

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЖИДКОЙ ФАЗЫ ТОРФА И ЕГО ГИДРОЛИЗАТОВ ИЗ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ СРЕДНЕАМУРСКОГО БАССЕЙНА**

***В.В. Чаков<sup>1</sup>, Н.В. Бердников<sup>2</sup>, Н.С. Коновалова<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск*

*<sup>2</sup>Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск*

Поступила в редакцию 30 апреля 2008 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным детектором изучена жидкая фаза торфов из месторождений Среднеамурского бассейна с целью выяснения возможности получения на ее основе новых сорбентов. Показано, что на основе гидролизата торфа могут быть приготовлены соединения органического углерода, имеющие облик и свойства фракталов. Концентрация углерода в них соответствует его количеству в составе гуминовых комплексов, выделяемых из торфяных залежей. Полученные высокомолекулярные соединения активно сорбируют мелкие органические частички. Изученные препараты могут быть использованы для разработки принципиально нового класса эффективных нефтесорбентов.

***Ключевые слова:*** углерод, торфяная залежь, электронная микроскопия, наноразмерности, сорбционная емкость, Приамурье.

Болотами и заболоченными землями в пределах Среднеамурского бассейна занято 36150 км<sup>2</sup> или около 72 % ее площади [7]. Согласно схеме районирования болот Приамурья, заболоченные территории относятся к Среднеамурскому району кустарничково-сфагновых биогеоценозов зоны гетеротрофных сфагновых экосистем хвойно-широколиственных и южно-таежных лесов [6].

Как правило, гетеротрофные экосистемы Приамурья в большинстве своем имеют длительную историю развития (9000–1000 лет) и достаточно мощную торфяную залежь (1.5–1.8 м). Общие запасы различных видов торфа на территории Среднеамурского бассейна могут составлять от 54 до 78 млрд. м<sup>3</sup>. Эти цифры указывают на то, что, испытывая прямое или опосредованное влияние всего комплекса природных условий на протяжении многих тысячелетий, болотные массивы депонировали в своих границах колоссальный ресурсный потенциал. С одной стороны, этот потенциал предполагает разнообразие способов освоения и использования всего спектра сформировавшихся здесь ресурсов, с другой, – имеет большое экологическое значение. Так, 1.5–2-метровая толща мезотрофного торфа одновременно может являться как субстратом для произрастания редких видов олиготрофных сфагнов, так и ценным органическим

сырьем для выработки высококачественных товаров народного потребления. В то же время эта толща за счет высокой влагоемкости и низких фильтрационных свойств зачастую выступает в роли стабилизатора пиковых значений паводочного и меженного уровней воды в местных водотоках. Иными словами, при определении стратегии природопользования на заболоченных пространствах описываемого региона необходимо учитывать все многообразие причинно-следственных связей, являющихся основой устойчивого развития не только экосистем болотного ряда, но и большинства примыкающих к ним суходолов.

На наш взгляд, наиболее щадящим подходом к освоению ресурсов болот, с точки зрения учета и сохранения такого рода связей, может служить технология хозяйствования, построенная на принципах “Болотоводства” [1]. Суть таких принципов сводится к ведению хозяйственной деятельности на болотных массивах без существенного изъятия из экосистемы компонентов, отвечающих за ее стабильное функционирование. При этом основной акцент делается на отчуждение и переработку возобновляемой части ресурсов (кормовых, пищевых и лекарственных растений, сфагновых мхов, жидкой фазы торфа и т.д.). В статье приведены результаты исследования жидкой фазы торфов из месторождений Среднеамурского

бассейна с целью выяснения возможности получения на ее основе сорбентов принципиально нового типа.

Состав и свойства торфа и его жидкой фазы часто заметно изменяются от слоя к слою даже в одной и той же точке отбора. Широкое варьирование параметров торфа на болотах региона определяется многообразием растений-торфообразователей, участвующих в формировании залежей, а также скоростью распада органического вещества и условиями торфообразования. Обычно выделяются две группы признаков торфа, определяющих его физико-механические, физические, химические, биологические и агрохимические свойства. С одной стороны, это степень его разложения, содержание углерода, дисперсность и температура сгорания, с другой – кислотность, зольность и содержание катионов.

