

На правах рукописи

САВЕЛЬЕВА Анна Викторовна

**ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ  
ОЛИГОТРОФНЫХ ЛАНДШАФТОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ  
ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГУМИФИКАЦИИ**

0.3.00.27 – почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата биологических наук

**Томск - 2003**

Работа выполнена в Институте химии нефти СО РАН

Научные руководители: доктор сельскохозяйственных наук, профессор,  
член корреспондент РАСХН Л.И. Инишева.  
кандидат технических наук, старший научный  
сотрудник Н.В.Юдина.

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор  
Валентина Владимировна Чупрова  
доктор биологических наук, профессор  
Мария Ивановна Дергачева.

Ведущая организация: Тюменская государственная сельскохозяйственная академия

Защита состоится 2003 г. в час. на заседании  
диссертационного совета Д.212.267.09 в Томском государственном университете по адресу:  
634050, Томск, пр. Ленина, 36, Главный корпус, ауд. 119, (fax 3822-529853).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного  
университета.

Автореферат разослан « » 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор биологических наук

С.П. Кулижский

**Актуальность исследований.** Торфяные почвы как звено биологического круговорота играют ключевую роль в сохранении и функционировании любой наземной экосистемы. Болотообразовательный процесс в пределах Западно-Сибирской равнины захватил столь обширные территории, что был отнесен к мировым природным феноменам. Логика изучения особенностей болотных экосистем приводит к выводу о необходимости исследования состава и свойств торфов, слагающих торфяную почву и непосредственно гуминовых кислот (ГК), как наиболее биохимически устойчивых компонентов, содержание которых в торфе достигает 50% мас. К настоящему времени многими авторами (Стадников, 1932, Пигулевская, Раковский, 1957, 1978, Кононова, 1963, Фляйг, 1964, Комиссаров, 1971 – 1974, Кухаренко, 1979, 1980, Александрова, 1980, Бамбалов, 1984, Ефимов, 1986, Лиштван, 1989, Орлов, 1990, Шинкарев, Гневашов, 2001, Лодыгин, Безносиков, 2001, Чуков, 2001) установлены общие принципы строения макромолекул ГК почв, торфов и других каустобиолитов (это наличие ароматических «ядер», боковых цепей и функциональных групп). Вместе с тем в результате исследований выявлены принципиальные различия в составе, свойствах и строении макромолекул ГК торфов, что объясняется нерегулярным строением и гетерополидисперсным характером ГК. Специфичность болотной среды и разнообразие растений-торфообразователей обуславливают формирование структуры и свойств ГК как в процессе начальной гумификации, так и при торфообразовании на протяжении тысячелетий. Однако в настоящее время эти вопросы остаются малоизученными.

Комплексный подход, заключающийся в изучении фракционно-группового состава органического вещества (ОВ) торфяных почв, состава и свойств ГК с использованием современных методов исследования, а также моделирование процессов гумификации ОВ, позволяют получить ценную информацию о структурных и функциональных параметрах ГК различной степени преобразованности.

**Цель данной работы:** выявление особенностей состава и свойств гуминовых кислот торфов олиготрофных ландшафтов и их изменение в процессе торфообразования.

**Задачи исследования:**

- установить особенности состава и свойств ГК торфов олиготрофных ландшафтов южно-таежной подзоны Западной Сибири;
- дать характеристику молекулярных параметров ГК торфов олиготрофных ландшафтов;
- выявить особенности молекулярного строения ГК на разных стадиях гумификации растительных остатков в процессе торфообразования.

**Научная новизна:**

- Выявлены особенности состава и свойств ГК торфов олиготрофных ландшафтов южно-таежной подзоны Западной Сибири. Гуминовые кислоты торфов олиготрофных ландшафтов характеризуются высокой оптической плотностью. Характер молекулярно-массового распределения ГК торфов определяется ботаническим составом. Гуминовые кислоты торфов

характеризуются высоким содержанием лигнинных и углеводных составляющих при высокой степени конденсированности ароматических фрагментов. С увеличением глубины залегания в ГК торфов возрастает содержание карбоксильных групп и степень ароматичности.

– Установлено, что процесс гумификации начинается в травянистых растениях–торфообразователях на стадии отмирания. Моделирование процесса гумификации позволило установить, что в ГК системы торфообразователи–гумифицированные растения–торф наблюдается увеличение полидисперсности, оптической плотности, снижение средних молекулярных масс. Показан аналогичный набор функциональных групп и фрагментов в макромолекулах ГК гумифицированных растений и торфов. Отличительной особенностью ГК гумифицированных растений является повышенное содержание гидроксильных групп, алкильных заместителей и углеводных фрагментов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Состав, свойства и молекулярное строение ГК торфов олиготрофных ландшафтов различной степени преобразования.
2. Гуминовые кислоты, образующиеся в системе: торфообразователи – торф в начальной стадии процесса гумификации имеют молекулярную структуру, аналогичную ГК торфов.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

- Результаты исследований вносят вклад в решение теоретических вопросов образования гуминовых кислот в процессе торфообразования.
- Настоящие исследования могут быть использованы при решении прикладных задач, связанных с использованием торфа в сельском хозяйстве, в частности, полученные данные об окислительно-восстановительных свойствах ГК позволяют прогнозировать их биологическую активность и рекомендовать их использование в качестве биологически активных веществ.

**Апробация работы:** Материалы диссертации докладывались на Международной конференции «Физико-химические и экологические проблемы наукоемких технологий», Тверь 1999; на Сибирском совещании по климато-экологическому мониторингу, Томск 2001; на V Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова, Томск, 2000; на Международном симпозиуме «Физика и химия торфа в решении проблем экологии» Минск 2002, на научном совещании: «Теория нефтидогенеза и органическая геохимия на рубеже веков» Новосибирск 2002. на II Международной конференции «Гуминовые вещества в биосфере» Москва 2003, на Международной научно-практической конференции «Высокие технологии добычи, глубокой переработки и использования озерно-болотных отложений» Томск 2003, на второй научной школе «Болото и биосфера» Томск, 2003.

**Публикации.** Опубликовано 13 научных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 28 рисунков.

**1. Современные представления о составе и свойствах гуминовых кислот торфов.**

В первом разделе на основании литературных данных (Орлов, 1965 - 1996; Александрова 1970, 1980, Комиссаров 1967-1981, Раковский, Пигулевская, 1978-1988, Бамбалов, 1978 - 1984, 1998; Лиштван 1980 - 1989, Алиев 1971, Дергачева, 1984, 1988, Чуков 1992, 2001, Fleig, 1964 -1988, Schnitzer, 1978, Senesi, 190, 1992, 1996 и других) изложено современное представление о составе, строении и свойствах ГК почв различного генезиса, в том числе и торфяных. Описано влияние ботанического состава торфов на состав и свойства ГК. Показано, что наиболее существенные изменения физических и химических свойств торфообразователи претерпевают в деятельном горизонте (Иванов, 1975), нижняя граница которого имеет сезонные колебания. Вместе с тем дальнейший процесс трансформации органического вещества в торфяных почвах определяет образование термодинамически устойчивых компонентов – гуминовых кислот, характеризуя, таким образом, стадию торфогенеза. Изучение состава и свойств ГК торфов олиготрофных ландшафтов на разных стадиях торфогенеза представляет в настоящее время особый интерес, в связи с их большой ролью в биосфере. Открытым остается вопрос о молекулярном составе и свойствах ГК на начальной стадии гумификации в процессе торфонакопления.

## **2. Природные условия**

Район исследований расположен в южно-таежной подзоне Западной Сибири в пределах междуречья Бакчар-Икса и занимает восточную окраину Васюганского плато. Территория представляет собой всхолмленную заболоченную равнину с абсолютными отметками 90-130 м, подстилаемая карбонатными породами. Выделяются два типа рельефа: эрозионно-аккумулятивный (пойма и третья надпойменная терраса р. Бакчар) и эрозионный (древняя озерно-аллювиальная среднечетвертичная равнина и ее склон).

Согласно климатическому районированию Томской области (Мезенцев, Карнацевич, 1969; Коженкова, Рутковская, 1966) территория исследования относится к району с недостаточной теплообеспеченностью и избытком влаги. Климат – резко континентальный.

Растительность территории, в основном, представлена болотами, лесами и по ботанико-географическому районированию Л.В. Шумиловой (1962) относится к Западно-Сибирской макрорегии, Нарымской провинции и входит в таежную зону темнохвойных лесов.

Особенность географии почв района исследований проявляется в резкой контрастности почвенного покрова приречных дренированных участков и заболоченных плоских междуречий. Болотные почвы южно-таежной подзоны Западной Сибири, в которую входит исследуемый район, характеризуются рядом особенностей. Они проявляются в карбонатности почвообразующих пород, наличии признаков глееватости в нижней части профиля, сохранности реликтовых почв в виде вторых гумусовых горизонтов (Уфимцева, 1970). Основная часть исследуемой территории занята дерново-глеевыми почвами разной степени увлажнения и болотными почвами (Гаджиев, 1982).

По болотному районированию О.Л. Лисс (2001) исследуемая территория расположена в Бакчарском болотном округе южно-таежных олиготрофных грядово-мочажинных сосново-кустарничково-сфагновых болот в сочетании с эвтрофными и мезотрофными сосново-елово-кедрово-березово-осоково-гипновыми (или сфагновыми) и осоково-гипновыми (или сфагновыми) болотами. Господствующее положение на территории исследования занимают олиготрофные фитоценозы.

