

УДК 662.73.012

СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГУМИФИКАЦИИ

© 2010 г. А. В. Савельева *, Н. В. Юдина *, Л. И. Инишева **

*Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: anna@ipc.tsc.ru, natal@ipc.tsc.ru

**Томский государственный педагогический университет

E-mail: inisheva@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2010 г.

Спектральными методами установлены структурные особенности гуминоподобных веществ в растениях на стадии отмирания, гуминовых кислот в гумифицированных в течение 2 лет растениях-торфообразователях и нативных торфах на отрогах Васюганского болота. С увеличением степени гумификации возрастают полидисперсность и оптическая плотность гуминовых кислот, в их химическом составе увеличивается содержание ароматического и карбонилсодержащего углерода.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой природные полимеры, характеризующиеся статистически непрерывным набором различных структурных единиц, неоднородных по размерам конденсированных ядер, длине и составу соединительных звеньев. Их образование связано с разложением растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [1–5].

В литературе присутствует две точки зрения на процесс формирования гуминовых веществ – путем абиогенной конденсации [6] и деградации биополимеров [7, 8]. Первая гипотеза подтверждается синтезом ГК из фенолов и ангидридов ароматических кислот [9]. Концепция о деструкции биополимеров и формировании гуминовых веществ на любых этапах разложения лигнина, белков, полисахаридов и других источников наиболее популярна. Рядом авторов установлено, что синтез первичных устойчивых ГК происходит уже на стадии отмирания растений, которые затем конденсируются с продуктами деструкции лигнина. Образовавшиеся структуры ГК, претерпевая незначительные изменения, далее переходят в стадию торфонакопления.

Эксперименты по гумификации растений свидетельствуют об образовании уже в течение 50 дней органических соединений с развитыми системами ароматического полисопряжения, аналогичными ГК торфов [10]. Комплексный подход, заключающийся в изучении состава органического вещества (ОВ) торфов с использованием современных методов исследования, а также моделирования процессов преобразования ОВ, позволяет выявить особенности процессов гумификации в условиях торфогенеза олиготрофных болот.

Цель исследования – изучение особенностей состава ГК различного генезиса и степени преобразования.

В качестве объектов исследования были выбраны торфы, отобранные на отрогах Васюганского болота в пределах бассейна реки Ключ (Бакчарский район, Томская область). На ландшафтном профиле р. Ключ проводили наблюдения за окислительно-восстановительным и температурным режимами и рН среды.

Моделирование начальной стадии торфообразования проведено в залежи транзитной части профиля (сосново-кустарничково-сфагновый биогеоценоз с низкой сосной) с использованием наиболее типичных растений-торфообразователей – *Eriophorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa*, *Sphagnum fuscum* и *Sphagnum magellanicum*. Балансовые опыты по разложению торфообразователей осуществляли методом частично изолированных проб в капсулах из стеклоткани размером 15–15 см, которые помещали в деятельный слой на глубину 10–15 см на 2 года [11, 12].

Гуминовые вещества выделяли из остатка торфа после удаления водорастворимых и легкогидролизующихся компонентов, обрабатывая его 0.1 н. NaOH при температуре 80°C из расчета 150 мл раствора на 1 г навески. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4%-ной HCl [13].

Количественная характеристика фрагментного состава ГК дана на основании ЯМР ¹³C-спектроскопии. Регистрацию спектров ГК в 0.5 н. NaOH осуществляли на ЯМР-спектрометре “AVACE 300” фирмы “Bruker” (Германия) с использованием фурье-преобразования. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Определение относительного содержания

Таблица 1. Общая характеристика торфов в залежи транзитной части ландшафтного профиля

Глубина залегания, см	Вид торфа	Степень разложения	Зольность	рН солевой
		мас. %		
0–50	Фускум, В	0–5	2.7	3.5
50–75	Фускум, В	0–5	2.0	3.5
75–100	Магелланикум, В	0–5	2.1	4.0
100–150	Магелланикум, В	10	2.3	4.2
150–200	Сосново-пушицевый, В	50–55	6.0	6.0
200–250	Осоковый, Н	50–55	4.3	6.0
250–300	Травяной, Н	40–45	24.5	6.0

Примечание. В – верховой, Н – низинный торфы.