С физико-химической точки зрения торф рассматривается как полифракционная дисперсно-полимерная композиция без ярко выраженной поверхности разделения твердой, жидкой и газообразной фаз с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности [4]. Основными группами органических соединений торфа являются битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, гуминовые вещества, целлюлоза и негидролизуемый остаток. Выход этих веществ для различных видов торфа существенно различен и варьирует в довольно широких пределах. Минеральная часть торфа, играющая также существенную роль в формировании его свойств и путей практического использования, представлена в основном соединениями кальция, железа, алюминия, фосфора и серы.

Из органической части торфа наибольший практический интерес представляют битумы и углеводно-гуминовый комплекс. Здесь необходимо отметить, что гуминовые вещества являются первой устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов [5]. В их составе находится порядка 40–60 % углерода и около 30–40 % кислорода [2].

Отдельные виды торфа содержат в своем составе биологически активные вещества. Извлечь из природного материала продукт с заданными параметрами чрезвычайно сложно вследствие большой изменчивости физико-химических характеристик торфа. Разработанный специалистами ИВЭП ДВО РАН торфяной концентрированный экстракт “Реликт Концентрат” [9] имеет суммарную концентрацию водорастворимых гуминово-минеральных веществ 3.5–4.0 г/л. В его составе присутствуют такие терапевтически активные компоненты, как тритер-

пеноиды, подавляющие активность кишечной палочки, золотистого стафилококка и других патогенных микроорганизмов [3]. Тритерпеноиды можно отнести к классу физиологически активных соединений, содержащих в чистом виде пентоциклический углеводород  $C_{30}H_{50}$ . Аллотропная форма углерода с пентоциклическим строением молекул входит в совершенно новый, так называемый фуллереновый класс материалов или препаратов, которые в некотором роде являются трехмерными аналогами ароматических структур. Обладая высокими значениями отрицательного электрического потенциала, они выступают в химических реакциях как сильные окислители, присоединяя к себе радикалы различной химической природы.

В настоящее время проблеме использования фуллеренов и фрактальных структур на основе углерода в медицине и фармакологии уделяется большое внимание. В отечественной и зарубежной печати широко обсуждаются идеи создания противораковых препаратов на основе водорастворимых эндодеральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Основной трудностью при решении данной проблемы является создание нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться кровью в пораженный орган.

Исследования водно-физических, химических и бальнеологических свойств лечебных видов торфа показали чрезвычайно высокую степень ароматичности соединений углерода в жидкой фазе торфа [11], что предопределило наличие в ней практически всего спектра основных аминокислот за исключением цистеина и триптофана. Если учесть, что цистеин в организме человека может синтезироваться из других заменимых (замещаемых) аминокислот, то из 20 основных входящих в белковые соединения аминокислот в таком торфе отсутствует только одна – триптофан.

В таблице 1 приводятся данные из спектров ЯМР<sup>13</sup>C, полученные в лаборатории химии древесины Иркутского института химии СО РАН. Они свидетельствуют о значительной концентрации углерода в большинстве органических соединений, составляющих основу жидкой концентрированной фазы торфа и высокой степени их ароматичности.

В составе белковых соединений жидкой фазы торфа (гидролизата) выявлены достаточно высокие концентрации жизненно важных аминокислот (аспарагин – 5.75 %, тирозин – 5.75 %, сирилин – 7.7 %, глицин – 14.79 %, цистеин – до 7.50 %, метионин – 5.55 % и др.), а также витамины, являющиеся водо- и жирорастворимыми антиоксидантами [10].

Таблица 1. Фрагментарный состав углерода в жидкой концентрированной фазе торфа.

