряженных алифатических систем [14]. Гуминовые кислоты низинного осокового торфа характеризуются максимальным значением концентрации ПМЦ, верхового фускум-торфа – минимальным (табл. 4).

Среди низинных видов торфа наименьшую концентрацию ПМЦ имеют ГК гипнового торфа, затем – древесного. Аналогичные результаты для ГК низинных торфов Беларуси были получены Н.Н. Бамбазовым [15]. Однако в целом различия по видам торфов невелики и находятся в пределах, характерных для ГК торфов: 10\(^{17}\)–10\(^{18}\) спин/г [16].

Сопоставление данных элементного анализа и ЭПР-спектроскопии указывает на пропорциональную зависимость между концентрацией ПМЦ, с одной стороны, и насыщенностью и числом ароматических колец, с другой стороны, во всех ГК, за исключением фускум-торфа. Более низкая концентрация ПМЦ, характерная для ГК фускум-торфа, по-видимому, объясняется самым высоким содержанием кислорода (табл. 2), формы нахождения которого в структуре макромолекулы ГК фускум-торфа препятствуют делокализации электронной плотности. По сравнению с приведенными в литературе данными ЭПР-спектроскопии ГК почв [17], исследуемые препараты ГК торфов имеют повышенную концентрацию ПМЦ, превышающую таковую для ГК основных почвенных типов в 2–7 раз. С.А. Алиев [17] возрастание концентраций ПМЦ объясняет более высокой конденсированностью ядер ГК и связывает его с ростом значений радиационного баланса и суммарной радиации в почвах разных типов. Другие исследователи [18, 19], ссылаясь на работы по изучению ЭПР в углях и торфах, объясняют высокие концентрации ПМЦ уве-

Таблица 4. Концентрация ПМЦ гуминовых кислот торфов, \times10^{17}\text{ спин/г}

<table>
<thead>
<tr>
<th>Гипновый торф</th>
<th>Осоковый торф</th>
<th>Древесный торф</th>
<th>Низинный торф</th>
<th>Верховой торф</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>6,4</td>
<td>7,6</td>
<td>6,5</td>
<td>7,4</td>
<td>6,2</td>
</tr>
</tbody>
</table>
личением размеров системы с сопряженными связями или ростом системы конденсированных ароматических кольц в молекуле ГК. Все исследователи сходятся во мнении, что повышенная концентрация ПМЦ, содержащих неспаренные электроны, обусловливает высокую реакционную способность гуминовых кислот. В связи с этим можно предположить повышенную биологическую активность ГК исследуемых торфов, и особенно ГК торфов травяной группы обоих типов, где нами определена самая высокая концентрация ПМЦ.

Выводы

Таким образом, исследование структуры молекул ГК химическими и физико-химическими методами выявило некоторые их сходства и отличия для торфов разного ботанического состава. Установлено, что строение молекул ГК низинных и ГК верховых торфов различается. Гуминовые кислоты низинных торфов имеют меньше, чем ГК верховых, содержание углеводных радикалов, а содержание ароматических фрагментов в их молекулах несколько выше по сравнению с концентрацией алифатических фрагментов. Для молекул ГК верховых торфов характерно высокое содержание углеводных радикалов и более разнообразный состав функциональных групп. Содержание лабильных кислых функциональных групп в торфах разных типов существенно не изменяется; оно определяется, главным образом, степенью разложения и зольностью торфа.

Выявленные закономерности строения молекул связаны с особенностями процесса гумификации в условиях болот разных типов, которые, в свою очередь, определяются разным исходным составом растений олиготрофных и эвтрофных местообитаний, гидрохимическим составом болотных вод и водным режимом.

Диаметрально противоположными по структуре ГК являются верховой фруксум и низинный осоковый торф. ГК фруксум-торфа характеризуются наибольшим содержанием кислорода при наименьшей концентрации неспаренных электронов, характерных для металлорганических комплексов, семихимоидных радикалов и сопряженных алифатических систем. Особенностью ИК-спектров ГК из фруксум-торфа является отсутствие полос поглощения С–Н ароматических структур. ГК осокового торфа имеют наибольшую степень насыщенности и число ароматических колец в своей структуре, концентрацию ПМЦ неспаренных электронов и наименьшую долю алифатических (СН₂, СН₃) и особенно углеводных протонов (в группах =СН–СООН, =СН–СН₂, =СН–СН, =СН–СН₂), что определяет их реакционную способность.

ГК гипнового торфа отличает слабая конденсированность и высокая доля периферических (алифатических) фрагментов молекул, низкая концентрация систем полисопряжения, металлорганических комплексов и семихимоидных радикалов. ГК древесного торфа по свойствам занимают промежуточное положение среди исследуемых торфов низинного типа.

Особенностью ГК верхового шейхцеревого торфа является минимальное содержание общего азота, кислых функциональных групп.

Выявлены некоторые отличия ГК торфов Западной Сибири от ГК иного происхождения. Так, по сравнению с торфами европейской территории определено повышенное содержание фенольных гидроксимов и пониженное – карбоксильных групп. В отличие от минеральных почв наблюдается повышенная концентрация параметрических центров, особенно в ГК травяной группы, что определяет их высокую биологическую активность, на которую указывают Наумова Г.В. и др. [20]. Проведенные исследования подтверждают влияние химического состава торфообразователей на молекулярную структуру продуктов их гумификации.

Список литературы

3. Дроздова Т.В. Спектрофотометрический метод определения количества ГК в торфах и торфяно-болотных почвах // Почвоведение. 1959. №7. С. 81–84.
7. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // Химия твердого топлива. 1980. №5. С. 87–94.
10. Бамбалов Н.Н. Минeralизация и трансформация органического вещества торфяных почв при их сельскохозяйственном использовании (на примере торфяных почв Белоруссии): дис. ... д-ра с.-х. наук. Минск, 1983. 497 с.
18. Ингтэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., 1961. 296 с.

Поступило в редакцию 26 июля 2012 г.

Inisheva L.I.*, Yudina N.V.², Sokolova I.V.³, Larina G.V.⁴ CHARACTERISTIC OF HUMIC ACIDS OF REPRESENTATIVE PEATS

¹Tomsk State Pedagogical University, Kievskaia st., 60, Tomsk, 6341061 (Russia), e-mail: inisheva@mail
²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Academichesky Ave. 4, Tomsk, 634021 (Russia), e-mail: natal@ipc.tsc.ru
³Tomsk State University, Lenina ave., 36, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: sokolova@phys.tsu.ru
⁴Gorno-Altaisk State University, Lenkina st. 1, Gorno-Altaisk, Altai Republic, 649000 (Russia), e-mail: gal29977787@yandex.ru

The purpose of this research is the characterization of humic acids of representative peat, selected by metod V.N. Efimova, M.G. Vasilkovoy.

* Corresponding author.
The different botanical composition of the Tomsk region peats is given. On the basis of elemental analysis, $^{13}$C-NMR, EPR and infrared spectroscopy of HA is revealed the features of their structural.

**Keywords:** Western Siberia, bog, peat humic acids, characteristic.

**References**


Received June 26, 2012