

УДК 631.417

## ОСОБЕННОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЗАПАДНОСИБИРСКИХ ТОРФОВ

*Л. И. Инишева, Т. В. Ласукова, Г. В. Ларина*

## CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS OF WEST-SIBERIA PEATS

*L. I. Inisheva, T. V. Lasukova, G. V. Larina*

Целью настоящих исследований является характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов разного ботанического состава, выделенных методом В. Н. Ефимова, М. Г. Васильковой. На основе данных элементного анализа, ЭПР, ЯМР и ИК-спектров ГК выявлены особенности их структуры. В результате проведена оценка возможного направления использования.

The paper aims at characterizing the humic acids (HA) of representative peats, selected by V. N. Efimova and M. G. Vasilkova's method. The botanical composition of the Tomsk region peats is given. On the basis of elemental analysis, <sup>13</sup>C-NMR, EPR and infra-red spectroscopy of HA the features of their structures are revealed. As a result, the possibilities of their use are evaluated.

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

**Keywords:** West Siberia, bog, peat, humic acids, characteristics.

**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, антигрибковой активностью, адаптагенными, противоопухолевыми, радиопротекторными, антимуtagenными свойствами. Таким образом, торф – это огромная ресурсная база для производства медицинских препаратов. Только в Западной Сибири ботаническая классификация включает 186 видов торфа, из них пластообразующими, т. е. формирующими протяженные 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, магелланикум, сфагновый мочажинный и комплексный верховые; древесный, древесно-травяной, осоковый, осоково-гипновый и гипновый низинные [18].

Существует значительное разнообразие методик изучения группового состава ОВ торфа, различающиеся прежде всего последовательностью выделения отдельных групп ОВ, а также составом и концентрацией 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 Инсторфа [13]. В этом методе при выделении происходят значительные изменения состава и структуры органических соединений торфа. Особенно сильным

изменениям подвергаются гуминовые вещества. Многими авторами [7; 8; 2] для экстракции гуминовых веществ в торфяных почвах применяется пирофосфат натрия. Как считают В. Н. Ефимов, М. Г. Василькова [8], раствор пирофосфата в качестве пептизатора 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 Сгк:Сфк.

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

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

**Экспериментальная часть**

Препараты ГК были получены из пяти образцов представительных торфов с естественных торфяных месторождений, расположенных в Асиновском, Бакчарском, Томском, Шегарском и Александровском районах Томской области низинного гипнового (R – 25 %, A<sup>d</sup> – 25,6 %), низинного осокового (R – 25 %; A<sup>d</sup> – 7,4 %), низинного древесного (R – 40 %, A<sup>d</sup> – 9,5 %), а также верхового шейхцериевого (R – 15 %; A<sup>d</sup> – 5,1 %) и верхового фускум-торфа (R – 5 %; A<sup>d</sup> – 2,4 %). Гуминовые кислоты были выделены по методике В. Н. Ефимова (1970) с использованием пирофосфата натрия.

Многokратная экстракция гуминовых веществ пирофосфатом натрия, а затем щелочью при нагревании, осуществляемая по схеме Ефимова-Васильковой, способствует максимальному переходу в раствор не только фульвокислот, но и других веществ торфа неспецифической природы. Это приводит к существенному увеличению выхода фульвокислот, а следовательно, и к снижению соотношения Сгк:Сфк. Метод Ефимова и Васильковой позволяет получить препара-

ты 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-, ЯМР13С и ЭПР-спектроскопии.

**Обсуждение результатов**

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

Таблица 1

**Групповой анализ торфов, % на сухую массу**

Вид торфа	R, %	Битумы	Водорастворимые вещества	ГК (Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	ГК (NaOH)	Гидролизуемые вещества	ФК	Негидролизуемый остаток
Низинный гипновый	25	1,9	3,6	16,6	0,9	17,8	45,5	13,7
Низинный осоковый	25	5,2	4,3	27,1	16,1	18,9	5,9	22,8
Низинный древесный	40	3,7	2,4	13,9	7,8	9,9	45,9	16,4
Верховой фускум	5	3,3	1,5	7,7	1,5	35,2	28,8	21,9
Верховой шейхцериевый	15	7,6	3,5	25,7	1,6	11,1	33,8	16,9

Примечание: ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты.

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 [10] и Т. А. Кухаренко [12] особенностью пиродифосфата 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 [10], достигается выделение до 60 – 70 % от количества гуминовых веществ, извлекаемых раствором гидроксида натрия

после кислотной обработки. Однако по методике В. Н. Ефимова и М. Г. Васильковой кислотный гидролиз перед извлечением ГК не проводится.