Таблица 2. Фракционно-групповой состав ОВ торфообразователей, гумифицированных растений и торфов

Образец	Содержание, % мас.				
	липиды	ВР	ЛГ	ГК	ТГ
Торфообразователи					
<i>Carex caespitosa</i>	4.1	19.6	40.2	8.7	21.4
<i>Eriph. Latifolium</i>	3.5	25.7	43.0	5.3	16.5
Гумифицированные растения, 2 года					
<i>Carex caespitosa</i>	4.1	17.2	39.0	18.5	18.8
<i>Eriph. Latifolium</i>	2.6	17.9	41.1	20.2	13.1
<i>Sph. Magellanicum</i>	3.5	14.2	37.4	10.2	31.6
<i>Sph. Fuscum</i>	3.8	16.3	35.1	10.1	31.3
Торф					
Осоковый	0.2	0.3	16.3	25.2	17.2
Травяной	0.2	0.1	38.6	21.2	16.0
Сосново-пушицевый	0.7	0.3	23.6	37.1	13.8
Фускум	2.6	0.9	30.6	25.1	15.2
Магелланикум	0.6	0.4	32.6	19.8	14.3

Примечание. ВР – водорастворимые; ЛГ – легкогидролизующие; ТГ – трудногидролизующие; ГК – гуминовые кислоты.

магнитных ядер, принадлежащих к той или иной группе атомов, осуществляли интегрированием полученных спектров.

С помощью гель-хроматографического разделения на сефадексе G-75 с использованием 0.1 н. NaOH в качестве растворителя и элюирующего раствора было получено молекулярно-массовое распределение ГК [14]. Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре “SPEKOL-21” при длине волны 465 нм.

Общая характеристика торфяной залежи транзитной части ландшафтного профиля приведена в табл. 1.

Степень разложения возрастает с глубиной залегания при переходе от моховых к древесным

видам торфов от 5 до 55%. Содержание золы в верховых сфагновых торфах низкое и составляет 2.0–2.7%. Низинные торфы характеризуются нормальной зольностью, достигающей 4.3%. И только в подстилающих грунтах минерализация резко возрастает.

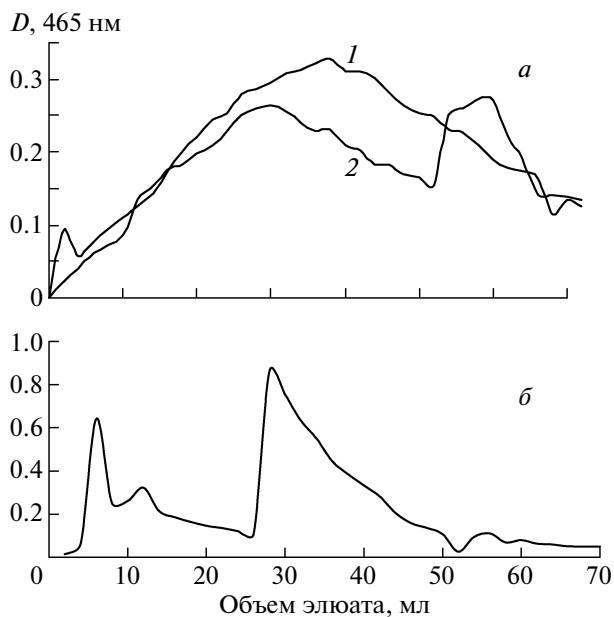
Природные условия в течение 2 лет были благоприятными для проведения процесса гумификации растений в торфяной залежи. Первый год характеризовался по гидротермическому коэффициенту как достаточно увлажненный. Уровень болотных вод (УБВ) изменялся в пределах 17–20 см. По погодным условиям второй год можно охарактеризовать как умеренно влажный по гидротермическому коэффициенту – 1.3.

Уровень болотных вод не превышал 34–36 см. Следовательно, за рассматриваемый период в деятельном слое активизировались процессы гумификации. Окислительно-восстановительный потенциал торфяной залежи в деятельном слое за период исследования изменялся от 400 до 700 мВ, рН среды составлял 3.6–4.3.

В табл. 2 приведены результаты исследования группового состава исходных и гумифицированных растений в сравнении с аналогичными торфами. Проведенные исследования показали, что уже на стадии их отмирания в образцах *Eriphorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa* обнаружены гуминоподобные вещества, растворимые в щелочи. В сфагновых мхах эти вещества отсутствуют. В процессе гумификации растений в течение 2 лет почти в 10 раз в них снизилось содержание липидов и водорастворимых компонентов, что связано, возможно, с разрушением пигментов и неустойчивых белково-углеводных комплексов. Существенные изменения претерпевают легкогидролизуемые вещества, их количество резко уменьшается. Содержание трудногидролизуемых веществ после гумификации растений незначительно снижается.

