

УДК 631.417

Г. В. Ларина, М. И. Кайзер, Т. В. Вышникова

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАНАК (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

Установлен состав структурных фрагментов гуминовых кислот, выделенных из торфа торфяного месторождения Баланака. В структуре гуминовых кислот (ГК) преобладают алкильные фрагменты, понижено содержание кислородсодержащих функциональных групп и фенольных фрагментов. Выявленные особенности структуры ГК связаны с замедленными процессами торфогенеза в Северо-Восточном Алтае. Показано, что с увеличением степени разложения торфа в ГК увеличивается степень ароматичности, уменьшается содержание углеводных и алкильных фрагментов.

Ключевые слова: торф, Горный Алтай, Сибирь, органические вещества (ОВ) торфа, гуминовые кислоты (ГК), элементный состав.

ВВЕДЕНИЕ

На территории Республики Алтай выявлены торфяные месторождения с мощностью торфа от 3 до 7 м (Северо-Восточный Алтай). Установлено, что ботанический состав, степень разложения, региональные особенности торфогенеза оказывают определенное влияние на состав органического вещества торфов и структуру макромолекул гуминовых кислот [1, 2]. Специфические вещества торфа Горного Алтая остаются в настоящее время неисследованными. Целью работы является изучение состава органического вещества и структуры ГК торфов на примере месторождения Баланака (координаты пункта наблюдения: 52° 18' 040" с. ш., 87° 15' 714" в. д.).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являются торфа по всей глубине торфяной залежи торфяного месторождения Баланака (Турочакский район, Республика Алтай). Степень разложения определена по ГОСТ 28245.2-89, зольность по ГОСТ 11306-83, групповой состав органического вещества – по методу Инсторфа [3]. Согласно указанному методу выделение битумов осуществляли экстракцией навески торфа бензолом при нагревании; легкогидролизуемые и водорастворимые вещества извлекали из торфяного остатка в процессе гидролиза в 4 % водном растворе HCl при нагревании на водяной бане. Выделение гуминовых и фульвовых кислот из торфяного остатка осуществляли 0,1 М раствором NaOH с последующим осаждением гуминовых кислот раствором HCl при pH 1–2. В результате гидролиза лигниноцеллюлозного остатка в 5 % растворе H₂SO₄ при нагревании на водяной бане производили выделение углеводного комплекса, относимого к трудногидролизуемым веществам.

Элементный состав гуминовых кислот изучен методом определения содержания массовой доли углерода и водорода в органических соединениях, основанным на сухом сжигании пробы в токе ки-

слорода при температуре 1000 °С и определении содержания данных элементов гравиметрически по количеству выделившихся углекислого газа и воды (Стандарт предприятия СТП СЖШИ 1215-2003. Институт химии нефти СО РАН) [4]. Азот определен методом, основанным на окислительной деструкции органического вещества в статическом режиме в слое термически устойчивого окислителя окиси никеля, указанное обеспечивает количественное превращение азота в элементный (Стандарт предприятия СТП СЖШИ 1213-2003) [5]. Количественная характеристика фрагментного состава ГК дана на основании ЯМР ¹³C спектроскопии [6]. Регистрацию спектров осуществляли на ЯМР-спектрометре DRX-500 фирмы Bruker (Германия) с использованием Фурье-преобразования с накоплением. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Для растворения препаратов при снятии ЯМР ¹³C-спектров использовали 0,1 М раствор дейтерированной щелочи NaOD. Систематическая погрешность количественного ЯМР-анализа является незначимой согласно многочисленным литературным данным анализа органических веществ [6]. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горный Алтай расположен на восточной периферии Западно-Сибирской равнины. Мощная система Алтайских гор оказывает сильное влияние на структуру и развитие крупномасштабных, а также локальных атмосферных возмущений. Достаточно влажным районом является Северо-Восточный Алтай с количеством осадков от 800 до 1000 мм. Рельеф Северо-Восточного Алтая представлен пологоволнистыми, слаборасчлененными пенепленизированными водоразделами, которые разделены широкими речными долинами [7]. Все указанное в совокупности определило оптимальные условия для торфообразования в Северо-Восточном Алтае, где сосредоточены основные торфяные месторождения республики.

Исследуемый торф относится к низинному типу и характеризуется зольностью 23–19,6 % для верхних слоев и 53,6 % для придонного слоя. Степень разложения торфа изменяется с глубиной от 15 до 55 %. Послойный ботанический состав торфа по стратиграфии залежи приведен в табл. 1.