По элементному составу препараты ГК исследуемых торфов достаточно близки между собой (таблица 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 [14; 17; 3].

Таблица 2

**Элементный состав гуминовых кислот**

Образец	% на сухую массу					Атомные доли и их соотношение		
	C	H	N	S	O	H/C	O/C	N/C
Низинный гипновый	60,6	6,0	2,9	0,3	30,2	1,19	0,37	0,042
Низинный осоковый	61,38	4,8	3,2	0,2	30,5	0,94	0,37	0,045
Низинный древесный	57,1	5,0	2,6	0,2	35,1	1,05	0,46	0,038
Верховой фускум	55,2	4,4	2,7	1,0	36,7	0,96	0,49	0,041
Верховой шейхцериевый	60,6	4,9	2,2	0,3	32,0	0,97	0,36	0,032
Низинный осоковый*	55,6	5,9	2,6	...	...	1,20	...	...
Низинный ольховый*	60,3	4,5	3,0	...	36,4	0,90...	...	...
Фускум**	...	...	...	...	32,3	...	...	...

Примечание: \* – данные [5], \*\* – данные [8], ... – отсутствие данных.

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 фускум-торф, имеющий минимальную степень разложения. ГК верхового шейхцериевого торфа характеризуются самым низким содержанием азота (2,2 %). Интересно заметить, что общее содержание азота в шейхцериевом 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 торфов; отношение C:H у большинства препаратов близко к единице. Высоким значением H/C отличаются ГК низинного гипнового торфа, что может свидетельствовать о более развитой периферической (алифатической) части молекул ГК этого вида торфа [16]. На бо-

лее высокую обогащенность алифатическими фрагментами ГК гипсового торфа по сравнению с другими видами низинного торфа указывает Н. Н. Бамбалов [5].

На основании результатов элементного анализа была определена степень насыщенности ГК торфов и число ароматических колец в статистическом углеродном ядре [6]. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3

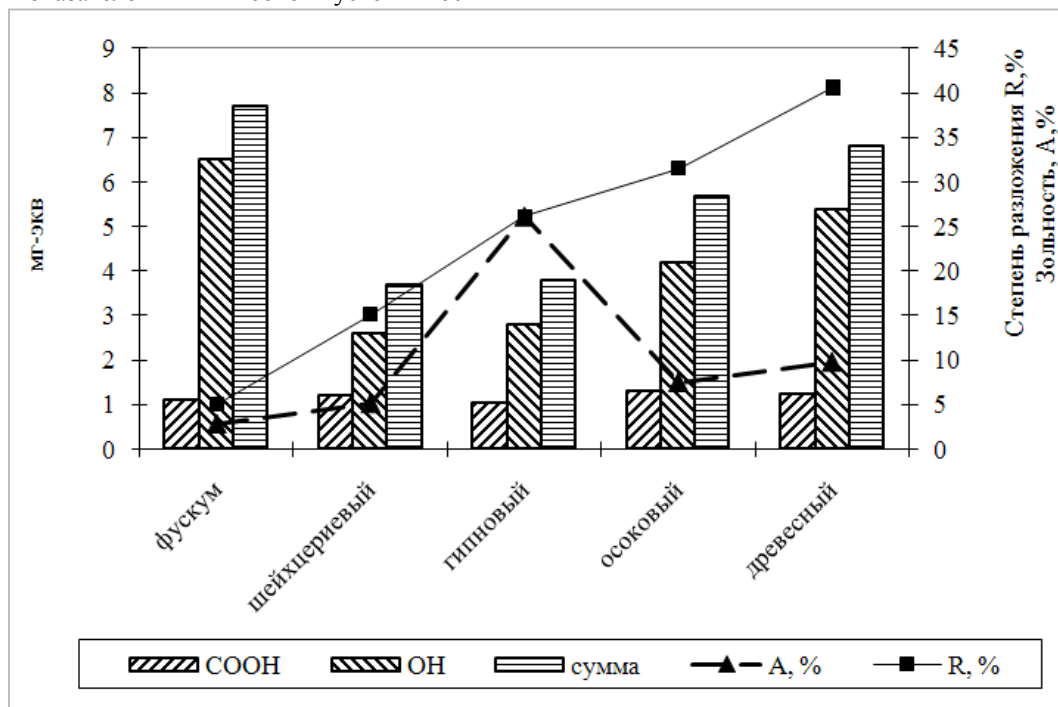
**Насыщенность (N) и число ароматических колец (B) в препаратах ГК**

