

УДК 662.7 + 631.41

## ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ГРУППОВОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА (ОБЗОР)

© 2020 г. Н. Н. Бамбалов\*

*Институт природопользования НАН Беларуси, 22011 Минск, Беларусь*

*\*e-mail: humico@nature-nas.by*

Поступила в редакцию 21.01.2020 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 03.06.2020 г.

Проанализированы особенности способов и режимов выделения разных групп органического вещества при групповом анализе торфа, разрабатывавшихся и совершенствовавшихся в разных странах на протяжении более 100 лет. Представлены данные о влиянии вида экстрагента, температуры, величины рН, продолжительности экстракции и других факторов на выход и свойства разных групп органического вещества из торфа. Показано, что при выделении одних компонентов органического вещества могут значительно меняться выход, молекулярная структура и свойства других. Степень изменения компонентов при применении разных методов группового анализа различна. Для устранения этих недостатков необходим поиск инструментальных методов количественной оценки содержания основных компонентов органического вещества торфа взамен экстракционных.

Ключевые слова: *торф, групповой состав, органическое вещество, битумоиды, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин*

DOI: 10.31857/S0023117720050023

Согласно прогнозу Международного Торфяного Общества [130], в ближайшие 20–30 лет доля химически перерабатываемого торфа в общем балансе его потребления мировым сообществом будет неуклонно возрастать и может достичь 10–15%. Методами химической переработки торфа получают десятки видов продукции для промышленности, сельского хозяйства, косметики, медицины, полиграфии, строительства, охраны окружающей среды и др. Наибольшее распространение получили торфяные стимуляторы роста растений, животных и микроорганизмов, сорбенты для очистки вод, газовых сред, ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности почвы и воды, товары бытовой химии (торфяной краситель, преобразователь ржавчины и др.), строительные материалы, лекарственные и косметические препараты.

Получение этих и многих других продуктов возможно благодаря ряду особенностей и преимуществ торфа перед другими видами органического сырья. Главными особенностями торфа как органического сырья для химической переработки являются: зависимость его состава и свойств от природных условий, в которых он формируется, сложность химического состава и физической структуры, их существенное изменение в процессе добычи и длительного хранения, а также неод-

нородность стратиграфии торфяных залежей, затрудняющая добычу однородного по химическому составу сырья с нужными свойствами [10].

Основными преимуществами торфа как сырья для химической переработки являются: практическая неограниченность запасов, разнообразие по химическому составу и физическим свойствам, натуральность, дешевизна, широкое распространение на планете и доступность, что в совокупности обеспечивает большое разнообразие получаемых продуктов химической переработки торфа, их экологическую надежность и конкурентоспособность в сравнении с синтетическими аналогами [10].

В отличие от сжигания торфа для организации его глубокой химической переработки принципиальное значение имеют знания о химическом составе органического вещества и минеральной части. Состав органического вещества торфа весьма сложен, так как он формируется из химических соединений растений-торфообразователей, микроорганизмов и животных, питающихся живыми и отмершими болотными растениями, и, кроме этого, в его состав входят вещества, синтезированные в процессах гумификации и торфообразования. Из-за сложности химического состава органическое вещество торфа принято разделять не на индивидуальные соединения, а на

несколько основных групп соединений: битумоиды (т.е. битумоподобные вещества), водорастворимые вещества, гуминовые вещества, легко- и трудногидролизуемые вещества, лигнин и негидролизуемый остаток.

Сущность группового анализа органического вещества торфа состоит в количественной оценке содержания отдельных групп органических соединений, способных растворяться в тех или иных экстрагентах. Битумоиды, например, экстрагируют органическими растворителями — эфиром, бензином, бензолом, хлороформом и т.п., гуминовые вещества — растворами щелочей, углеводный комплекс чаще всего выделяют посредством гидролиза водными растворами минеральных кислот и т.д. Реже осуществляют фракционирование органических веществ по характеру их связи с минеральными компонентами торфа.

Методики группового анализа торфа были разработаны в XX столетии, когда интенсивно развивались исследования химического состава торфа разного генезиса. В настоящее время принципиально новые методы оценки группового состава торфа не создаются, но модификации и уточнения ранее разработанных методов продолжают и поныне [41, 129, 140], особенно относительно режимов выделения отдельных групп органического вещества, поскольку предлагавшиеся в разное время методики группового анализа не всегда удовлетворяли исследователей с точки зрения полноты выделения, точности количественного учета отдельных групп и выяснения связи органических соединений с минеральными компонентами торфа.