### **3. Объекты и методы исследований**

В качестве объектов исследования нами были использованы гуминовые кислоты, выделенные из торфов олиготрофных ландшафтов отрогов Васюганского болота (пункты 2, 3, 5; рис.1), расположенные на заболоченной водосборной площади р. Ключ.

Пункт 2 (п.2) располагается на окрайке олиготрофного болота. Торфяной профиль высокого рьяма глубиной 1м имеет смешанное лесотопяное строение. В ее формировании принимают участие два вида торфа. В основании лежит слой, мощностью 75 см, сильно разложившегося древесно-пушицевого торфа переходного типа. Далее – сосново-пушицевый торф верхового типа. Согласно классификации почв России (2000), исследованные почвы относятся к торфяно-глеевым олиготрофным.

Строение торфяного профиля низкого рьяма (п.3) характеризует наиболее широко распространенную фацию исследуемого торфяного массива. В этом пункте отмечена самая большая глубина торфа – 3 м, залежь имеет топяной вид строения. В основании торфяного профиля лежит слой мощностью 50 см травяного низинного торфа высокой степени разложения (50%). Над ним слой гипново-осокового низинного торфа, мощностью 50 см; верхние слои представлены следующими видами: – слабой степени разложения фускум, магелланикум, общая мощность которых достигает 1,5 м, за ними следует сосново-пушицевый торф, мощностью 0,5 м. Согласно классификации – торфяные олиготрофные типичные.

Пункт 5 (п.5) – периферийная часть открытой осоково-сфагновой топи. Основание профиля сложено травяным и папоротниковым низинными торфами со степенью разложения 50%. Процесс смены растительных группировок при переходе болота из фазы грунтового питания в фазу атмосферного питания привел к образованию двух видов торфа переходного типа: осоково-сфагновый и осоковый. Верхний слой представлен метровым слоем сфагново-мочажинного торфа. Почвы являются торфяными олиготрофными типичными.

Таким образом, стратиграфия торфяных профилей отчетливо отражает историю развития болотного массива, которая начиналась с господства эвтрофных травяных фитоценозов. Следует отметить существенное преобладание эвтрофной и мезотрофной стадий. Переход в олиготрофную фазу сопровождался формированием сосново-кустарничково-сфагновых сообществ.

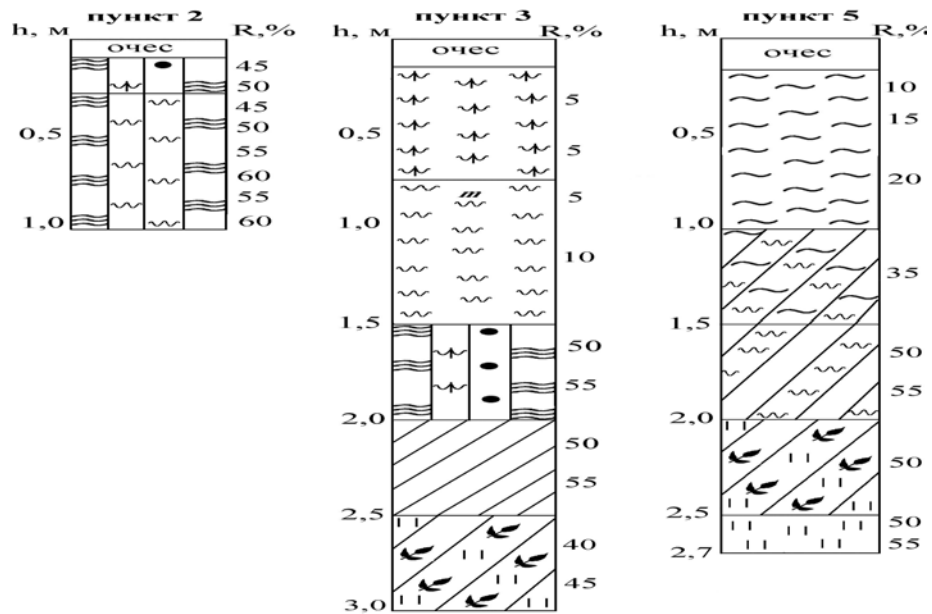
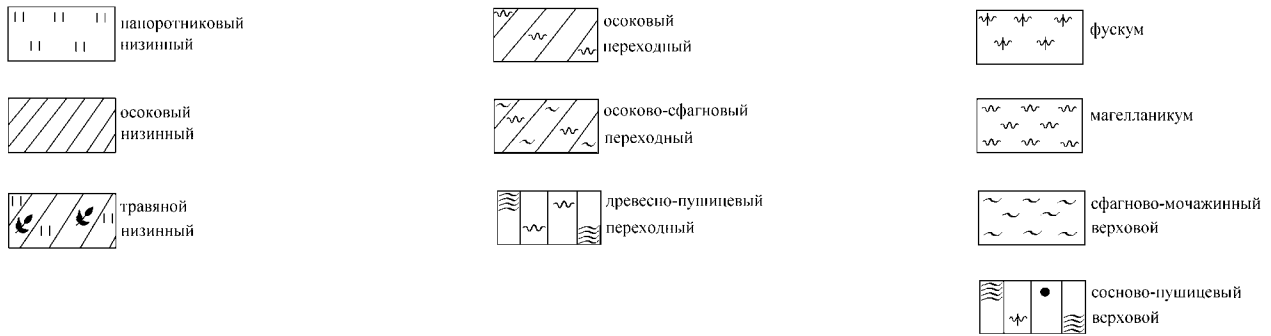


Рисунок 1. Строение торфяного профиля олиготрофных ландшафтов. Пункт 2-высокий рям, пункт 3- низкий рям, пункт 5- осоково-сфагновая топь; Условные обозначения:



h, м – глубина, м ; R, % - степень разложения.

Нами исследовались торфа из каждого пункта трансект-катены на глубину торфяного профиля.

Для изучения общих свойств торфов использовали стандартные методики определения степени разложения, кислотности. Исследование образцов на содержание углерода, водорода, выполнялось на СНН- анализаторе «Carlo Erba Strumentazione» модель 1106 (производство Италия). Количество золы определяли по ГОСТ 11306-83. Содержание металлов в гуминовых кислотах определяли рентгенофлуоресцентным методом.

Групповой состав торфов исследовали по методу Инсторфа. Выделение гуминовых кислот (ГК) проводили по следующей схеме: из воздушно сухих образцов последовательно удаляли водорастворимые компоненты – горячей водой ( $t=95^{\circ}\text{C}$ ), липиды - экстракцией хлороформом (1:3). Гуминовые вещества извлекали 0,1 М раствором гидроксида натрия, ГК осаждали обработкой 4% раствором HCl и промывали до pH 6,5-7, высушивали в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

Качественная и количественная характеристика ГК торфов дана на основании ИК – спектроскопии. ИК-спектры ГК записывали на ИК-фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker (производство Германия) в таблетках с

KBr в соотношении 1:300 соответственно, в интервале значений частоты от 500 см<sup>-1</sup> до 4000 см<sup>-1</sup>.

Молекулярно-массовое распределение ГК торфов было получено с помощью гель-хроматографического разделения на сефадексе G-75 с использованием 0,1н NaOH в качестве растворителя и элюирующего агента. Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СРЕКОЛ-21 при длине волны 465нм.

Наличие неспаренных электронов в системе полисопряжения и гетероатомов обуславливает парамагнетизм ГК. Измерение содержания парамагнитных центров проводили на приборе EPR СРЕКТРОМЕТР SE/X-2544 марки RADIPAN (Польша). В качестве эталона использовали Mg<sup>+2</sup> в MgO при атмосферном давлении и комнатной температуре. Эталон не изменяет своих параметров с течением времени и имеет стабильное значение количества ПМЦ.

С целью получения информации о содержании структурных фрагментов в ГК торфов был использован метод ЯМР<sup>13</sup>C – спектроскопии. Регистрацию спектров осуществляли на радиоспектрометре фирмы Bruker (Германия) с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Исследуемые образцы растворяли в 0,5-н дейтерированной щелочи, концентрация препарата составляла 3,7-6,1%. Кроме регистрации спектров ЯМР осуществляли запись интеграла, что позволило определить относительное содержание магнитных ядер углерода, принадлежащих к той или иной группе атомов.

Исследование поведения ГК в процессе электровосстановления кислорода проводили высокочувствительным вольтамперметрическим способом на полярографе при следующих условиях: скорость развертки потенциала 20 мВ/с, диапазон потенциалов 0–2,0 В, режим постоянно токовой или дифференциальной импульсной вольтамперметрии.

С целью изучения процесса трансформации растений торфообразователей был проведен полевой модельный опыт.

Моделирование начальной стадии торфообразования предусматривало изучение процессов гумификации основных растений-торфообразователей – пушицы, осоки, фускума и магелланикума, отобранных в разный период вегетации (июне и сентябре).

Балансовые опыты по разложению торфообразователей проводили методом частично изолированных проб в капсулах из стеклоткани, размером 15-15см, которые помещали в деятельный слой торфяной залежи пункта 3 на глубину 10-15 см в июне и сентябре на 2 года (лукошко, Бамбалов, 1989).