Обозначение	Содержание С в структурных фрагментах $q_x$ , % отн.	Диапазон химических сдвигов и характер углеродных связей	
C=O	4.4	220–186	Атомы углерода карбомильных групп
CO <sub>хин</sub>	9.8	186–180	Атомы углерода хиноидных групп
C(O)OH, C(O)OR	15.2	185–168	Атомы углерода карбоксильных, сложноэфирных групп
C <sub>ар</sub> – O	17.9	164–140	Ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода
C ар C,H	38.4	140–103	C- и H-замещенные ароматические атомы углерода
C <sub>1</sub> углеводов	5.1	103–96	Аномерные атомы углерода углеводов
C <sub>α,β</sub> - O-4	3.6	93–80	Атомы углерода в α-O-4 и β-O-4-связях «лигнинных» компонент
CNO, CH <sub>2</sub> O	5.5	80–58	Атомы углерода –CH-O, -CH-N-фрагментов
CH <sub>3</sub> O	0	58–54	Атомы углерода метоксильных групп
C <sub>алк</sub>	0.1	54–20	Атомы углерода алкильных фрагментов
Степень ароматичности ( <i>fa</i> )	57	164–103	<i>fa</i> =Iap/Iобщ

Для получения локальных морфологических и химических характеристик углеродных соединений в гидролизате торфа использовался растровый электронный микроскоп LEO EVO 40HV с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Применявшиеся увеличения составляли от 3000 до 60000 раз, диаметр электронного пучка ~ 20–30 нм, чувствительность элементного анализа порядка 0.1 % вес. В ходе эксперимента препарат тонким слоем наносился на алюминиевый столик прибора или помещался между двух покровных стекол. Предполагалось, что изучение препарата на алюминиевом столике даст картину распределения углеродных соединений в объеме препарата, а в тонком слое между покровных стекол можно будет исследовать состав и структуру отдельных его фрагментов. После испарения влаги препарат на столике или на одной из внутренних поверхностей стекол напылялся золотом (~ 15 нм).

Анализ полученных изображений показал, что образец, сформированный на алюминиевом столике, сложен многослойным агрегатом, фрагменты которого представляют собой гексагональные кристаллиты размером десятки – первые сотни нанометров (рис. 1). В энергетическом спектре образца (табл. 2) наряду с пиком углерода и кислорода присутствуют пики алюминия, меди и натрия. Алюминий и медь привнесены в результате анализа из основы – алюминиевого столика, а натрия – из гидрокарбонатной натриево-углекислой минеральной воды Мухенского месторождения (Хабаровский край), которая используется в технологии производства препарата.

В тонком слое препарата, приготовленном на стеклянном носителе, фиксируются слоистые агрега-

ты из фрагментов, имеющих форму крупинки длиннозернистого риса (рис. 2). В другом случае (рис. 3) эти агрегаты имеют форму фрактала, растущего из верхней правой части снимка в нижнюю левую. В процессе такого роста происходит организация относительно мелких частичек органики в структуру фрактала. При этом отчетливо видно, что отдельные более крупные частички либо вообще не взаимодействуют с фракталом, либо обходятся его лучами и остаются самостоятельными структурами. Элементный состав этих агрегатов приведен в табл. 2. Как и в случае образца на алюминиевом столике, в нем фиксируются натрий – компонент минеральной воды, а также магний, кремний и кальций, привнесенные в анализ из стеклянной подложки.

После удаления показателей фоновых значений натрия, алюминия, меди, магния, кремния и кальция получаем, что исследованные нами агрегаты являются соединениями преимущественно углеродно-кислородного состава. Следует отметить, что часть (возможно, существенная) кислорода в анализе также является “фоновой”, привнесенной из водной основы или стекла подложки\*

Таким образом, изученный нами препарат гидролизата торфа имеет существенно углеродно-кислородный состав и состоит из нано-фрагментов, объединяющихся в агрегаты, которые часто принимают форму фракталов. Как известно, фракталы на основе углерода обладают уникальными свойствами. Так, хорошо известна протекторная функция углеродных соединений гуминовых веществ. Она определяется

\*Анализ чистого покровного стекла показал следующие результаты (вес.%): O – 58.04, Na – 9.58, Mg – 2.28, Si – 27.63, K – 0.47, Ca – 2.00.

Таблица 2. Элементный состав углеродных соединений из гидролизата торфа.