В процессе группового анализа выделение веществ одного класса соединений может изменять количество и молекулярную структуру веществ других классов, которые предстоит выделить позже. Подобные обстоятельства побуждали исследователей к изменению и совершенствованию способов группового анализа, в результате чего в настоящее время имеется много методик, различающихся количеством и характером средств экстракции, последовательностью и режимами выделения отдельных групп веществ. Чтобы дать оценку существующих методик, необходимо сначала рассмотреть особенности выделения разных групп органического вещества, что сделано ниже.

**Битумоиды.** В растениях-торфообразователях битумов нет, имеются лишь битумоподобные вещества в виде бальзамов, смол, эфирных масел и в других формах. Иногда их неточно называют липидами или более общим термином — “битумообразователи”, часть которых разрушается в процессе торфообразования, а более устойчивая часть аккумулируется в торфе. В данной статье используется термин “битумоиды”, что означает битумоподобные вещества, извлекаемые непо-

лярными или слабо полярными органическими растворителями (бензол, бензин, гексан, хлороформ, эфир и др.) из торфа, почвы, бурого угля и других каустобиолитов [35], при этом толкование данного термина имеет лишь химико-аналитическое значение, а не генетическое, потому что в состав экстрактов входят соединения разных классов, а также не техническое толкование, потому что в данном случае оно не относится к технологическим процессам и продуктам.

Термин “торфяной битум”, хотя и не точен с научной точки зрения, но широко распространен и включен в справочную литературу по торфу [73, 104, 143]. В научной литературе в равной степени встречаются оба термина, но более подходящим является термин “битумоиды”. Подробное критическое рассмотрение смысла этих терминов дано в работах [35, 121].

Знания о содержании в торфе битумоидов необходимы при оценке торфяного сырья для химической переработки, в технологиях получения торфяного воска и большого количества продуктов на его основе, при оценке изменений, происходящих в результате осушения торфяных месторождений, при добыче и хранении торфа, а также при исследовании процессов превращения растительных-торфообразователей в торф.

В настоящее время различают три вида битумоидов твердых топлив [104], обозначаемых латинскими буквами А, В и С: битумоиды А извлекаются из торфа и других твердых топлив органическими растворителями — бензином, бензолом, спиртобензолом, хлороформом и др. при атмосферном давлении в аппаратах Сокслетта или Грефе; битумоиды В извлекаются из твердых топлив органическими растворителями под давлением при температурах не ниже 200°C и являются продуктами термического разложения торфа, поэтому имеют мало общего с битумоидами природного происхождения; битумоиды С извлекаются после удаления битумоидов А и обработки оставшейся части торфа или бурого угля соляной или серной кислотой. По-видимому, это та часть битумоидов, которая находится в торфе в форме солей смоляных и других органических кислот с двух- и трехвалентными металлами, поэтому она нерастворима в органических растворителях, но после реакции обмена ионов металлов на ионы водорода приобретает способность к растворению в органических растворителях.

Практически все схемы группового анализа предусматривают сначала выделять из торфа битумоиды, а затем другие компоненты. Если этого не сделать, то растворимая в щелочи часть битумоидов, например смоляные кислоты, жирные кислоты и др., попадет в группу гуминовых веществ, в том числе гуминовых кислот при осаждении последних из щелочных экстрактов. Второй

путь загрязнения гуминовых кислот битумоидами заключается в том, что температура плавления битумоидов ниже 80°C, поэтому при выделении гуминовых веществ при 80–100°C из необезбитуминированного торфа расплавленные битумоиды попадают в щелочной экстракт, а при охлаждении до комнатной температуры они переходят в твердую фазу и осаждаются вместе с гуминовыми кислотами. По указанным причинам вполне логично сначала извлекать из торфа битумоиды, а затем другие компоненты органического вещества, что предусмотрено практически во всех методиках группового анализа.

Химический состав битумоидов сложен, зависит от типа, ботанического состава, степени разложения торфа и включает воски, смолы, сложные эфиры жирных кислот и спиртов, свободные жирные кислоты и спирты, углеводороды, смоляные кислоты и многие другие вещества, растворимые в органических растворителях [27–30, 83, 98, 123, 151, 152].