Исследование состава и свойств растений – торфообразователей, гумифицированных растений и выделенных ГК проводили по выше описанной схеме, используемой при анализе торфов.

#### **4. Состав, свойства и строение гуминовых кислот торфов олиготрофных ландшафтов.**

Как выше было рассмотрено, на исследованных ландшафтах отрогов Васюганского болота отчетливо отражается история развития болотного



массива, которая начиналась с господства эвтрофных травяных фитоценозов. В настоящее время большая часть торфяного профиля перешла в олиготрофную стадию развития, мощность верхового торфа на самом высоком ландшафте достигает 120 см. Условия образования торфов в олиготрофных ландшафтах оказывают влияние на химический состав торфов, а их эволюция в процессе торфообразования - на свойства и строение ГК. Характеризуя торфяные залежи олиготрофных ландшафтов, прежде всего, следует отметить, что исследованные верховые торфа можно отнести к малозольным (2,1 -6,0%). Переходные и низинные торфа являются нормальнозольными (9,8 %) и лишь в торфах, залегающих на подстилающих грунтах, зольность достигает 24,5%. Значения зольности согласуются с высокой степенью разложения (табл.1).

Таблица 1.

## Общая характеристика торфов олиготрофных ландшафтов

Глубина, см	Вид торфа	R, % мас.	Зольность, % мас.	pH солевой	Содержание ГК, % мас
<b>Осоково-сфагновая топь – пункт 5</b>					
0-50	Сфагново-мочажинный В	10-15	10,9	4,0	30,5
50-100	Сфагново-мочажинный В	20	6,0	4,5	33,0
100-150	Осоково-сфагновый П	35	4,7	5,5	28,0
150-200	Осоковый П	50-55	4,8	5,5	29,2
200-250	Травяной Н	50	5,8	5,5	46,6
250-270	Папоротниковый Н	50-55	24,5	5,5	45,9
<b>Низкий рям – пункт 3</b>					
0-50	Фускум В	0-5	2,7	3,5	25,1
50-75	Фускум В	0-5	2,0	3,5	25,2
75-100	Медиум В	0-5	2,1	4,0	19,8
100-150	Медиум В	10	2,3	4,2	19,0
150-200	Сосново-пушицевый В	50-55	6,0	6,0	37,1
200-250	Осоковый Н	50-55	4,3	6,0	25,2
250-300	Травяной Н	40-45	24,5	6,0	21,2
<b>Высокий рям – пункт 2</b>					
0-25	Сосново-пушицевый В	45-50	5,2	2,6	27,6
25-50	Древесно-пушицевый П	45-50	6,5	3,5	22,7
50-75	Древесно-пушицевый П	55-60	8,0	5,5	23,0
75-100	Древесно-пушицевый П	55-60	9,8	5,5	39,8

*Примечание: В - верховой тип торфа; П – переходный тип торфа; Н – низинный тип торфа; R – степень разложения, %; pH – водородный показатель кислотности.*

Исключение составляют сосново-пушицевые торфа низкого и высокого рямов, они характеризуются высокой степенью разложения. Следует отметить повышенные значения pH (до 6,0) верховых торфов олиготрофных ландшафтов. Как выше уже отмечалось, минеральное ложе болот исследуемой территории сложено карбонатными суглинками, что привело к формированию олиготрофных болот, обогащенных минеральными (в том числе и карбонатными) соединениями, этот факт наблюдали ранее и другие исследователи (Ильин, 1930, Сергеев, 1969, Бахнов, 1986). Отмеченная особенность не могла не оказать влияние на формирование состава

органического вещества торфов, что прослеживается в распределении ГК в торфах олиготрофных ландшафтов. Содержание ГК в верховых торфах низкой степени разложения составляет 19-33% мас. С повышением степени разложения в торфе увеличивается содержание ГК. Наибольшее количество ГК содержится в торфах осоково-сфагнутой топи (п.5). Сравнение с литературными источниками (Ефремова, 1990, Бамбалов 1984) позволяет констатировать повышенное содержание ГК в исследованных олиготрофных торфах, что указывает на мезотрофный тип залежи, вследствие болотной аккумуляции элементов из почвообразующих пород.

Проведенное исследование препаратов ГК торфов олиготрофных ландшафтов показало, что особенно выделяются ГК торфов высокого яра. Последний располагается на окрайке болота и служит геохимическим барьером мигрирующих водорастворимых компонентов. Высказанное предположение подтверждается высоким содержанием в ГК высокого яра соединений железа (до 1,25%).

Элементный состав ГК позволяет получить информацию об общих принципах построения макромолекул и отдельных их свойствах (табл.2). Существенное влияние на структуру ГК в процессе торфообразования оказывают включения различных торофобразователей.

Таблица 2.

## Элементный состав и атомное отношение в гуминовых кислотах торфов

Глубина, см	Вид торфа	Элементный состав, % мас. на беззольную навеску				Атомное отношение		
		С	Н	N	О	H/C	O/C	C/N
<b>Осоково-сфагновая топь – пункт 5</b>								
0-50	Сфагнуто-мочажинный В	58,2	5,7	2,3	33,7	1,18	0,43	30,2
50-100	Сфагнуто-мочажинный В	59,3	4,5	1,6	34,5	0,91	0,44	44,8
100-150	Осоково-сфагновый П	58,7	4,8	1,5	34,9	0,99	0,44	44,8
150-200	Осоковый П	57,9	4,7	1,8	35,0	0,98	0,45	37,3
200-250	Травяной Н	57,0	4,7	2,6	35,6	0,98	0,46	25,0
250-270	Папоротниковый Н	56,4	4,3	2,4	36,8	0,91	0,49	27,7
<b>Низкий яра – пункт 3</b>								
0-50	Фускум В	53,7	5,5	2,1	35,3	1,23	0,49	29,7
50-75	Фускум В	54,6	6,0	2,1	33,9	1,32	0,46	32,6
75-100	Медиум В	58,9	5,4	1,9	33,8	1,10	0,43	35,2
100-150	Медиум В	57,9	5,3	2,5	34,2	1,09	0,44	26,7
150-200	Сосново-пушицевый В	59,2	4,8	1,9	34,1	0,97	0,43	35,4
200-250	Осоковый Н	57,4	4,8	2,4	35,6	1,00	0,46	28,1
250-300	Травяной Н	57,8	5,4	1,7	35,9	1,12	0,46	40,3
<b>Высокий яра – пункт 2</b>								
0-25	Сосново-пушицевый В	58,7	5,0	1,3	34,9	1,02	0,44	54,3
25-50	Древесно-пушицевый П	55,6	5,6	2,9	35,8	1,21	0,48	22,0
50-75	Древесно-пушицевый П	56,3	5,8	2,7	35,2	1,24	0,47	24,6
75-100	Древесно-пушицевый П	57,8	4,7	2,4	34,9	0,97	0,45	28,4

Многообразие растительности, слагающие торфяной профиль, и приводит к различной степени полимеризации ГК. Так, деятельный горизонт осоково-сфагновой топи состоит из девяти видов сфагновых мхов и включает такие: осоки, хвощи и пушицу. В зависимости от их соотношения степень полимеризации будет разной.

Анализируя данные элементного состава, следует отметить высокое содержание углерода в исследованных ГК (55,6-59,3%), что свидетельствует о высокой конденсированности макромолекул ГК. Ранее такую особенность западно-сибирских торфов отмечали и другие авторы (Матухин с соавт. 2000). Содержание азота в элементном составе ГК определяется ботаническим составом торфов и расположением в трансект-катене. Наибольшее содержание азота в ГК проявляется на окрайке. В ГК сфагнуво-мочажинного торфа в слое 0–50 см осоково-сфагновой топи содержится 2,3% азота, на глубине 50–150 см его содержание снижается почти в 1,5 раза, что объясняется появлением в ботаническом составе включений до 5% сосны. Это же проявляется в ГК торфов высокого яра – снижение содержания азота в ГК при появлении в ботаническом составе пушицевого торфа остатков сосны (0-25см).

Вопрос о молекулярных массах ГК на сегодняшний день остается не решенным, что объясняется сложностью строения, переменным составом, ограниченной растворимостью, сильной окраской, полидисперсностью ГК. Использование гель-фильтрации позволило получить молекулярно-массовое распределение ГК торфов олиготрофных ландшафтов. Как было отмечено многими исследователями (Степаненко, Ребачук, 1972, 1979, Трубецкой, Трубецкая, Резникова, 1995-1999), для ГК более показательным и характерным свойством является характер молекулярно-массового распределения частиц, чем средние значения молекулярных масс или число фракций.

По характеру молекулярно-массового распределения все исследованные ГК торфов можно разделить на две группы (рис. 2).

К первой группе относятся ГК древесно-пушицевого (рис. 2а), осокового и травяного (рис. 2б) видов торфа. Для них характерно преобладание низкомолекулярной фракции. Соотношение низко- и высокомолекулярной фракций составляет примерно 3:1. В области низкомолекулярной фракции наблюдается проявление наибольшей дисперсности. Во вторую группу входят ГК фускум – торфа (рис. 2в) и сфагнуво-мочажинного (рис. 2г) видов торфов. Кривые молекулярно-массового распределения второй группы имеют два ярко выраженных максимума и оба в высокомолекулярной области. Доля высокомолекулярной фракции в этой группе составляет 80-85%. Низкомолекулярная фракция проявляется небольшим пиком на шлейфе. Эти результаты показывают, что ГК не являются стохастическим набором биополимеров, но содержат структуроподобные фракции в генетически сопряженных торфах.