Химическая природа и молекулярная структура гуминовых кислот горных торфов связана с особенностями горного региона, которые обусловлены ботаническим составом растений-торфообразователей и степенью разложения. Степень разложения исследуемых торфов определяется избыточным увлажнением Северо-Восточного Алтая и температурным режимом [7].

Содержание битумов в исследуемом торфе пониженное – 0,6–2,7 % (табл. 2): в аналогичных по ботаническому составу и зольности торфах Томской области содержание битумов составляет 2,5–3,5 % [8]. Для горного торфа характерно повышенное содержание водорастворимых веществ (ВРВ) и легкогидролизующих веществ (ЛГВ): 21–32 %, указанные вещества характеризуются как наименее биохими-

чески устойчивые компоненты торфов. Содержание ЛГВ в торфах Беларуси и европейской части России составляет всего 4,60–4,95 %. Количество фракции трудногидролизующих веществ (ТГВ), одним из компонентов которого является целлюлоза, понижается вниз по профилю и при степени разложения 40–45 % достигает 2 %. Указанное типично для торфов Томского региона, где выход данной фракции представлен величинами 2,6–10,4 % [9].

Количество ГК в исследуемом торфе достигает 50 % (осоковый и древесный торф при степени разложения R, составляющей 40–45 %), что несколько выше по сравнению с торфами других регионов [8, 9]. Содержание негидролизующего остатка (НГО) составляет 5–9 % (табл. 2) и снижается вниз по профилю, что сопоставимо с фракцией НГО западносибирских торфов: 5,6–7,9 % [10, 11].

С глубиной залегания в торфяной залежи снижается содержание битумов до 0,6 %, наблюдается увеличение количества ГК и снижение содержания ФК. С увеличением степени разложения проявляется тенденция снижения НГО – табл. 2.

Таблица 1

Характеристика торфа месторождения Баланак (Горный Алтай)

Вид торфа (глубина залегания, см)	Ботанический состав, %	Степень разложения R, %	Зольность A, % мас.
Травяной (0–25)	Вахта – 50, хвощ – 20, осока волосистоплодная – 10, осоки неопределенные – 20, гипны – +	15	23,0
Травяной (25–50)	Хвощ – 45, вахта – 35, осока волосистоплодная – 5, осоки неопределенные – 15	10 (15)	22,4
Хвощовый (50–75)	Хвощ – 60, вахта – 20, осока ситничковая – 10, осока волосистоплодная – 5, осока дернистая – 5, кустарнички – +, минеральное загрязнение +	10	19,6
Древесно-травяной (125–150)	Осока дернистая – 30, древесина березы – 25, вахта – 15, хвощ – 15, осока сближенная – 10, осока волосистоплодная – 5, сабельник – +, минеральное загрязнение – +	25 (30)	39,4
Травяной (175–200)	Осока дернистая – 40, хвощ – 20, вахта – 15, осока сближенная – 10, древесина березы – 10, папоротник – 5, минеральное загрязнение – +	40 (45)	40,8
Осоковый (225–275)	Осока дернистая – 60, хвощ – 15, вахта – 10, древесина березы – 10, осока сближенная – 5, минеральное загрязнение – +	40–45	43,4
Древесный (275–300)	Древесина березы – 55, осока дернистая – 20, вахта – 10, хвощ – 10, осоки неопределенные – 5, минеральное загрязнение – +	40	44,6
Осоковый (450–475)	Осока дернистая – 55, вахта – 10, хвощ – 15, осока ольская – 10, древесина березы – 5, минеральная фракция – 5	55	53,6

Таблица 2

Групповой состав органического вещества торфяного месторождения Баланак (Горный Алтай)

Вид и тип торфа	Глубина залегания, см	R, %	A, %	% от органического вещества					
				Б	ЛГВ, ВРВ	ГК	ФК	ТГВ	НГО
Травяной	0–25	15	23,0	2,7	23,3	30,0	25,0	7,0	9,0
Хвощовый	50–75	10	19,6	1,5	29,0	40,0	15,0	7,0	7,0
Древесно-травяной	125–150	25–30	39,4	1,1	40,0	38,0	13,0	5,6	5,0
Травяной	175–200	40–45	40,8	1,1	32,0	43,0	10,0	6,50	6,0
Осоковый	225–250	40	44,8	1,0	28,0	37,0	12,0	8,0	14,0
Осоковый	250–275	45	41,9	0,9	29,0	45,0	12,0	5,0	8,0
Древесный	275–300	40	44,6	0,8	33,0	50,0	9,0	2,0	6,0
Осоковый	450–475	55	53,6	0,6	21,0	40,0	23,0	5,0	10,0

Примечание. R – степень разложения; A – зольность; Б – битумы; ЛГВ – легкогидролизующие вещества; ВРВ – водорастворимые вещества; ГК – гуминовые кислоты; ФК – фульвовые кислоты; ТГВ – трудногидролизующие вещества; НГО – негидролизующий остаток.