В качестве экстрагентов битумоидов предложено использовать более двадцати различных органических растворителей и примерно столько же их смесей, но наибольшее распространение получили лишь спиртобензол, бензин, серный эфир, бензол и в последнее время – хлороформ. По способности экстрагировать битумоиды из торфа наиболее распространенные органические растворители неравнозначны и, по сравнению с бензолом, располагаются в следующий ряд [111, 138, 146]:

Петролейный эфир, $t_{\text{кип}}$ 40–60°C	0.42
Бензин, $t_{\text{кип}}$ 80–90°C	0.83
Бензол, $t_{\text{кип}}$ 75–80°C	1.00
Спиртобензол (1 : 1)	1.37

Азеотропная смесь этилового спирта и бензола извлекает максимальное количество органических веществ из торфа. Предполагалось [92, 115], что она обладает правильным соотношением полярных и неполярных компонентов: высокая полярность этанола должна обеспечивать проникновение смеси в массу обрабатываемого материала, а неполярность бензола должна предотвращать извлечение из торфа соединений, не относящихся к битумоидам, которые этанол в чистом виде мог бы растворить, например, сахара, аминокислоты и др. Однако работы последующих лет свидетельствуют о том, что эти предположения оказались не вполне правильными. Уже в 30-х годах прошлого столетия стало ясно, что считать выход спиртобензольного экстракта за мерило содержания битумоидов слишком рискованно, поскольку сюда попадают вещества, не имеющие с битумоидами ничего общего [69]. Экспериментально показано [30, 125], что спиртобензольные экстракты торфа и растений-торфо-

образователей загрязнены углеводами и азотистыми веществами, а авторы [58] обнаружили в спиртобензольных битумоидах торфа аминокислоты. Был установлен факт растворимости гуминовых кислот в спиртобензоле [40] и показано [116], что при экстракции каустобиолитов спиртобензолом во фракцию битумоидов переходят вещества, близкие по свойствам к гуминовым кислотам. Авторы [116] пришли к выводу, что последние являются этерифицированной формой гуминовых кислот, причем этерификация происходит во время экстракции спиртобензолом, в результате чего выход гуминовых кислот из бурого угля получается меньше, чем после экстракции бензолом, так как некоторая их часть (фракция гиматомелановых кислот) в первом случае растворяется в спирте и переходит во фракцию битумоидов [131]. В спиртобензольный экстракт переходят также этерифицированные гуминовые кислоты со свойствами гиматомелановых кислот. Таким образом, авторы [131] подтвердили вывод о том, что при обработке каустобиолитов спиртобензолом происходит образование продуктов этерификации гуминовых веществ. Этот процесс особенно четко прослеживается у деминерализованных минеральными кислотами образцов торфа, так как при этом дополнительно высвобождаются новые реакционноспособные карбоксильные группы, взаимодействующие со спиртом. Образующиеся эфиры гуминовых кислот растворимы в спирте и переходят, по крайней мере, частично во фракцию битумоидов.

Следовательно, количественный выход битумоидов, выделенных спиртобензолом, будет выше по сравнению с истинным содержанием веществ этой группы в торфе, а гуминовых веществ – заниженным. Битумоиды, выделенные из торфа спиртобензолом, по сравнению с бензольными битумоидами, характеризуются более высоким содержанием азота, серы и кислорода и пониженным – углерода. Таким образом, результаты вышеуказанных работ однозначно свидетельствуют о целесообразности отказа от применения спиртобензола для количественного определения битумоидов.

Бензин, используемый при промышленном получении воска, хорошо экстрагирует лишь восковую часть битумоидов и недостаточно извлекает смолы. Продукты, выделенные из торфа бензином, содержат около 25% смол и 75% восков, а дополнительно полученный бензольный экстракт состоит в основном из смол, к которым примешан в небольшом количестве воск [27–30, 98, 111, 125]. Эфир, напротив, лучше экстрагирует кислотную часть битумоидов (смоляные кислоты, карбоновые кислоты и т.п.), но недостаточно полно извлекает воски. Бензол значительно лучше экстрагирует и воски, и смолы, поэтому в практике аналитиков получил наибольшее распространение.