Элемент	Препарат на алюминиевом столике				Препарат на покровных стеклах			
	Результаты анализа		Результаты анализа за вычетом фона		Результаты анализа		Результаты анализа за вычетом фона	
	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %
C	22.99	34.86	25.59	31.42	21.14	30.76	27.76	33.86
O	29.74	33.86	74.41	68.58	46.73	51.04	72.24	66.14
Na	2.83	2.24			3.99	3.03		
Al	41.95	28.32						
Cu	2.49	0.71						
Mg					0.95	0.68		
Si					14.14	8.80		
Ca					13.04	5.69		

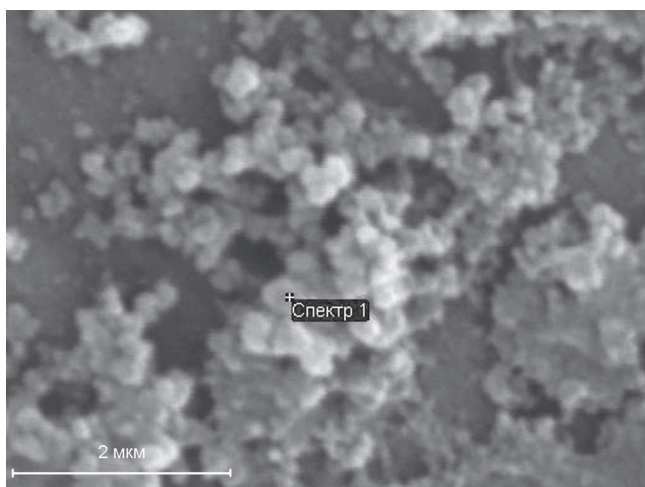


Рис. 1. Топограмма препарата гидролизата торфа на алюминиевом столике. “Спектр 1” – место локального анализа в точке (см. табл. 2).

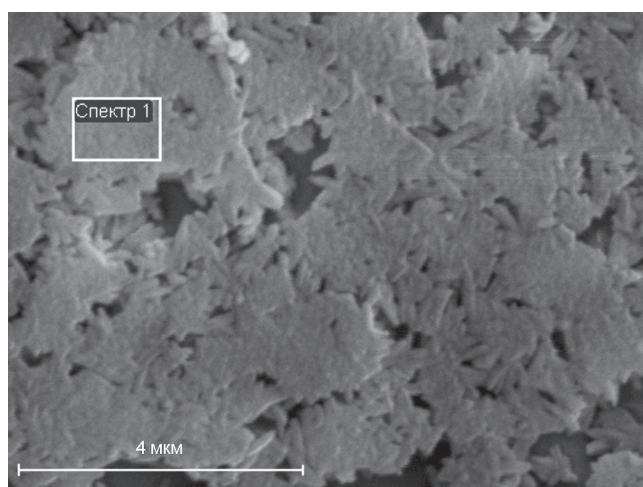


Рис. 2. Топограмма препарата гидролизата торфа на стеклянном носителе. “Спектр 1” – место локального анализа по области (см. табл. 2).

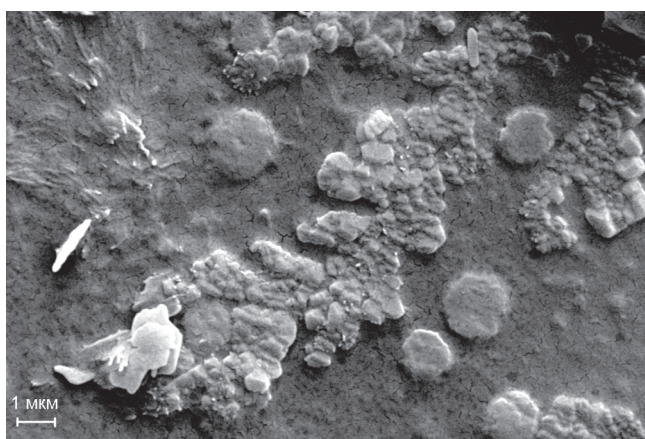


Рис. 3. Углеродистый препарат из гидролизата торфа в форме фрактала (на стекле).