Придонный слой характеризуется повышенным количеством фульвовых кислот (ФК) (23,0 %), ТГВ (5 %) и НГО (10 %) относительно предшествующего торфяного слоя. Указанный придонный слой торфяной залежи характеризуется значительной зольностью – 53,6 % и минеральным загрязнением (табл. 1). Формирование подобного торфяного слоя, кальматированного тонкодисперсными органоминеральными частицами, определяет его пониженную водопроницаемость относительно разделяемых этим слоем торфяной залежи (на глубине менее 450 см) и минерального субстрата (на глубине более 475 см. Согласно [12] указанный разделяемый слой ограничивает водообмен в болотном биогеоценозе и служит геохимическим барьером на пути поступления в торфяную залежь различных элементов с грунтовыми водами. Логично предположить, что в нашем случае с минеральными примесями в придонном слое образуются прочно сорбированные соединения ФК, ТГВ и НГО.

Согласно литературным данным [13], элементный состав ГК колеблется в определенных пределах: С – 52–62 %; Н – 2,8–5,8 %; О – 31–39 %; N – 1,7–5 %. Для ГК исследуемого торфа выявлено повышенное содержание кислорода, водорода – на уровне верхних предельных значений, углерод и азот входят в установленные среднестатистические интервалы по торфам (табл. 3). Важным показателем характеристики элементного состава ГК является отношение Н/С, которое для ГК в целом по профилю торфяной залежи изменяется незначительно, в пределах 1,11–1,22 при среднем значении –1,17. В ГК травяного торфа с R = 40–45 % соотношение Н/С снижается до 1,14. Превышение больше 1 свидетельствует о развитой алифатической части молекулы и незначительной доле структур с ароматическими ядрами [13].

Можно предположить, что в условиях избыточного переувлажнения в торфяной залежи развиваются преимущественно восстановительные процессы, что понижает биологическую активность микроорганизмов, и, кроме того, процесс полимеризации направлен на формирование алифатических структур. Согласно литературным источникам причины колебаний элементного состава ГК закономерны и обусловлены изменением степени окисленности и условиями обводненности с учетом особенностей зонального и локального характера [14, 15].

Результаты ЯМР спектроскопии ¹³С гуминовых кислот исследуемого торфа показали преобладание в структуре кислот алкильных цепочек (C_{alk}; 48-5 м. д.) и полисахаридных фрагментов (C_{НС-О}, C_{СО}; 108-48 м. д.), пониженное содержание карбонильных, карбоксильных (C_{С=О,СОО}; 220-165 м. д.) и фенольных групп (165-145 м. д.) при невысокой степени ароматичности – табл. 3. Алкильные фрагменты (C_{alkyl}) в структуре ГК торфов преобладают над ароматическими фрагментами (C_{Ar}) независимо от глубины залегания и степени разложения торфа, которая составляет 10–40 %. В гуминовых кислотах с увеличением степени разложения торфов содержание атомов углерода в алкильных фрагментах снижается при параллельном возрастании атомов углерода в ароматических фрагментах – табл. 3.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные о составе органического вещества торфов и гуминовых кислот торфяного месторождения Баланака. Структура гуминовых кислот торфа характеризуется наличием развитой алифатической части макромолекулы и низкой степенью ароматизации. Указанное подтверждается элементным анализом (отношение Н/С),

Таблица 3

Элементный состав гуминовых кислот торфа месторождения Баланака, Горный Алтай (количество, отн. %). Содержание атомов углерода в структурных фрагментах гуминовых кислот торфов по данным ЯМР ¹³С-спектроскопии (относительные интенсивности, % отн.)