**Таблица 1.** Выход битумоидов из торфа низинного типа при экстракции разными растворителями, % к органическому веществу

Вид торфа	Степень разложения, торфа, %	Эфир	Бензол	Хлороформ
Древесный	40–45	1.12	1.97	2.73
Ольховый	45–50	1.57	2.66	3.80
Древесно-тростниковый	40–45	2.40	4.75	6.05
Осоковый	30–35	2.35	4.11	6.34

ние [73], однако сравнительная оценка эффективности бензола, хлороформа и эфира [12] показала, что при исчерпывающей экстракции в аппарате Грефе наибольшее количество битумоидов из торфа извлекается хлороформом (табл. 1).

Проведенное в дополнительном опыте последовательное извлечение битумоидов указанными в табл. 1 экстрагентами показало, что из низинного древесно-тростникового торфа бензолом извлечено битумоидов 2%, хлороформом дополнительно 1.09%, эфиром – 0.05%. Из этого же торфа только хлороформом извлечено 2.90%, дополнительно бензолом – 0.16% битумоидов. Аналогичные результаты, полученные при анализе других образцов торфа, позволили сделать вывод, что хлороформ является более эффективным средством извлечения битумоидов из торфа, чем бензин, бензол или эфир. Данные по частичной экстракции битумоидов из верхового торфа при 40°C показали возможность увеличения выхода битумоидов при применении смесей органических растворителей – хлороформ, этилацетат, метилтрет-бутиловый эфир с этанолом [57, 83], однако пока не ясен вопрос о наличии примесей других веществ в таких экстрактах. Не ясен химический состав экстрактов, полученных в других работах при извлечении из верхового торфа битумоидов этанолом, гексаном, этоксиэтаном, этилацетатом, тетрахлометиленом, и смесью этанола и гексана – все без нагревания и при температуре кипения растворителей [129], а также при обработке торфа, высушенного методом вымораживания, смесью метилацетата и циклогексана [137, 139].

В настоящее время для определения содержания битумоидов при групповом анализе торфа, торфяных почв и гумифицированных растительных материалов предпочтение отдается хлороформу либо бензолу [9, 12–15, 73] как наиболее изученным растворителям.

Для экстракции битумоидов наиболее подходящей считается температура на 2–5°C ниже точки кипения растворителя [28], но в методиках группового анализа экстракция осуществляется в аппаратах Грефе при температуре кипения растворителя, либо в аппаратах Сокслетта при температуре 40–50°C.

Вопрос о наиболее подходящей влажности торфа для экстракции битумоидов пока не решен,

известна лишь общая линейная зависимость увеличения выхода битумоидов с повышением влажности торфа от 0 до 60% [28, 104, 143]. Разные исследователи указывают на разную оптимальную влажность торфа для экстракции битумоидов: 34–37% [104], 15–20% [143], 10–30% [67, 68]. С увеличением влажности верхового торфа от 10 до 60% снижается длина углеводородных цепей с C<sub>24</sub> до C<sub>17</sub> у соединений, экстрагируемых органическими растворителями, т.е. увеличение влажности торфа препятствует полноте экстракции веществ с длинными цепями, но при этом возрастает количество переходящих в экстракт органических кислот [57].

Таким образом, из анализа научной литературы следует, что на выход и качество битумоидов сильно влияют генетические и химико-технологические факторы: тип, вид, ботанический состав, зольность, кислотность и размер частиц торфа, а также температура, давление, продолжительность экстракции и химический состав (природа) экстрагента. В связи с этим, по-видимому, трудно или невозможно достичь полного извлечения битумоидов из торфа без примесей других веществ и без изменения качества экстрактов, поэтому данные, получаемые в рамках группового анализа, как правило, лишь приблизительно отражают реальное содержание битумоидов в торфе. Наиболее полные сведения о содержании и качестве битумоидов в торфе и буром угле представлены в работах [27–30, 73, 133, 135, 151, 152].

**Водорастворимые вещества.** Следующим компонентом, выделяемым из торфа после извлечения битумоидов, является группа водорастворимых органических веществ, состоящая из соединений различных классов: моно- и олигосахаридов, аминокислот, альдегидов, фенолов, органических кислот, аминокислот, водорастворимых фракций гуминовых кислот, лигнина, фульвокислот и др. Несмотря на большие различия в строении молекул эти вещества имеют одно общее свойство – способность растворяться в воде.