Следует отметить образование через 2 года щелочерастворимой фракции в гумифицированных образцах *Sphagnum fuscum* и *Sphagnum magellanicum* и увеличение ее количества в 2–4 раза в *Eriphorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa* по сравнению с исходными растениями. Полученные результаты подтверждают гипотезу [15], согласно которой процесс гумификации в отдельных видах растений начинается не в торфогенном слое, а в торфообразователях на стадии их отмирания и при благоприятных условиях протекает быстро.

Для оценки стадии гумификации растений проведено сравнение их химического состава и структурных характеристик. По результатам гель-хроматографии (см. рисунок) отмечены изменения степени полидисперсности и молекулярной массы ГК в процессе гумификации. Макромолекулы гуминоподобных веществ из *Eriphorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa* характеризуются широким набором молекулярных масс с одним максимумом, смвинутым в низкомолекулярную область (рис. а, кривая 1). Распределение ГК из гумифицированных растений аналогично предыдущему с той лишь разницей, что на кривой появляются два пика, отвечающие узким фракциям в разных молекулярных областях. ГК торфов являются полидисперсными соединениями, молекулярно-массовое распределение имеет два четко выраженных максимума в двух областях (рис. а, кривая 2). Для ГК торфов травяного типа характерно преобладание низкомолекулярной фракции (рис. б). Соотношение низко- и высокомолекулярной фракций составляет примерно 3:1. В области низкомолекулярной



Гель хроматограммы: а) 1 – гуминоподобные вещества из *Carex caespitosa*; 2 – ГК из гумифицированной в течение 2 лет *Carex caespitosa*; б) ГК из осокового торфа.

фракции на шлейфе проявляется несколько незначительных пиков, свидетельствующих о повышении дисперсности.

В табл. 3 представлен расчет структурных параметров ГК торфов и гумифицированных в природных условиях растений по данным спектров ЯМР¹³C. Алифатическая часть спектра ГК гумифицированных растений и торфов содержит хорошо разрешенные сигналы с максимумом при 29–30 м.д., что характерно для линейных полиметиленовых цепей. Однако, слабые сигналы концевых СН₃-групп (химический сдвиг (ХС) 13,9 м.д.) в спектрах свидетельствуют о том, что алифатические фрагменты являются мостиковыми структурами между ароматическими кольцами [16, 17]. При переходе от гумифицированной *Eriphorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa* к соответствующим торфам в составе ГК доля алифатического углерода повышается. Для макромолекул ГК гумифицированных мхов и сфагновых торфов характерны близкие значения доли алифатического углерода.

В диапазоне ХС 160–120 м.д. проявляются интенсивные сигналы ароматических атомов углерода и атомов, связанных с кислородом. Так, отмечено более высокое количество ароматических фрагментов в ГК травянистых растений, чем в ГК сфагновых мхов. В последних преобладают алкильные фрагменты. Для макромолекул ГК торфов разных типов отмечено преобладание количества фрагментов С_{ар}-О над количеством С_{алк}-О. В слабопреобразованных ГК из гумифицирован-

Таблица 3. Фрагментный состав ГК гумифицированных растений и торфов по данным ЯМР ^{13}C

Образец ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах (относит. интенсивности, % отн.)									
	C=O, COO-	C _{неорг}	C _{ар} O	C _{ар} C,H	C _{алк} O	C _{α,β-O-4}	CH ₃ O	C _{алк}	F _a *	K _{гф} **
Гумифицированные растения										
<i>Carex caespitosa</i>	0.9	—	4.6	25.8	13.4	17.2	19.6	18.4	30	1.25
<i>Eriph. Latifolium</i>	4.5	0.7	4.3	20.5	9.1	14.8	18.1	27.6	25	1.05
<i>Sph. Magellanicum</i>	7.0	0.8	4.6	11.0	8.4	20.8	13.5	34.6	16	1.19
<i>Sph. Fuscum</i>	6.5	1.4	2.6	16.3	9.1	16.1	13.7	33.3	19	0.96
Торф										
Фускум (0–50 см)	9.3	1.6	4.9	27.5	3.9	13.8	6.1	33.6	34	0.61
Магелланикум (100–150 см)	9.2	0.9	4.2	35.4	2.8	12.2	6.2	30.4	40	0.52
Сосново-пушицевый (150–200 см)	9.2	0.9	6.3	30.4	3.2	10.5	8.1	31.6	36	0.60
Осоковый (200–250 см)	8.9	0.9	4.9	41.0	1.9	4.7	5.2	32.5	46	0.35
Травяной (250–300 см)	10.3	1.2	6.1	40.5	1.5	5.2	6.2	28.8	47	0.42

* Степень ароматичности.