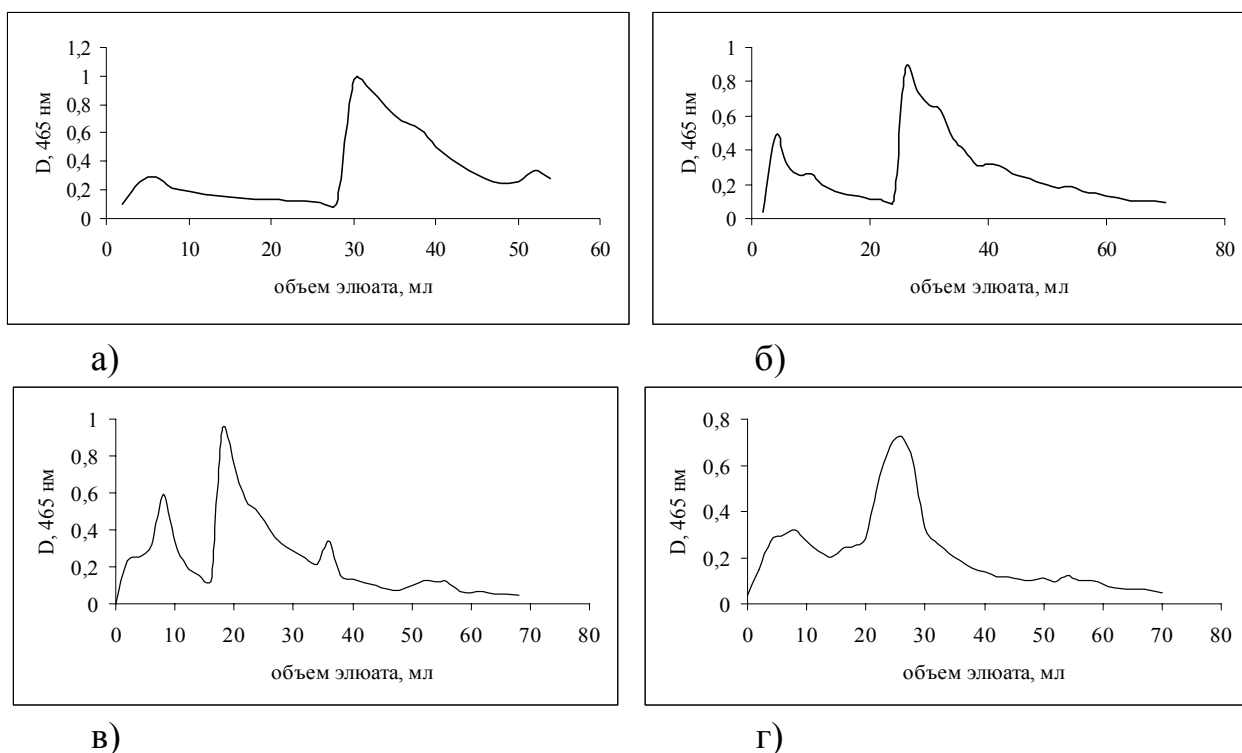


Рисунок 2. Молекулярно-массовое распределение гуматов натрия торфов олиготрофных ландшафтов: а) древесно-пушицевый, б) осоковый, в) фускум, г) сфагново-мочажинный.

Таким образом, характер молекулярно-массового распределения ГК объясняется различным составом торфообразователей. Исследования показали, что ГК торфов травяного и древесно-пушицевого - полидисперсны и высокомолекулярны в меньшей степени, чем ГК мохового и сфагново-мочажинного видов.

Функциональный состав ГК торфов торфяных залежей олиготрофных ландшафтов был изучен с помощью метода ИК-спектроскопии. Этот метод позволяет получить информацию не только о наборе важнейших атомных групп и типов связей, но и о конкретном расположении отдельных групп. Использование таблиц идентификации ИК-спектров (Орлов, Розанова, Матюхина, 1962, 1971) позволило интерпретировать функциональный состав ГК торфов олиготрофных ландшафтов.

В ИК-спектрах ГК наблюдаются характеристические полосы поглощения, свидетельствующие о многофункциональности их соединений. Нами были обнаружены интенсивные полосы поглощения при длинах волн 3500–3400 (гидроксилсодержащие соединения) 2920, 1470–1460, 730–720 (длинные метиленовые цепочки), 2870 (метиленовые концевые группы), 1780–1720 (карбонилсодержащие соединения), 1625-1610, 1510, 1380 (бензоидные структуры), 1270, 1150 (С-О-эфирные), 1070 (СО-углеводов)  $\text{см}^{-1}$ . Максимальная интенсивность полос поглощения отмечена для гидроксильных, карбонильных групп и ароматических фрагментов.

Количественная оценка содержания функциональных групп дана на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим

ароматическим полисопряженным системам и алифатическим заместителям при  $2920 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее информативные в данном случае являются соотношения в ГК гидрофобной и гидрофильной составляющих.

Расчет структурных параметров ГК, приведенный в табл. 3, показал однотипность и постоянство функционального состава независимо от вида торфа и условий залегания.

Одной из основных кислородсодержащих форм в ГК торфов являются гидроксильные, карбоксильные группы, С-О-связи при  $1270 \text{ см}^{-1}$  и СО-ОН-углеводов. Относительное их содержание зависит от степени преобразованности гуминовых веществ. Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных кислородсодержащих групп и алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало преобладание последних над алкильными ( $2920 \text{ см}^{-1}$ ) и С-О связями ( $1250 \text{ см}^{-1}$ ).

Относительное количество гидроксильных групп ( $D_{3400}/D_{1610}$ ) в ГК торфов не высокое. Значение указанных показателей для ГК большинства торфов колеблется в пределах 0,55-0,74 и СО-группы углеводов ( $D_{1070}/D_{1610}$ ) 0,49–0,74, соответственно. И только в условиях осоково-сфагновой топи (п.5) в исследуемых образцах отношение  $D_{1070}/D_{1610}$  выше 1. Очевидно, этот факт является результатом микробиологической деятельности, активно протекающей по всему профилю осоково-сфагновой топи, что обеспечивает повышенное содержание углеводных остатков в ГК. Кроме того, в условиях торфяной залежи под действием ферментов и микроорганизмов происходит дегидратация и циклизация с образованием ароматических соединений. Доля карбоксильных групп в ГК торфов, ( $D_{1720}/D_{1610}$ ) колеблется в пределах 0,98-1,16. Наблюдается изменение относительного содержания карбоксильных групп в ГК торфов; с увеличением глубины залегания и изменением ботанического состава их количество повышается, в частности, это отмечается в профиле осоково-сфагновой топи.

Из данных табл.3 следует, что в молекулах ГК торфов преобладают карбоксильные группы над алкильными заместителями, отношение  $D_{1720}/D_{2920}$  для всех образцов торфов больше 1. Близкие значения отношений  $D_{1720}/D_{2920}$  для всех образцов ГК характеризует их как структуры с подобной системой полисопряжения и системой Н-связей. В пользу этой точки зрения свидетельствуют также данные об одинаковых значениях относительного содержания алифатических связей по отношению к ароматическим ( $D_{2920}/D_{1610}$ ). Эта величина, надо полагать, определяется ботаническим составом торфов.

Полученные результаты показывают, что число кислородсодержащих групп всех типов выше числа алифатических С-Н-связей. Для ГК торфов по вертикальному профилю наблюдается уменьшение спектрального коэффициента  $D_{3400}/D_{2920}$ , очевидно, это связано с протеканием окислительных процессов в верхних слоях, находящиеся в зоне колебания грунтовых вод. В целом, для всех ГК торфов олиготрофных ландшафтов процесс дегидратации макромолекул, превалирует над процессом деалкилирования.

**Соотношение оптических плотностей полос поглощения при определенных длинах волн в гуминовых кислотах по данным ИК-спектроскопии**