Знания о содержании в торфе водорастворимых веществ необходимы при изучении процессов торфообразования, загрязнения вод водоприемников при осушении болот и торфяных месторождений, а также при попадании болотных вод подземными путями в источники водоснабжения. Водорастворимые вещества торфа находят

все большее применение в разных технологиях, например, при подземном и кучном выщелачивании металлов, в бальнеологии, косметике и др. Весьма важно знать содержание водорастворимых веществ в органических удобрениях и питательных субстратах на основе торфа для выращивания растений, так как эти вещества являются ближайшим резервом питания почвенных микроорганизмов и содержат биологически активные компоненты.

Анализ литературных и собственных экспериментальных данных позволяет сделать ряд обобщений, относящихся к выделению водорастворимых веществ из торфа, а именно: 1) в процессе продолжительной экстракции торфа водой при 96–98°C (кипящая водяная баня) одновременно с экстракцией водорастворимых веществ происходят термические и гидролитические изменения молекул гемицеллюлоз, лигнина, гуминовых и фульвокислот, сопровождающиеся образованием их фрагментов с уменьшенными молекулярными массами и частичным переходом в водный раствор [12, 45, 69, 85, 115]. Известный в быту процесс приготовления пищи при нагревании, например варка, направлен на уменьшение молекулярных масс белков, полисахаридов и других высокомолекулярных соединений. Следовательно, после выделения водорастворимых веществ при 96–98°C на кипящей водяной бане некоторые высокомолекулярные компоненты торфа будут частично разрушены, что неизбежно должно сказаться на их свойствах и выходе; 2) из торфа и негумифицированных растительных тканей невозможно провести исчерпывающее извлечение водорастворимых веществ даже при очень длительной (до 1000 ч) обработке на кипящей водяной бане из-за перманентного процесса гидролиза природных биополимеров, следовательно, любой промежуток времени, в течение которого выделяют водорастворимые вещества, является производным, научно не обоснованным, а результаты — не вполне определенными, зависящими от продолжительности и условий экстракции [12, 45, 85, 115], поэтому каждый исследователь подбирает наиболее приемлемую продолжительность выделения водорастворимых веществ, исходя из целей исследования; 3) по указанным причинам из предварительно экстрагированного водой торфа часто получается заниженный выход гемицеллюлоз и гуминовых кислот [12]; 4) выделенные водорастворимые соединения не могут быть отнесены к какому-либо определенному классу веществ и представляют собою смесь сахаров, аминокислот, карбоновых кислот, водорастворимой части гуминовых веществ, лигнина, фенолов, хинонов и многих других веществ, а также образующихся новых органических соединений, например, водорастворимых меланоидинов, за счет протекания реакции карбонил-амин-

ной конденсации при нагревании углеводов и аминокислот в процессе анализа; 5) органическое вещество торфа при нагревании с водой окисляется [115] и изменяется молекулярная структура, как минимум, некоторых его компонентов; 6) водорастворимые соединения, содержащиеся в негумифицированных растительных тканях, не могут загрязнять гуминовые кислоты торфа в момент их выделения щелочью [12], поэтому нет смысла в удалении водорастворимых соединений перед выделением гуминовых кислот, как это предусмотрено в некоторых методиках группового анализа; 7) из литературных данных о содержании водорастворимых веществ в торфе разного ботанического состава и степени разложения пока не сделано принципиально важных выводов научного или прикладного значения.

Учитывая изложенное, можно заключить, что при выполнении группового анализа органического вещества торфа экстракция водорастворимых веществ не должна предшествовать выделению других групп веществ. При необходимости водорастворимые вещества следует выделять из отдельной навески торфа [12, 14, 102, 103, 117, 129].

**Гуминовые вещества.** В групповом анализе торфа принципиально важен вопрос о средствах и режимах извлечения гуминовых веществ. В торфе часть этих специфических веществ находится в свободном состоянии, другая часть связана с минеральными компонентами. Параллельное течение процессов новообразования и разрушения гуминовых веществ в торфогенном слое приводит к тому, что в торфе гуминовые кислоты представлены широким набором фракций, находящихся на разных стадиях “химической зрелости” и связанных друг с другом непрерывной цепью взаимных переходов [8]. Последнее обстоятельство осложняет отделение “химически зрелых” гуминовых кислот от начальных и промежуточных продуктов гумификации.