** Коэффициент гидрофильности.

ных растений доля C_{алк}—O выше, чем в ГК торфов, а окисленных ароматических структур C_{ар}—O, наоборот, ниже. Сигналы лигнинной составляющей отчетливо проявляются во всех спектрах. Отличительной особенностью ГК гумифицированных растений по сравнению с ГК торфов является значительное (до 20% — в ГК осоки) количество атомов углерода в C_{α,β-O-4}-связях (ХС 93–80 м.д.), метоксильных группах (ХС 58–54 м.д.). В молекулах ГК растений доля метоксильных групп в 2–2.5 раза выше, чем в молекулах ГК соответствующих торфов.

Последние характеризуются большей степенью окисленности ароматических фрагментов и более высоким относительным содержанием карбоксильных групп (ХС 160–185 м.д.). Содержание карбоксильных, карбонильных и хиноидных групп (ХС 160–220 м.д.) в ГК гумифицированных *Eriphorum latifolium Hoppe*, *Carex caespitosa* осоки и пушицы значительно ниже, чем в ГК соответствующих торфов. Особенно низкое их количество отмечено в ГК из осоки. Разница между количеством углерода в карбонилсодержащих группах в ГК генетического ряда *Sph. fuscum* и *Sph. magellanicum* существенна.

В составе амфифильных макромолекул ГК присутствуют гидрофильные полярные и гидрофобные группы и фрагменты. Их соотношение обуславливает растворимость веществ, пространственную организацию и разнообразие функциональных свойств [18]. По результатам анализа фрагментного состава рассчитаны K_{гф} величины

соотношений содержания гидрофильных к гидрофобным компонентам в макромолекулах ГК (табл. 3). Содержание гидрофильных фрагментов в ГК мохового и древесно-травяного видов торфов снижается в 2 раза, а в ГК более преобразованных травяных видов торфов — в 3 раза по сравнению с ГК соответствующих гумифицированных растений.

Таким образом, в результате двухлетних модельных экспериментов установлено, что количество биомассы травянистых растений минерализуется на 20–35 мас. % и *Sph. fuscum* и *Sph. magellanicum* — на 3–13 мас. %. При аэробном разложении торфообразователей в деятельном слое существенно меняются компонентный и химический составы органических веществ.

Моделирование процесса гумификации в условиях торфяной залежи позволило установить, что в системе торфообразователи — гумифицированные растения — торф наблюдается постепенное увеличение полидисперсности, оптической плотности, значений средних молекулярных масс ГК. С увеличением степени гумификации в составе ГК увеличивается содержание ароматических полисопряженных систем и карбоксильных групп и уменьшается количество углеводных фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Наука, 1990. 325 с.

2. *Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И. и др.* Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 303 с.
3. *Комиссаров И.Д.* // Почвы национальное достояние России: Матер. 4 Съезда Докучаевского общества почвоведов. Новосибирск: Наука—Центр, 2004. С. 308.
4. *Шинкарев А.А., Гневашов С.Г.* // Почвоведение. 2001. № 9. С. 1074.
5. *Zech W., Haumaier L., Kogel-Knabner I.* // Sci. Total Environ. 1989. V. 81/82. P. 179.
6. *Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.* // Soil components. V. 1. Organic components. N.-Y., Heidelberg—Berlin: Springer Verlag, 1975. P. 1.
7. *Hedges J.I., Blanchette R.A., Weliky K., Devol A.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. 52. P. 2717.
8. *Hedges J.I.* // Humic substances and their role in the environment Chichester e a. 1988. P. 45.
9. *Adhikari M., Chaudhari A.K. Ray.* // J. Indian asids. 1996. 73. № 6. P. 275.
10. *Бамбалов Н.Н., Марыганова В.В., Прохоров С.Г. и др.* // Докл. АН Беларуси. 1998. № 6. С. 95.
11. *Лукошко Е.С., Бамбалов Н.Н., Хоружик А.В. и др.* // ХТТ 1989. № 2. С. 9.
12. *Марыганова В.В., Стригуцкий В.П., Беленькая Т.Я. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. Хім. навук. 1998. № 3. С. 119.
13. *Лиштван И.И., Король Н.Т.* Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 320 с.
14. *Swift R.S., Posner A.M.* // J. Soil. Sci. 1971. V. 22. P. 237.
15. *Раковский В.Е., Пигулевская Л.В.* М.: Недра, 1978. 231 с.
16. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 407 с.
17. *Калабин Г.А., Чеченина Т.Е., Парамонова Т.Г. и др.* // ХТТ. 1997. № 2. С. 19.
18. *Савельева А.В., Юдина Н.В.* // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 17.