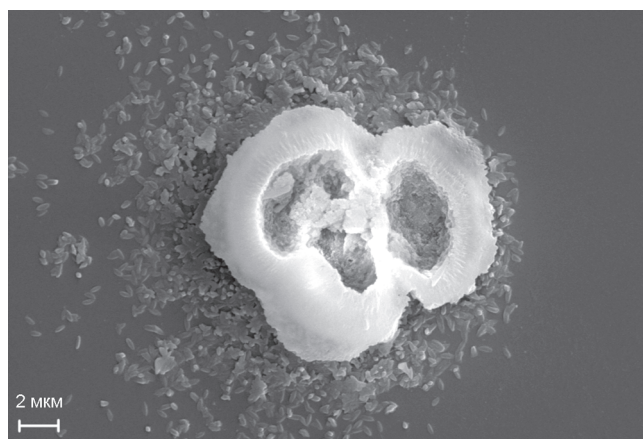


Рис. 4. Локализация мелких углеродистых частиц вокруг сложной полициклической углеродистой структуры.

степенью их активности и способностью связывать трудно диссоциирующие соединения токсичных элементов и радиоактивных материалов. Гуминовые вещества активно инкорпорируют пестициды, фенолы, нефть и нефтепродукты [2]. На рис. 4 отчетливо видно, как сложное углеродное соединение, присутствующее в составе препарата, локализует вокруг себя более мелкие органические структуры. Это свойство органических соединений жидкой фазы торфа использовано специалистами ИВЭП ДВО РАН при разработке препарата “Сорбент для очистки почвы от нефтепродуктов” [11].

Нашими исследованиями показано, что на основе гидролизата торфа с помощью относительно несложных операций могут быть приготовлены соединения органического углерода, имеющие свойства фракталов. Их состав по содержанию углерода соответствует таковому у гуминовых веществ, выделяемых из торфяных залежей. Представляется, что изученные препараты могут быть использованы для разработки принципиально нового класса эффективных нефтесорбентов, а также воздушных и топливных фильтров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамбалов Н.Н. Основные задачи болотоводства // Торф в народном хозяйстве. Томск, 1991. С. 35–37.
2. Гуминовые вещества в торфе / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 238 с.
3. Зайцева Т.Л., Навоша Ю.Ю., Шермет Л.С., Пармон С.В. Усовершенствованный метод количественного определения биологически активных тритерпеноидов в экстрактах торфа и растениях–торфообразователях // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 35–37.
4. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
6. Прозоров Ю.С., Савченко И.Ф., Чаков В.В. Районирование болот Приамурья с учетом перспектив их освоения // Материалы научно – производственной конференции по мелиоративному почвоведению. Уссурийск, 1978. С. 198–207.
7. Ресурсы поверхностных вод СССР. Л.: Гидрометеониздат, 1970. Т. 18. Вып. 2. 592 с.
8. Сорбент для очистки почвы от нефтепродуктов: пат. 2318592 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> А 61 К 35/00, 35/10 / Автор и заявитель Чаков В.В.; патентообладатель Чаков В.В.
9. Способ получения водного экстракта лечебной грязи: пат. 2252768 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> А 61 К 35/00, 35/10 / Автор и заявитель Чаков В.В.; патентообладатель Чаков В.В.
10. Чаков В.В. Перспективы использования ресурсов торфа ЕАО в бальнеологии. Хабаровск, 1990. 40 с.
11. Чаков В.В., Бабкин В.А. Основные направления использования торфяных пелоидов Приамурья, их особенности и свойства // Регионы нового освоения: стратегия развития. Хабаровск, 2004. С. 251–254.

*V.V. Chakov, N.V. Berdnikov, N.S. Konovalova*

#### **Organic matter of the liquid phase of peat and its hydrolyzates of the Middle Amur basin deposits**

The liquid phase of peat from the Middle Amur depression deposits was analyzed using scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis (SEM-EDA). The study was aimed at finding a possibility of obtaining new sorbents on its basis. It is shown that carbon organic compounds having the shape and properties of fractals can be prepared on the basis of peat hydrolyzates. The concentration of carbon in them corresponds to its quantity in the structure of humic complexes extracted from peat deposits. The high-molecular compounds obtained sorb actively small organic particles. The studied preparations can be used for developing an essentially new class of effective petrosorbents.

**Key words:** carbon, peat deposit, electron microscopy, nanodimensions, sorptive capacity, Priamurye.