Описано несколько десятков различных средств экстракции гуминовых веществ [18, 19, 46, 63, 69, 80, 81, 92, 135], которые можно объединить в три большие группы: едкие и углекислые щелочи, соли, органические растворители и их смеси. Применение при групповом анализе полярных органических растворителей — ацетона, диоксана, пиридина, спиртов, аминоспиртов, диметилформамида, диметилсульфоксида, муравьиной кислоты и др. ограничивается рядом обстоятельств. Во-первых, большинство органических растворителей необратимо присоединяется к гуминовым веществам или сорбируется ими, искажая данные по их выходу и химическому составу [80, 81]; во-вторых, они полностью не извлекают гуминовые вещества из каустобиолитов [63, 81]; в-третьих, многие растворители экстрагируют из торфа, кроме гуминовых веществ, ряд

других компонентов – лигнин, битумоиды. По этим причинам применение органических растворителей при групповом анализе органического вещества торфа неприемлемо. Вместе с тем в работах по фракционированию гуминовых веществ с целью получения фракций с заданными свойствами применение органических растворителей может быть вполне оправдано и технологично, но к методам анализа группового состава торфа это отношения не имеет.

Представляет интерес применение ацетилбромида [10, 36, 37]. Считается, что в этом реактиве полностью растворяется негумифицированное органическое вещество и не растворяются вещества, образовавшиеся в процессе гумификации. К недостаткам этого метода следует отнести повышенную жесткость обработки органического вещества [92, 120, 148] и присоединение 4–10% брома к гуминовым кислотам [92].

Для выделения гуминовых веществ наиболее широко используются водные растворы щелочей, однако гуминовые кислоты при этом могут загрязняться продуктами искусственной гумификации, если в анализируемой пробе присутствует негумифицированное органическое вещество [12, 65, 66, 69]. Неоднократно отмечалось [12, 64, 71, 142, 149, 150], что в процессе извлечения щелочью гуминовые кислоты окисляются, и в них изменяется содержание функциональных групп, поэтому предложены методы экстракции гуминовых веществ в атмосфере инертного газа [149, 150]. Доказано [12, 16, 81], что щелочная обработка, особенно при нагревании, приводит к изменению макромолекул гуминовых кислот, извлеченных из торфа нейтральным раствором пиррофосфата натрия, и образованию значительных количеств низкомолекулярных фрагментов. Разрушающее действие горячей щелочи на гуминовые кислоты, извлеченные из торфа 0.1 М NaOH при комнатной температуре (18–25°C), проявляется в смещении максимума на гель-хроматограммах в сторону низкомолекулярных веществ, образующихся за счет разложения высокомолекулярных фракций при нагревании раствора гуматов натрия до 96–98°C. При щелочном гидролизе от гуминовых кислот отщепляются неокрашенные органические соединения, количество которых может достигать 50% от массы органического вещества гуминовых кислот [12, 21].

Экспериментально показано, что при увеличении концентрации гидроксида натрия с 0.4 до 5% в растворах гуминовых веществ торфа, полученных при 18–22°C, и последующем выдерживании таких растворов в течение 48 ч без нагревания происходит значительное снижение величины оптической плотности, свидетельствующее об уменьшении систем полисопряжения в их молекулах под влиянием щелочного гидролиза [19].

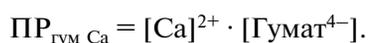
При нагревании щелочных растворов гуминовых веществ, полученных при 18–22°C, сначала происходит интенсивное увеличение величины оптической плотности, обусловленное увеличением систем полисопряжения в их молекулах за счет реакций конденсации, причем наиболее выражен этот процесс в первые 30 мин нагревания при 96–98°C, а при дальнейшем выдерживании этих растворов на кипящей водяной бане величина оптической плотности начинает медленно уменьшаться, что свидетельствует об уменьшении систем полисопряжения в растворах под влиянием щелочного гидролиза. Уменьшение систем полисопряжения в молекулах гуминовых веществ продолжается и после прекращения нагревания при последующем выдерживании растворов при 18–20°C в течение 48 ч, при этом процесс идет столь интенсивно, что величина оптической плотности становится меньше, чем у исходного раствора [19].

Таким образом, вполне определенно можно сказать, что в процессе экстракции гуминовых веществ щелочью из торфа при нагревании параллельно протекают противоположные процессы деструкции и конденсации их молекул с преобладанием в первые 30 мин процессов конденсации, а в последующее время – процессов деструкции независимо от температуры в пределах от 18 до 98°C. Это означает, что экстракция гуминовых веществ щелочью, особенно при нагревании, искажает их молекулярную структуру.