Глубина, см	Вид торфа	ОН <sub>3400</sub> / С=C <sub>1610</sub>	С=О <sub>1720</sub> / С=C <sub>1610</sub>	С=О <sub>1270</sub> / С=C <sub>1610</sub>	Салк <sub>2920</sub> / С=C <sub>1610</sub>	СО <sub>1070</sub> / С=C <sub>1610</sub>	ОН <sub>3400</sub> / Салк <sub>2920</sub>	С=О <sub>1720</sub> / Салк <sub>2920</sub>	С=О <sub>1270</sub> / Салк <sub>2920</sub>	СО <sub>1070</sub> / С=C <sub>2920</sub>
<b>Осоково-сфагновая топь – пункт 5</b>										
0-50	Сфагново-мочажинный В	0,58	1,08	-	0,87	1,42	1,67	1,19	-	1,62
50-100	Сфагново-мочажинный В	0,57	0,98	1,00	0,67	1,02	1,54	1,44	1,48	1,00
100-150	Осоково-сфагновый П	0,79	0,98	1,02	0,67	0,67	1,52	1,45	1,52	1,00
150-200	Осоковый П	0,59	1,04	0,77	0,63	0,69	1,33	1,77	1,21	1,61
200-250	Травяной Н	0,59	1,11	1,04	0,63	0,68	1,43	1,76	1,65	1,17
250-270	Папоротниковый Н	0,60	1,11	1,06	0,68	0,74	1,48	1,78	1,66	1,21
<b>Низкий рям – пункт 3</b>										
0-50	Фускум В	0,66	1,14	0,87	0,82	0,72	1,62	1,42	1,08	0,87
50-75	Фускум В	0,57	1,11	0,89	0,89	0,49	1,44	1,24	1,00	0,54
75-100	Медиум В	0,61	1,16	0,96	0,90	0,58	1,48	1,28	1,07	0,64
100-150	Медиум В	0,56	1,09	1,00	0,78	0,66	1,32	1,40	1,27	0,83
150-200	Сосново-пушицевый В	0,54	1,00	0,95	0,70	0,48	1,47	1,42	1,35	0,68
200-250	Осоковый Н	0,57	1,11	0,96	0,72	0,46	1,54	1,56	1,25	0,83
250-300	Травяной Н	0,55	1,02	0,91	0,62	0,53	1,38	1,65	1,50	0,49
<b>Высокий рям – пункт 2</b>										
0-25	Сосново-пушицевый В	0,59	1,14	0,96	0,65	0,62	1,62	1,29	1,08	0,71
25-50	Древесно-пушицевый П	0,98	1,07	0,97	0,73	0,56	1,64	1,45	1,32	0,77
50-75	Древесно-пушицевый П	0,74	1,00	0,90	0,77	0,48	1,46	1,29	1,22	0,62
75-100	Древесно-пушицевый П	0,60	1,06	0,84	0,69	0,59	1,36	1,54	1,40	0,86

Присутствие в составе ГК свободных радикалов, обуславливающих парамагнитную активность, многие авторы считают неотъемлемым свойством, которое непосредственно связано со структурными особенностями. (Комиссаров, Логинов, 1968,1971, Кононова, 1968, Schnitzer, 1970, Алиев, Касимов,1971, Орлов, 1979,1990, Senesi,1981,1990,1992, Norden,1988, и др.). По мнению авторов (Schnitzer, Skinner, 1969), свободные радикалы ГК принимают непосредственное участие в процессе полимеризации, как структурные единицы.

Нашими исследованиями было показано, что для большинства образцов ГК торфов спектры идентичны, в них регистрируется 3 типа сигналов. Узкий симметричный сигнал вблизи g-фактора свободного электрона ( $\sim 2,00$ ) обусловлен ароматическими структурами полисопряжения. Наряду с узкими сигналами стабильных свободных радикалов обнаружено два широких сигнала со значением  $g \sim 2$  и  $g \sim 4$ . Эти широкие сигналы в полном спектре ГК отмечали многие исследователи (Бабанин и др, 1977, 1983, Чуков, Никонова, 1980, Чуков и др, 1983, Чуков, Цыпленков, 1983) и объясняли это присутствием катиона железа. Сигнал с  $g \sim 4,3$  отвечает ионным формам  $Fe^{3+}$ , связанный, скорее всего, с карбоксильными группами, значительная часть которых принадлежит ароматическим фрагментам. Широкий сигнал с  $g \sim 2,11$  принадлежит соединениям  $Fe^{3+}$  с ковалентным характером связанный с органическим веществом торфа и минеральными соединениям железа. Ширины сигнала  $g \sim 4$  составляет 70-100 Гс. Для  $Fe^{3+}$  ковалентной формы отмечено возрастание ширины сигнала до значений 500-550Гс.

Проведенное сравнение содержания парамагнитных центров (ПМЦ) в ГК торфов олиготрофных ландшафтов показало наличие существенных различий. В особенности это наблюдается для ГК высокого рьяма (табл 4). Как отмечалось выше, высокий рям (п.2) выступает в качестве геохимического барьера вещественных потоков, что непосредственно влияет и на высокое содержание ПМЦ в ГК торфов ( $0,53 \cdot 10^{18} - 0,65 \cdot 10^{18}$  сп/г). В ГК верховых торфов осоково-сфагновой топи и низкого рьяма содержание ПМЦ снижается, о чем свидетельствует низкая конденсированность ароматического ядра.

Следует отметить, что в исследованных ГК торфов присутствует железо в разных формах, как непарамагнитного, так и в 2 парамагнитных состояниях. Следовые концентрации последних могут выступать инициаторами окисления. В работах некоторых авторов (Комиссаров, 1974, Лу, Трук, 1983, Шкляев, Милошенко, 1997 и др) было показано влияния парамагнитных ионов металлов на интенсивность сигналов свободных радикалов. В качестве активных восстановителей могут выступать не только металлы, но и их катионы, находящиеся в низкой степени окисления.

С целью установления роли парамагнитного железа в структуре ГК была проведена деминерализация образцов ГК 4% раствором HCl (ГК-2). В ЭПР-спектрах деминерализованных образцов ГК торфов практически исчезает сигнал  $Fe^{3+}$  с  $g \sim 4$  и снижается до следовых количеств интенсивность сигнала в ковалентной форме. Количество свободных радикалов изменяется в ГК в зависимости от их структурных особенностей. В ГК-2 торфов высокого рьяма

количество ПМЦ снизилось в 2 раза. Для большинства образцов ГК-2 низкого рьяма и осоково-сфагнутой топи содержание свободных радикалов также уменьшилось в 1,3 – 2 раза. Однако отмечено повышение количества ПМЦ в ГК торфов (п.5.) в слое 200-250 см травяного вида, 250-270 см папоротникового вида торфа и (п.3) в слое 250-300 см травяного вида торфа. Особенность данных ГК заключается в том, что исследованные торфа расположены на подстилающих грунтах, что оказывает влияние на изменение структуры ГК.

Роль металлов переменной валентности в изменении сигнала ПМЦ заключается в снижении интенсивности сигналов свободных радикалов. Это можно объяснить фактом неполной реализации катионами своих валентностей, поскольку часть их действует как одновалентные катионы.

Таблица 4.

## Влияние деминерализации на структурные особенности ГК торфов

Глубина, см	Вид торфа	Содержание ПМЦ, $10^{18}$ сп/г		Отношение			
				$D_{1720}/D_{1610}$		$D_{1070}/D_{1610}$	
		ГК-1	ГК-2	ГК-1	ГК-2	ГК-1	ГК-2
<b>Осоково-сфагновая топь – пункт 5</b>							
<b>0-50</b>	Сфагнуто-мочажинный В	0,62	0,49	1,04	0,86	1,62	1,69
<b>50-100</b>	Сфагнуто-мочажинный В	0,27	0,29	0,97	0,87	1,00	1,15
<b>100-150</b>	Осоково-сфагновый П	0,38	0,29	0,98	0,85	1,00	1,09
<b>150-200</b>	Осоковый П	0,52	0,26	0,98	0,90	1,05	1,25
<b>200-250</b>	Травяной Н	0,55	0,98	1,04	0,84	1,51	1,61
<b>250-270</b>	Папоротниковый Н	0,42	1,00	1,11	1,00	1,17	1,28
<b>Низкий рям – пункт 3</b>							
<b>0-50</b>	Фускум В	0,35	0,32	1,14	0,95	0,87	0,95
<b>50-75</b>	Фускум В	0,36	0,33	1,11	1,01	0,54	0,83
<b>75-100</b>	Медиум В	0,35	0,39	1,16	1,02	0,64	0,79
<b>100-150</b>	Медиум В	0,45	0,40	1,09	0,97	0,83	0,97
<b>150-200</b>	Сосново-пушицевый В	0,49	0,30	1,00	0,95	0,68	1,06
<b>200-250</b>	Осоковый Н	0,66	0,54	1,00	0,87	0,61	0,75
<b>250-300</b>	Травяной Н	0,49	0,90	1,00	0,89	0,77	0,88
<b>Высокий рям - пункт 2</b>							
<b>0-25</b>	Сосново-пушицевый В	0,43	0,31	1,14	1,07	0,71	0,94
<b>25-50</b>	Древесно-пушицевый П	0,63	0,33	1,07	1,00	0,77	0,84
<b>50-75</b>	Древесно-пушицевый П	0,65	0,25	1,00	0,93	0,62	0,77
<b>75-100</b>	Древесно-пушицевый П	0,53	0,30	1,06	1,00	0,86	0,92

*Примечание: ГК-1 – полученные трехкратной обработкой торфа 0,1-н раствором NaOH, ГК-2 выделены трехкратной обработкой торфа 0,1-н раствором NaOH с последующей деминерализацией 4% HCl.*

При этом эффективность устранения водородных связей может быть выше “сшивающего” действия поливалентных катионов. Возрастание концентрации ПМЦ, как правило, происходит за счет сорбции непарамагнитных поливалентных ионов металлов, приводящих к образованию более жестких молекулярных структур, вследствие образования мостиковых связей-сшивок между полисопряженными фрагментами.

В работе В.М. Дударчик, С.Г. Прохорова (1997) установлена ассоциативная природа парамагнетизма ГК, обусловленная эффективностью



межмолекулярного взаимодействия ароматических систем полисопряжения. В связи с этим принципиальным является вопрос о роли водородных связей функциональных групп в формировании парамагнетизма, что, в первую очередь, определяется наличием карбоксильных групп в структуре ГК.