	<i>Верховые торфа</i>		<i>Низинные торфа</i>		
	<i>фускум</i>	<i>шейхцериевый</i>	<i>гипсовый</i>	<i>осоковый</i>	<i>древесный</i>
N	4,18	4,12	3,37	4,26	3,81
B	1,14	1,09	0,6	1,21	0,86

Из таблицы видно, что ГК низинных гипсового и древесного торфов являются более насыщенными, чем ГК других образцов, и содержат меньше ароматических колец, особенно в случае ГК низинного гипсового торфа. ГК низинного осокового торфа имеют наибольший показатель ароматизации и самое высокое число ароматических колец. Высокая ароматичность характерна для ГК с более зрелой структурой и является показателем их высокой устойчивости к

микробиологической деструкции. Таким образом, можно предположить наибольшую биохимическую устойчивость ГК осокового торфа и наименьшую – ГК гипсового торфа.

Содержание кислых функциональных групп в исследуемых препаратах ГК составляет 3,75 – 7,62 мг-экв/г (рис. 1). Более 70 % приходится на фенольные гидроксилы.



**Рис. 1. Содержание функциональных групп в ГК разных торфов**

Содержание карбоксильных групп в ГК торфов колеблется в пределах от 1,00 до 1,43 мг-экв/г, а фенольных гидроксилы – 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. [5] было определено для ГК торфов Беларуси содержание карбоксильных групп в пределах 3,7 – 5,1 мг-экв/г, фенольных гидроксилы 1,9 – 3,0 мг-экв/г.

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 [16]. 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 см<sup>-1</sup>, 1550 см<sup>-1</sup>, 1570 см<sup>-1</sup> вместо одного пика или двух у низинных торфов, что объясняется высоким содержанием азота. Кроме того, нужно заметить, что полоса 1070 см<sup>-1</sup> (валентные колебания С-О 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 (D1070/D1270), 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 [18]. Гуминовые кислоты низинного осокового торфа характеризуются максимальным значением концентрации ПМЦ, верхового фускум-торфа – минимальным (таблица 4).

Таблица 4

**Концентрация ПМЦ гуминовых кислот торфов,  $\times 10^{17}$  спин /г**

<i>Низинные торфа</i>			<i>Верховые торфа</i>	
гипновый	осоковый	древесный	шейхцериевый	фускум
6,4	7,6	6,5	7,4	6,2

Среди низинных видов торфа наименьшую концентрацию ПМЦ имеют ГК гипнового торфа, затем – древесного. Аналогичные результаты для ГК низинных торфов Беларуси были получены Н. Н. Бамбаловым [4]. Однако в целом различия по видам торфов невелики и находятся в пределах, характерных для ГК торфов:  $10^{17}$ – $10^{18}$  спин/г [12].

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 (таблица 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 [1], исследуемые препараты ГК торфов имеют повышенную концентрацию ПМЦ, превышающую таковую для ГК основных почвенных типов в 2 – 7 раз. С. А. Алиев [1] возрастные концентрации ПМЦ объясняет более высокой конденсированностью ядер ГК и связывает его с ростом значений радиационного баланса и суммарной радиации в почвах разных типов. Другие исследователи [9; 11], ссылаясь на работы по изучению ЭПР в углях и торфах, объясняют высокие концентрации ПМЦ увеличением размеров системы с сопряженными связями или ростом системы конденсированных ароматических колец в молекуле ГК. Все исследователи сходятся во мнении, что повышенная концентрация ПМЦ, содержащих неспаренные электроны, обуславливает высокую реакционную способность гуминовых кислот. В связи с этим можно предположить повышенную биологиче-

скую активность ГК исследуемых торфов и, особенно, ГК торфов травяной группы обоих типов, где нами определена самая высокая концентрация ПМЦ, что было отмечено и Г. В. Наумовой и др. [15].

**Выводы**

1. Установлено, что ГК низинных торфов имеют меньшее, чем ГК верховых, содержание углеводных радикалов, а содержание ароматических фрагментов в их молекулах выше по сравнению с концентрацией алифатических фрагментов. Для молекул ГК верховых торфов характерно более разнообразный состав функциональных групп.