Методом фракционного извлечения гуминовых кислот из торфа гидроксидом натрия доказано, что к собственно гуминовым кислотам можно отнести только препараты, которые выделены без нагревания, а продукты, полученные дополнительно при 80°C, не могут быть отнесены к гуминовым кислотам по их качественным характеристикам [70, 71, 97]. Использование растворов солей позволяет создать мягкие условия для выделения гуминовых веществ, однако их извлечение из торфа происходит недостаточно полно [2, 12, 16, 19, 24, 59, 63, 132]. В некоторых методиках вводится прием декальцирования торфа и торфяных почв разбавленной минеральной кислотой (0.02–0.1 н.) или 1 н. раствором сернокислого натрия [65, 102, 150]. Предполагалось [65, 102], что гуматы поливалентных катионов – кальция, железа и др. нерастворимы в водных растворах щелочей, а гуминовые кислоты растворимы, следовательно, определив в декальцированном и недекальцированном образцах содержание гуминовых веществ, можно по разнице между этими определениями найти то количество их, которое предположительно связано с кальцием, и полуторными окислами. В действительности это оказалось не совсем так: исследования порогов коагуляции показали, что торфяные гуматы кальция растворяются в 0.1 н. NaOH в количествах нескольких десятков мг-экв/л, а гуматы магния –

более 100 мг-экв/л [3, 11, 17, 70, 71], поэтому получается неопределенность результатов, при использовании метода [102].

Предположение о нерастворимости гуматов двух- и трехвалентных металлов в щелочных средах [65, 102] не согласуется с экспериментальными данными [3], показывающими, что гуматы кальция, магния, бария, алюминия и железа при  $pH = 7$  и выше в присутствии катионов калия и натрия переходят в раствор так же, как и свободные гуминовые кислоты, особенно при нагревании до  $96-98^{\circ}C$  [11, 53]. В щелочной среде на образование растворимых и нерастворимых металл-гуминовых соединений в большой степени влияет соотношение между количеством ионов металлов и гуминовых веществ [11, 61, 96]. Гуминовые вещества торфа при соотношении  $Me:GV > 1$  образуют нерастворимые металл-гуминовые комплексы, а при соотношении  $Me:GV < 1$  – растворимые [61]. Это вызвано как вовлечением в процесс комплексообразования функциональных групп различной силы, так и возможностью связывания катионом нескольких разных молекул  $GV$  [53, 61]. Роль данного соотношения становится понятной, если учесть, что образование осадков происходит при достижении определенной величины произведения растворимости соли гумата, например кальция [48]:



В данном случае рассмотрена модель молекулы гуминовой кислоты с четырьмя карбоксильными группами, однако гуминовые кислоты разного генезиса и их отдельные фракции имеют разное количество карбоксильных групп, что является одной из причин, по которым наблюдается разная величина порогов коагуляции гуминовых кислот разного генезиса и их фракций [11, 17, 48, 61, 96].

Методом гель-фильтрации доказано [17], что образованию осадков гуматов кальция в щелочной среде предшествует соединение нескольких молекул гуминовых кислот металлическими мостиками в один ассоциат, причем такие укрупненные надмолекулярные образования растворимы в щелочной среде до достижения молекулярных масс около 200–300 тыс., и лишь при дальнейшем укрупнении они образуют микроагрегаты с поверхностью раздела фаз и выпадают в осадок. Методом ЭПР установлено, что при выделении из торфа низинного типа в раствор переходят не только свободные гуминовые вещества, но и связанные с железом и другими поливалентными катионами [24], что согласуется с результатами исследований водорастворимых гуминовых веществ природных вод [34, 136]. Несмотря на это, была зарегистрирована некоторая разница в выходе гуминовых кислот из декальцированных и недекальцированных образцов торфа и торфяных

почв [102]. Эту разницу можно объяснить тем, что авторы проводили лишь однократную экстракцию гуминовых веществ. При многократной, “исчерпывающей” обработке торфа щелочью после декальцирования разница в выходе гуминовых кислот уменьшается, а результаты становятся не вполне определенными, зависящими от количества повторных экстракций. При однократной обработке недекальцированного торфа щелочью в экстракт переходит часть свободных и некоторое количество связанных с поливалентными катионами гуминовых веществ. В последующие экстракты по мере вывода кальция, железа, алюминия и других поливалентных катионов из сферы реакции обмена в щелочные вытяжки переходят новые порции гуминовых кислот как свободных, так и связанных с ионами кальция и других металлов. Декальцирование лишь ускоряет экстракцию гуминовых веществ, связанных с поливалентными катионами, но не позволяет четко отделить их от свободных гуминовых веществ.