При обработке ГК соляной кислотой происходит кислотный гидролиз, способствующий разрыву гликозидных связей и образованию сахаридных остатков. Кроме того, в структуре ГК должно уменьшаться содержание карбоксильных групп. Из данных табл. 4. видно, что изменение сигнала ПМЦ при кислотном гидролизе может быть связано со структурными превращениями ГК торфов. Этот факт отмечается по данным ИК-спектроскопии для всех деминерализованных образцов ГК. Модификация структуры ГК при кислотном гидролизе связана со снижением количества карбоксильных, гидроксильных групп и увеличением углеводных фрагментов по отношению к ароматическим сопряженным системам.

#### **5. Исследование состава и свойств гуминовых кислот в системе: растения–торфообразователи–торф в процессе гумификации**

Исследование процесса гумификации при торфообразовании представляет собой самостоятельное направление в почвоведении. С решением этого вопроса связаны генезис и свойства торфяных почв, а также их рациональное использование. Исследованиями ряда авторов (Стадников, 1930,1932, Курбатов, 1929,1938, Раковский, 1959, 1970, Бамбалов, 1989 и др.) было показано, что разные торфообразователи формируют разные по составу и свойствам торфа, слагающие торфяной профиль. Большая часть органического вещества торфообразователей в процессе торфообразования переходит в торф и концентрируется непосредственно в гуминовых кислотах. Для того, чтобы ответить на вопрос, какие вещества участвуют в образовании ГК, дать им характеристику и описать кинетику процесса, необходимо изучить состав и свойства ГК торфообразователей и выявить изменения на начальной стадии гумификации. С целью изучения трансформации органического вещества растений-торфообразователей, отобранных в разные периоды вегетации, нами были проведены опыты.

Балансовые опыты по разложению основных растений-торфообразователей (пушица, осока, фускум и магелланикум), отобранных в июне и сентябре, проводили методом частично изолированных проб в капсулах из стеклоткани, размером 15-15см, которые помещали в деятельный слой торфяной залежи пункта 3 в июне и сентябре на глубину 10-15 см на 2 года. Первый год закладки по гидротермическому коэффициенту (ГТК-1,0) характеризовался как достаточно увлажненный, уровень болотных вод (УБВ) изменялся в пределах 17-20см. Во второй год УБВ не снижался ниже 36см, по погодным условиям его можно охарактеризовать как умеренно влажный (ГТК-1,3). Окислительно-восстановительный потенциал торфяной залежи на глубине закладки образцов изменялся в пределах  $E_h = 500-700$  мВ, рН среды составляло 3,6-4,3. После двух лет капсулы с торфообразователями, подвергшиеся частичному процессу гумификации, извлекли из торфяной залежи.

В процессе гумификации торфообразователи теряют часть своей биомассы за счет распада до конечных продуктов минерализации (табл. 5).

Таблица 5.

Потери массы растений-торфообразователей в процессе трансформации.

Образцы	Убыль по массе, % мас.	Статистические отклонения
<b>Июнь</b>		
Осока	29,3	2,08
Пушица	31,6	5,11
Магелланикум	-2,8	3,23
Фускум	13,2	2,17
<b>Сентябрь</b>		
Осока	35,0	10,28
Пушица	21,4	3,20
Магелланикум	-7,7	1,19
Фускум	11,6	5,43

Размеры потерь зависят от экологических условий и ботанического состава торфов. В процессе первичной гумификации происходят глубокие качественные изменения состава торфообразователей, в том числе и в образованных гуминовых кислотах, что можно проследить по изменению фракционно-группового состава ОВ исходных торфообразователей, гумифицированных растений в сравнении с аналогичными торфами п.3 (табл.6).

Таблица 6.

Фракционно-групповой состав ОВ торфообразователей, гумифицированных растений в разные периоды вегетации в сравнении с торфами.

Образцы	Содержание, % мас.					
	Липиды	ВР	ЛГ	ГК	ТГ	Л
<b>Торфообразователи</b>						
Осока	4,1	19,6	28,5	8,7	19,4	3,0
Пушица	3,5	25,7	36,9	5,3	14,5	3,0
<b>Гумифицированные растения</b>						
<b>Июнь</b>						
Осока гум.	4,9	15,2	33,1	19,1	15,5	3,0
Пушица гум.	2,9	14,1	21,2	31,1	15,5	4,9
Магел. гум.	5,0	16,7	31,1	10,2	22,7	2,5
Фускум гум.	4,1	20,4	27,7	9,6	23,4	2,9
<b>Сентябрь</b>						
Осока гум.	3,2	14,2	25,0	17,4	18,8	2,4
Пушица гум.	2,4	17,9	20,5	19,2	12,1	5,1
Магел. гум.	2,1	14,2	27,7	9,4	31,6	3,1
Фускум гум.	2,5	16,3	26,7	9,2	31,3	3,4
<b>Торф</b>						
Осоковый	0,2	0,3	16,3	25,2	17,2	40,8
Травяной	0,2	0,1	38,6	21,2	16,0	23,9
Сосново-пушицевый	0,7	0,3	23,6	37,1	13,8	24,5
Фускум	2,6	0,9	30,6	25,1	15,2	25,6

<b>Медиум</b>	0,6	0,4	32,6	19,8	14,3	32,3
---------------	-----	-----	------	------	------	------

*Примечание: ВР-водрастворимые компоненты; ЛГ- легкогидролизующие компоненты; ТГ- трудногидролизующие компоненты; Л – лигнин.*

Из таблицы видно, что ГК присутствуют лишь в травянистых растениях. Эти результаты подтверждают гипотезу, что процесс гумификации начинается не в деятельном слое, а в торфообразователях (Раковский, Пигулевская, 1972). Разный период закладки позволяет оценить влияние длительности вегетации на состав ГК на начальной стадии гумификации.

Количество легкогидролизующих компонентов в гумифицированных растениях к сентябрю уменьшается, в большей степени это характерно для июньских осоки, пушицы и сентябрьских мхов, при этом происходит увеличение содержания трудногидролизующих веществ. В таком же порядке повышается содержание ГК. Максимальное количество ГК содержится в осоке и пушице июньской закладки. В процессе гумификации в растениях незначительно снижается содержание трудногидролизующих веществ. Изменения в фракционно-групповом составе ОВ гумифицированных растений свидетельствуют, что в образовании ГК активно участвуют ВР и ЛГ, но также возможно и липиды.

Общая характеристика ГК по данным элементного состава (табл. 7), свидетельствует о различии в молекулярном составе гумифицированных растений разной длительности вегетации.

Таблица 7.

**Элементный состав ГК гумифицированных растений**

Объекты	Элементный состав, % мас. на беззольную навеску				Атомное отношение		
	С	Н	N	О	Н/С	О/С	С/N
<b>Июнь</b>							
<b>Осока</b>	55,4	5,6	2,2	36,6	1,21	0,49	29,3
<b>Пушица</b>	53,4	5,3	3,1	38,2	1,19	0,53	20,4
<b>Магелланикум</b>	54,5	6,0	3,3	36,2	1,32	0,49	18,2
<b>Сентябрь</b>							
<b>Осока</b>	57,2	5,7	2,8	34,3	1,20	0,45	23,8
<b>Пушица</b>	54,2	5,6	2,9	37,3	1,24	0,52	21,5
<b>Магелланикум</b>	53,0	6,0	4,2	36,8	1,36	0,52	14,7
<b>Фускум</b>	53,0	5,9	3,5	37,6	1,33	0,53	17,7

Анализ полученных данных показал, что элементный состав ГК гумифицированных растений с разной длительностью вегетации изменяется незначительно. В составе ГК июньских гумифицированных растений выше доля конденсированных структур с меньшим количеством кислородсодержащих соединений. Так атомное отношение Н/С гумифицированных осоки, пушицы, июньской и сентябрьской закладки, изменилось лишь на 0,01 - 0,05. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе гумификации торфообразователей в одинаковых условиях образованные ГК имеют общий принцип построения макромолекул. Общим признаком является преобладание доли конденсированных структур над количеством кислородсодержащих соединений.

Сравнительный анализ с элементным составом ГК торфов показал, что отношение Н/С снижается от ГК гумифицированных растений к ГК торфов, исключение составляют ГК, выделенные из гумифицированного сентябрьского фускума.

Значение атомного отношения О/С в ГК торфов снижается в 1,5 раза (см. табл.2). Это объясняется тем, что ГК торфов имеют более конденсированные структуры с меньшей долей в них кислорода, чем ГК гумифицированных растений. Отношение С/Н в ГК торфов увеличивается в 1,5 раза, что связано также с повышением в них бензоидных структур и снижении содержания азота по сравнению с ГК гумифицированных растений.

Таким образом, анализ элементного состава показал, что химический состав ГК разной степени преобразованности различается и процесс гумификации направлен в сторону карбонизации ОВ.

#### **Молекулярно-массовое распределение фракций гуминовых кислот.**

В процессе трансформации растений-торфообразователей происходит дальнейшее изменение структуры новообразованных ГК в направлении конденсации ядра и преобразования лигнинной составляющей. Это приводит к образованию относительно устойчивой формы ГК. В связи с чем нами было проведено гель –хроматографическое разделение ГК. При гель-фильтрации ГК растений-торфообразователей и гумифицированных растений молекулярно-массовое распределение имеет один максимум, характерный для высокомолекулярной фракции. Скорость набухания и растворения макромолекул ГК гумифицированных растений выше, а оптическая плотность значительно ниже, чем для макромолекул ГК торфов.