Вид торфа (глубина, см)	Элементный состав на беззольную навеску, % масс.				Атомное отношение			C _{Ar} * ЯМР	C _{alkyl} ** ЯМР
	С	Н	N	О	Н/С	О/С	N/С		
Травяной (0–25)	48,11	4,96	2,81	43,28	1,22	0,68	0,05	–	–
Хвощовый (50–75)	57,19	5,33	2,73	35,31	1,11	0,46	0,04	24,73	68,92
Древесно-травяной (125–150)	58,12	5,70	2,70	35,05	1,22	0,46	0,05	–	–
Травяной (175–200)	58,63	5,61	3,22	34,94	1,14	0,45	0,05	33,81	58,51
Древесный (275–300)	–	–	–	–	–	–	–	34,44	57,88

Примечание. C_{Ar}* – содержание углерода в ароматических фрагментах; C_{alkyl}** – содержание углерода в алкильных фрагментах; «–» – не определяли.

методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (соотношение интегральных интенсивностей сигналов).

Выявленные особенности элементного и фрагментного состава ГК исследуемых торфов имеют непосредственную взаимосвязь с ботаническим

составом растений-торфообразователей, а также со степенью разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: Гос. задание № 4.3706.2011.

Список литературы

1. Архипов В. С., Маслов С. Г. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири // Химия растительного сырья. 1998. № 4. С. 9–16.
2. Воробьев П. К. Исследование водообмена торфяной залежи с нижележащим водоносным горизонтом // Тр. ГГИ, 1981. Вып. 281. С. 25–45.
3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Наука, 1990. 325 с.
4. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 315 с.
5. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 320 с.
6. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарв Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 407 с.
7. Модина Т. Д., Сухова М. Г. Климат и агроклиматические ресурсы Алтая. Н.: Универсальное книжное издательство, 2007. 180 с.
8. Шинкеева Н. А., Маслов С. Г. Характеристика группового состава органического вещества торфов месторождений Томской области // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. конф., 2009 / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. Кн. 1. С. 163–165.
9. Инишева Л. И., Дементьева Т. В., Головацкая Е. А., Порохина Е. В. Научно-исследовательский полигон «Васюганье»: Программа научной экскурсии. Томск, 2007. 225 с.
10. Инишева Л. И., Архипов В. С., Маслов С. Г., Михантьева Л. С. Торфяные ресурсы Томской области. Новосибирск: Наука, 1999. 85 с.
11. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Гуминовые препараты // Научные труды Тюменского СХА, 1971. Т. 14. 266 с.
12. Сартаков М. П. Влияние ботанического состава и степени разложения торфов Среднего Приобья на особенности структуры макромолекул гуминовых кислот // Аграр. Вестн. Урала. 2011. № 2 (81). С. 13–14.
13. Лиштван И. И., Король Н. Т. Основные свойства торфов и методы их определения. Минск, 1975. 320 с.
14. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 221 с.
15. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир, 1986. 584 с.

Ларина Г. В., доцент, кандидат химических наук.

Горно-Алтайский государственный университет.

Ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, Россия, 649000.

E-mail: gal29977787@yandex.ru

Кайзер М. И., доцент, кандидат биологических наук.

Горно-Алтайский государственный университет.

Ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, Россия, 649000.

E-mail: knh@gasu.ru

Вышникова Т. В., старший лаборант.

Горно-Алтайский государственный университет.

Ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, Россия, 649000.

E-mail: knh@gasu.ru

Материал поступил в редакцию 14.05.2013.

G. V. Larina, M. I. Kaizer, T. V. Vyshnikova

THE COMPOSITION OF ORGANIC SUBSTANCES AND HUMIC ACIDS IN THE PEAT BOG OF BALANAK (GORNÝ ALTAI)

The paper is devoted to the identification of the composition of structural fragments of humic acids (HA) extracted from the peat in the peat bog of Balanak. The alkyl elements predominate in the composition of HA, and the amount of oxygen-containing functional groups and phenolic fragments is reduced. The identified characteristics of the composition of HA are connected with the slow processes of peat formation in the North-Eastern Altai. It is shown that with the increase of the degree of the peat decomposition in humic acids the degree of aromaticity increases, and the amount of carbohydrate and alkyl fragments decreases.

Key words: *peat, Gorný Altai, Siberia, organic substance of peat, humic acids (HA), element composition.*

Larina G. V.

Gorno-Altai State University.

Lenkina Str., 1, Gorno-Altai City, Altai Republic, Russia, 649000.

E-mail: gal29977787@yandex.ru

Kaizer M. I.

Gorno-Altai State University.

Lenkina Str., 1, Gorno-Altai City, Altai Republic, Russia, 649000.

E-mail: knh@gasu.ru

Vyshnikova T. V.

Gorno-Altai State University.

Lenkina Str., 1, Gorno-Altai City, Altai Republic, Russia, 649000.

E-mail: knh@gasu.ru