2. Гуминовые кислоты фускум-торфа характеризуются наибольшим содержанием кислорода при наименьшей концентрации неспаренных электронов, характерных для металлоорганических комплексов, семихиноидных радикалов и сопряженных алифатических систем. Особенностью ИК-спектров ГК из фускум-торфа является отсутствие полос поглощения C-H ароматических структур.

3. Гуминовые кислоты осокового торфа имеют наибольшую степень насыщенности и число ароматических колец в своей структуре, концентрацию ПМЦ неспаренных электронов и наименьшую долю алифатических (CH3, CH2) и особенно углеводных протонов (в группах =CH-COON, =CH-CH3, -CH=CH-, -CH=CH2), что определяет их реакционную способность.

4. Проведенные исследования подтверждают влияние химического состава торфообразователей на молекулярную структуру продуктов их гумификации. Выявлены некоторые отличия ГК торфов Западной Сибири (повышенное содержание фенольных гидроксидов и пониженное – карбоксильных групп) по сравнению с торфами европейской территории.

**Литература**

1. Алиев С. А. Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. Новосибирск: Наука, 1988. 145 с.  
 2. Бамбалов Н. Н. Минерализация 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.

3. Бамбалов Н. Н., Пунтус Ф. А. Молекулярная структура и агрономическая ценность гуминовых кислот сапропеля // *Агрохимия*. 1995. № 1. С. 65 – 76.
4. Бамбалов Н. Н., Хоружик А. В., Янковская Н. С. Закономерности и особенности гумификации в торфяных почвах // *Органическое вещество почв и методы его исследования*. Ленингр. с/х ин-т. Л., 1990. С. 29 – 33.
5. Бамбалов Н. Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения / Под ред. А. В. Тишковича. Минск: Наука и техника, 1984. 175 с.
6. Ван Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. М., 1960.
7. Дроздова Т. В. Спектрофотометрический метод определения количества ГК в торфах и торфяно-болотных почвах // *Почвоведение*. 1959. № 7. С. 81 – 84.
8. Ефимов В. Н., Василькова М. Г. К методам выделения гуминовых веществ из торфяных почв // *Почвоведение*. 1970. № 5. С. 121 – 131.
9. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Иностран. лит-ра, 1961. 296 с.
10. Комиссаров И. Д., Виленский И. И., Федченко О. И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород // *Гуминовые препараты: научные труды*. Тюмень, 1971. Т. XIV. С. 10 – 33.
11. Кононова М. М. Формирование гумуса в почве и его разложение // *Успехи микробиологии*. 1976. Вып. 11. С. 134 – 151.
12. Кухаренко Т. А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // *Химия твердого топлива*. 1980. № 5. С. 87 – 94.
13. Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. Физика и химия торфа: учебное пособие для вузов. М.: Недра, 1989. 304 с.
14. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
15. Наумова Г. В., Райцина Г. Н., Кособокова Р. В., Лойко М. Н. Торф – сырье для производства регуляторов роста растений // *Торфяная промышленность*. 1987. № 12. С. 23 – 29.
16. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 331 с.
17. Плоткина Ю. М. Изменение гуминовых кислот низинных торфов при сельскохозяйственном освоении торфяных почв // *Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья*. Минск, 1974. С. 77 – 102 с.
18. Шишков В. Ф., Рандин О. И., Петухов А. П. Природа сигналов ЭПР в гуминовых кислотах // *Химия твердого топлива*. 1985. № 4. С. 38 – 40.

**Информация об авторах:**

**Инишева Лидия Ивановна** – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, член-корр. РАСХН, заведующая лабораторией агроэкологии Томского государственного педагогического университета, [inisheva@mail.ru](mailto:inisheva@mail.ru).

**Lidia I. Inisheva** – Doctor of Agricultural Science, Professor, Head of the Laboratory of Agroecology, Tomsk State Pedagogical University.

**Ласукова Татьяна Викторовна** – доктор биологических наук, профессор кафедры медико-биологических дисциплин Томского государственного педагогического университета, старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной кардиологии ГУ НИИ кардиологии СО РАМН, [tlasukova@mail.ru](mailto:tlasukova@mail.ru)

**Tatyana V. Lasukova** – Doctor of Biology, Professor at the Department of Biomedical Sciences, Tomsk State Pedagogical University.

**Ларина Галина Васильевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Горно-Алтайского государственного университета, [gal29977787@yandex.ru](mailto:gal29977787@yandex.ru).

**Galina V. Larina** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry, Gorno-Altai State University.

*Статья поступила в редколлегию 02.06.2014 г.*