Минимальная оптическая плотность и более высокая молекулярная масса наблюдаются для ГК магелланикума, фускума и пушицы, заложенных в торфяную залежь в июне. Для ГК из осоки (сентябрь) наблюдали обратную картину: выше оптическая плотность и несколько ниже молекулярная масса кислот. Следовательно, на ранней стадии гумификации разных видов торфообразователей в одних и тех же условиях формируются близкие по размеру макромолекулы ГК. Дальнейшая гумификация в разных условиях формирует широкий набор фракций ГК (рис 3).

Как было рассмотрено выше ГК торфов являются полидисперсными соединениями, в результате чего молекулярно-массовое распределение имеет два максимума в высоко- и низкомолекулярной областях. Для всех фракций ГК исследованных образцов торфов характерны высокие значения оптической плотности. Как правило, значения оптической плотности высокомолекулярной фракции выше. Наиболее полидисперсными и менее высокомолекулярными являются ГК торфов травяного и сосново-пушицевого видов. Наблюдается существенное отличие между молекулярно-массовым распределением ГК торфов и ГК гумифицированных растений.

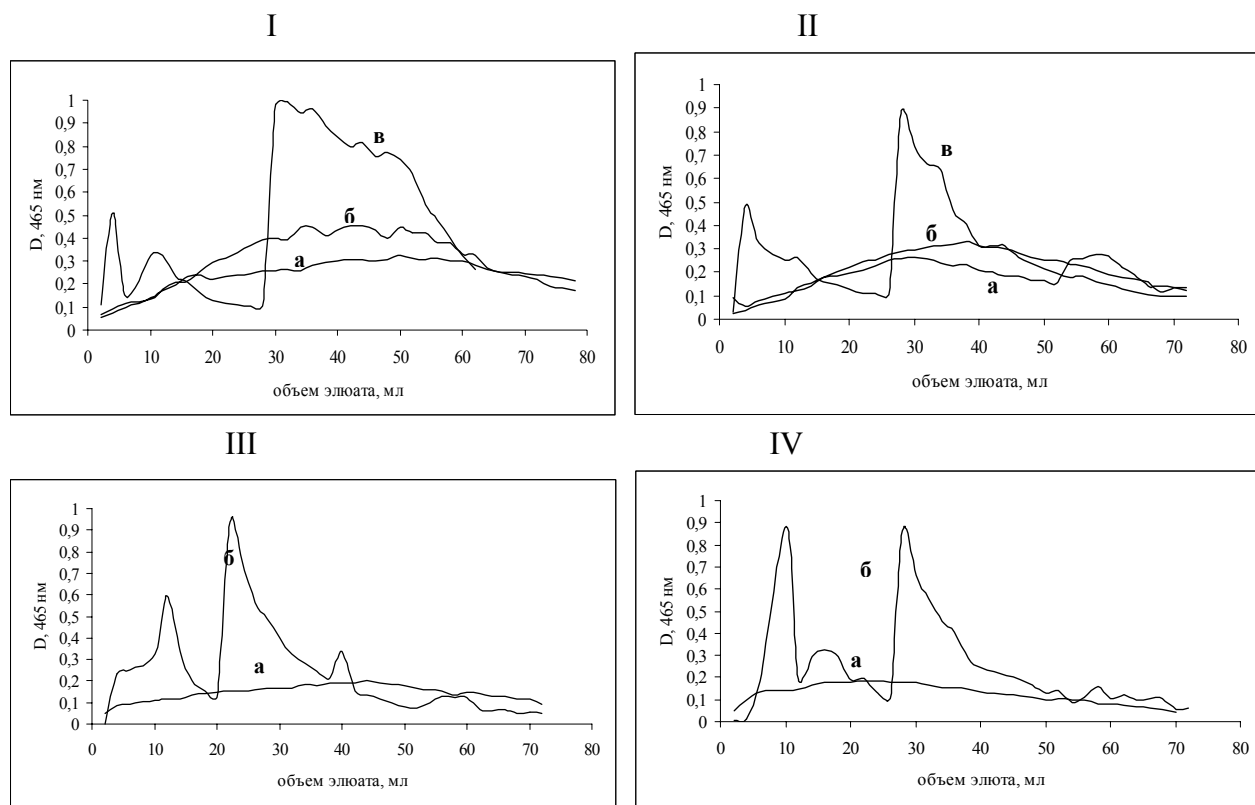


Рисунок 3. Молекулярно-массовое распределение гуматов натрия различной степени преобразования:

*I – а) пушица, б) гумифицированная пушица, в) сосново-пушицевый торф;*

*II – а) осока, б) гумифицированная осока, в) осоковый торф;*

*III – а) гумифицированный фускум, б) фускум-торф;*

*IV – а) гумифицированный магелланикум, б) магелланикум-торф.*

Таким образом, выявлено увеличение полидисперсности ГК торфов, снижение значений средних молекулярных масс, увеличение оптической плотности по сравнению с ГК гумифицированных растений. Результаты по гелевой фильтрации ГК разной степени преобразованности подтверждают деградиационную гипотезу их образования.

**Инфракрасная спектроскопия.** Сравнительное исследование ИК-спектров ГК растений-торфообразователей, гумифицированных растений и торфов показало аналогичный набор групп соединений, что свидетельствует об общей модели построения молекул. Общность спектров отдельных групп соединений оказалась хорошо выраженной, поэтому может служить характерным диагностическим показателем сохранности структуры.

Максимальная интенсивность полос поглощения в спектрах ГК торфов отмечена для гидроксильных, карбонильных групп и ароматических фрагментов. Аналогично, максимальной интенсивностью в спектрах ГК гумифицированных растений характеризуются полосы поглощения гидроксильных групп и ароматических фрагментов. Однако отличительной особенностью спектров ГК гумифицированных растений является высокая оптическая плотность полосы поглощения за счет валентных колебаний С-О и ОН- групп в углеводах и С-О эфирных групп при  $1270 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее ярко это

проявляется в ГК гумифицированных растений (осока, магелланикум), заложенных в торфяную залежь в сентябре.

Относительное содержание функциональных групп зависит от степени преобразованности гуминовых веществ. Отношение оптических плотностей полос поглощения функциональных кислородсодержащих групп и алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало, что общим признаком в молекулах ГК торфов и гумифицированных растений является преобладание последних над алкильными ( $2920 \text{ см}^{-1}$ ) и С-О группами ( $1250 \text{ см}^{-1}$ ). Существенное отличие между ними заключается в содержании гидроксильных групп и СО-групп углеводов. В ГК гумифицированных растений преобладают гидроксильные группы и СО-группы углеводов. Наибольшие значения этих показателей отмечены в макромолекулах ГК осоки, магелланикума и фускума в конце периода вегетации. Также установленным фактом является обогащение молекул ГК в ходе гумификации карбоксильными группами.

По данным ИК-спектров отмечены значительные различия в спектральных коэффициентах, характеризующих соотношение гидрофильной и гидрофобной составляющей в структурах слабопреобразованных и более зрелых ГК.

Полученные данные показывают, что число кислородсодержащих групп всех типов выше числа алифатических С-Н-связей. Отношение оптических плотностей  $D_{3400}/D_{2920}$  для ГК из сентябрьских растений колеблется в пределах 1,81-2,75, для ГК июньских растений снижается до значений 1,77 – 2,00. Для ГК торфов отмечено дальнейшее уменьшение отношений.

Таким образом, для ГК независимо от степени химической зрелости и условий залегания характерны аналогичный набор функциональных групп и отдельных фрагментов макромолекул, что свидетельствует об одинаковой модели построения. Отличительной особенностью слабопреобразованных молекул ГК от химически зрелых является более высокое содержание в них гидроксильных групп, алкильных заместителей и углеводных фрагментов.

**Фрагментный состав.** С целью изучения влияния процесса гумификации на структуру ГК нами было проведено исследование с помощью ЯМР-спектроскопии. В спектрах ГК гумифицированных растений и торфов отмечено отчетливое проявление алифатических и ароматических углеродных атомов, связанных с кислородом и представляющих разнообразные функциональные группы – гидроксильные, карбоксильные, фенольные, спиртовые, углеводные. Во всех спектрах также отмечены сигналы лигнинной составляющей.

Отличительной особенностью фрагментного состава ГК торфов является преобладание ароматических и  $C_{ар}$ -О фрагментов, по сравнению с ГК гумифицированных растений. В последних преобладает доля  $C_{алк}$ -О. Также следует отметить высокое содержание лигнинной составляющей в сосново-пушицевом и фускум торфах. В составе ГК гумифицированных растений по сравнению с ГК торфов присутствует значительное (до 20% - в ГК осоки) количество атомов углерода в  $\alpha$ -О-4- и  $\beta$ -О-4- связях (ХС 93-80 м.д.) и метоксильных группах (ХС 58-54 м.д.). В молекулах ГК растений доля метоксильных групп 2 – 2,5 раза выше, чем в макромолекулах ГК торфов.

Общим признаком ГК торфов и гумифицированных растений является высокая доля алифатического углерода за исключением ГК гумифицированной осоки.

Таким образом, фрагментный состав торфов определяется особенностями исходных растений - торфообразователей и условиями их трансформации. Гумификация растений в одинаковых условиях приводит к формированию ГК разного фрагментного состава. Большая степень ароматичности отмечена в ГК травянистых растений. Гуминовые кислоты мхов характеризуются повышенным содержанием алкильных заместителей, находящимся на уровне ГК торфов. Однако в дальнейшем при гумификации большую роль в формировании ароматического скелета макромолекул ГК играет степень преобразованности торфа. Присутствие лигнинной составляющей в ГК растений и закономерное снижение ее количества в ГК торфов с повышением их химической зрелости свидетельствует в пользу того, что одним из главных компонентов при формировании ГК служит лигнин, находящийся в составе торфообразователей.

**Парамагнетизм.** Особенностью ГК гумифицированных растений и торфов является наличие в их структуре парамагнитных центров. Как отмечалось выше, для ГК торфов спектры идентичны, в них регистрируется 3 типа сигналов.

В ЭПР-спектрах ГК торфообразователей и гумифицированных растений, регистрируются два сигнала, отвечающих органическим ПМЦ и  $Fe^{3+}$  в ковалентной форме. В ГК гумифицированных растений снижается интенсивность сигнала железа и повышается содержание свободных радикалов по сравнению с ГК торфообразователей (табл.8). Наиболее интенсивный сигнал  $Fe^{3+}$  наблюдается в ГК мхов по сравнению с травянистыми растениями. В остальных растениях парамагнитное железо в ГК присутствует в следовых количествах.

Таблица 8.

Содержание ПМЦ в гуминовых кислотах торфообразователей и гумифицированных растений

Образец ГК	Количество ПМЦ, $10^{18}$ сп/г
<b>Торфообразователи (сентябрь)</b>	
Осоки	0,16
Пушицы	0,16
<b>Гумифицированные растения (июнь)</b>	
Осока	0,48
Пушицы	0,67
Магелланикум	0,66
<b>Гумифицированные растения (сентябрь)</b>	
Осока	0,47
Пушицы	0,36
Магелланикум	0,48
Фускум	0,24

Значение концентрации ПМЦ в ГК растений и торфов варьируют в пределах 0,21 - 0,67\*10<sup>18</sup> сп/г. Количество ПМЦ в ГК июньских растений близко к ГК торфов и выше в 1,5-2 раза, чем в ГК сентябрьских растений.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что парамагнетизм ГК растет в процессе гумификации от стадии отмирания растений к торфяной стадии. Интенсивность процессов гумификации растений в начале периода вегетации в течение 2 лет обеспечивает количество свободных радикалов в ГК на уровне ГК торфов.

**Окислительно-восстановительные свойства ГК в процессе электровосстановления кислорода.** Изучение каталитической активности ГК в окислительно-восстановительных реакциях позволяет понять природу их реакционной способности, связанной с их молекулярным строением. Для большинства образцов ГК максимальная каталитическая активность отмечена при низких концентрациях (0,003-0,005% мас.), это связано с тем, что в сильноразбавленных растворах уменьшается степень внутри- и межмолекулярных взаимодействий при этом высвобождаются активные группы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях. Нами было показано влияние ботанического состава и способа выделения на каталитическую активность ГК (табл.9).

Таблица 9. – Коэффициенты иницирующей активности (К) гуминовых кислот гумифицированных растений и торфов

Образцы ГК	Коэффициенты иницирующей активности 10 <sup>3</sup>					
	ГК-1		ГК-2		ГК-3	
	К1	К2	К1	К2	К1	К2
<b>Торф</b>						
<b>Сосново-пушиц. (0-25 см) п. 2</b>	-0,47	-0,05	-0,33	-0,04	-0,93	-0,31
<b>Фускум (50-75 см) п. 3</b>	-0,37	-0,05	-0,15	-0,02	-1,20	-0,16
<b>Осоковый (150-200 см) п. 3</b>	-0,97	-0,03	-0,027	Отс.	-2,47	-0,39
<b>Осоково-сфагновый (100-150см) п. 5</b>	-0,55	-0,04	-0,20	-0,01	-1,50	-0,36
<b>Травяной (200-250см) п. 3</b>	-1,83	-0,34	-0,27	-0,03	-2,67	-0,09
<b>Папоротниковый (200-250см) п. 5</b>	-1,02	-0,02	-1,33	-0,07	-2,50	-0,08

*Примечание: ГК-1 получены трехкратной обработкой торфа 0,1-н раствором NaOH, ГК-2 выделены трехкратной обработкой торфа 0,1-н раствором NaOH с последующей деминерализацией 4% HCl, ГК-3 выделены кипячением с 0,1-н раствором NaOH по методу Инсторфа.*

Высокие значения коэффициентов каталитической активности наблюдаются для ГК травяного, папоротникового низинного торфов с высокой степенью разложения и зольности по сравнению с ГК мохового и осоково-сфагнового видов торфов. Полученные данные свидетельствуют о том, что на окислительно-восстановительные свойства ГК торфов оказывает как ботаническая принадлежность торфов, так и способ их выделения.



## Выводы

1. Особенностью ГК торфов олиготрофных ландшафтов южно-таежной подзоны Западной Сибири является значительное количество лигнинных и углеводных составляющих при высокой степени конденсированности ароматических фрагментов. Отмечено, что с увеличением глубины залегания в ГК торфов возрастает содержание карбоксильных групп и степень ароматичности.

2. Гуминовые кислоты торфов олиготрофных ландшафтов характеризуются высокой оптической плотностью. Характер молекулярно-массового распределения ГК торфов зависит от ботанического состава. ГК травяного и древесно-травяного видов являются наиболее полидисперсными, высокомолекулярными, чем ГК мохового и травяно-мохового видов торфа.

3. Моделирование процесса гумификации в условиях торфяной залежи позволило установить, что в системе торфообразователи-гумифицированные растения-торф наблюдается увеличение полидисперсности, оптической плотности, снижение значений средних молекулярных масс в ГК торфов.

4. Показан аналогичный набор функциональных групп и фрагментов в макромолекулах ГК гумифицированных растений и торфов. Отличительной особенностью ГК гумифицированных растений – является повышенное содержание гидроксильных групп, алкильных заместителей и углеводных фрагментов.

5. Количество свободных радикалов в ГК торфообразователей увеличивается в процессе гумификации и зависит от периода вегетации.

6. Каталитическая активность ГК в окислительно-восстановительных процессах определяется структурными особенностями макромолекул. Установлено, что максимальная иницирующая активность отмечена в сильноразбавленных растворах.

## Публикации по теме диссертации

1. Юдина Н.В., Зверева А.В., Писарева С.И., Инишева Л.И. Биологически активные вещества водорастворимых фракций торфа //Мат. докладов конф. «Физико-химические и экологические проблемы наукоемких технологий», Тверь, 1999. – С. 37–38
2. Юдина Н.В., Зверева А.В., Писарева С.И., Дмитрук С.Е., Калинкина Г.И. Полисахариды в торфах и мхах // Химия растительного сырья. – 2000.– №1.– С. 15–17
3. Зверева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Особенности химического состава торфов олиготрофного типа // Тезисы докладов IV Сибирского совещания по климато-экологическому мониторингу. Томск, 2001. – С. 64–65
4. Юдина Н.В., Серебренникова О.В., Зверева А.В. Polyarenes in Humic Organic. // Matter. ISPAC 18 September 9–13, 2001. – С. 185-186
5. Способ рафинирования использованных масел. №200111347 от 21.05. 2001г. Патент

6. Юдин Н.В., Зверева А.В., Короткова Е.И. Гуминовые кислоты в процессе электро-восстановления // «Известия вузов. Химия и хим. технология».- 2002. Т. 45. – вып.3. – С.106–108.
7. Юдина Н.В., Зверева А.В., Писарева С.И., Короткова Е.И.. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ торфа // Межд. конф. «Биоантиоксиданты». Москва, 2002. – С. 645–646.
8. Юдина Н.В., Зверева А.В., Тихова В.И., Фадеева В.П., Шакиров М.М. Структурные особенности гуминовых кислот разной степени превращения // Межд. симпозиум « Физика и химия торфа в решении проблем экологии». Минск, 3-7 ноября 2002. – С. 70–72.
9. Зверева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Изменения в составе и свойствах липидах торфов и торфообразователей в условиях торфяной залежи // Тезисы докладов Межд. симпозиума «Физика и химия торфа в решении проблем экологии», Минск, 3-7 ноября 2002. – С. 230–232.
10. Юдина Н.В., Зверева А.В., Тихова В.И., Шакиров М.М. Структурные особенности гуминовых кислот, выделенных разными способами // Тезисы докладов II Межд. конф. «Гуминовые вещества в биосфере». Москва, 3-6 февраля 2003. – С.72–73.
11. Юдина Н.В., Зверева А.В., Инишева Л.И.. Изменение состава и свойств липидов торфообразователей в условиях торфяной залежи // В сб. «Большое Васюганское Болото. Современное состояние и процессы развития». Томск, 2002. С.200–204.
12. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Роль металлов в структуре гуминовых кислот торфов // Мат. Межд. научно-практической конф. «Высокие технологии добычи, глубокой переработки и использования озерно-болотных отложений». Томск, 12-15 марта 2003. – С.72–73.
13. Савельева А.В. Химический состав торфов олиготрофных ландшафтов // Мат. Второй научной школы «Болото и биосфера». Томск, 8-12 сентября, 2003. – С. 170–175.

В настоящее время автор поменяла фамилию Зверева на Савельева.