Железо и алюминий могут находиться в препаратах гуминовых кислот не только в обменной форме [3, 4, 34]. Значительные количества их удерживаются гуминовыми кислотами даже в том случае, когда образец тщательно промыт растворами солей одно- и двухвалентных катионов. Образуются так называемые железогуминовые и алюминийгуминовые вещества, которые так же хорошо растворяются в щелочи, как и свободные гуминовые кислоты, хотя фактически они не обменно связаны с алюминием и железом. Исследования экстракции гуминовых кислот из торфа и порогов их коагуляции подтвердили эти факты [11, 17, 24, 61, 128].

Таким образом, попытки разделить гуминовые вещества торфа на свободные и связанные с поливалентными катионами с помощью существующих методов пока не дают достаточно определенных результатов. В большинстве методик предусматривается суммарное выделение гуминовых кислот, причем к наиболее перспективным средствам их экстракции относятся водные растворы пиродифосфата натрия и едких щелочей [2, 8, 14, 19, 25, 42, 45, 54, 53, 65, 66, 73, 115, 132, 135, 137, 144–150].

Для обоснования мягких условий, обеспечивающих полное выделение гуминовых веществ из торфа в наименее измененном виде и с наименьшим содержанием примесей, были экстрагированы обезбитуминированные хлороформом образцы торфа и негумифицированных тканей тростника водными растворами пиродифосфата натрия, бикарбоната натрия и едкого натра при  $18-22$  и  $80^{\circ}C$  – все варианты до и после предварительного кислотного гидролиза [12]. Без нагревания проводили три экстракции по 20 ч каждая, а при  $80^{\circ}C$  – три экстракции по 1 ч. Оказалось, что

**Таблица 2.** Выход гуминоподобных кислот из негумифицированных тканей тростника и гуминовых кислот из тростникового торфа до (А) и после (Б) кислотного гидролиза, % к органическому веществу

Экстрагент	рН	Температура, °С	Корни тростника		Стебли тростника		Листья тростника		Тростниковый торф, R = 20%		Тростниковый торф, R = 50%	
			А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.0	20	0	0	0	0	следы	0.4	5.7	—	9.2	—
0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.2	20	0	—	0	—	0.4	—	—	—	—	—
0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.5	20	0	—	0	—	0.8	—	—	—	—	—
0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8.5	20	0	—	0	—	1.2	—	—	—	—	—
0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.8	20	0.4	0.6	0.5	0.8	2.0	3.0	8.2	—	13.6	—
0.1 М NaHCO <sub>3</sub>	8.2	20	—	—	—	—	—	—	—	—	2.3	—
0.1 М NaHCO <sub>3</sub>	8.2	80	0.1	—	0.2	—	2.4	4.8	—	—	19.7	—
0.02 NaOH	12.4	20	1.0	2.5	2.0	3.0	3.1	3.7	—	—	—	—
0.02 NaOH	12.4	80	3.0	3.7	5.0	5.5	9.5	18.1	35.2	46.1	47.0	—
0.05 NaOH	12.4	20	1.1	2.8	2.4	3.5	3.2	6.2	—	—	—	—
0.0625 NaOH	12.4	80	1.2	3.0	2.9	3.7	3.9	7.0	—	—	—	—
0.1 NaOH	12.8	20	1.3	3.4	4.0	4.2	5.7	12.9	27.1	—	31.3	—
0.1 NaOH	12.8	80	—	—	—	—	—	—	—	47.9	—	49.3
Последовательно 0.1 М Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> и 0.025 М NaOH	—	20	—	—	—	—	—	—	29.7	—	33.0	—

*Примечание.* Ноль означает отсутствие вещества (определение проводилось), прочерк — отсутствие данных (определение не проводилось).

только нейтральный раствор пиродифосфата натрия при 18–22°C не извлекает гуминоподобные вещества из негумифицированных тканей тростника (табл. 2). Аналогичные результаты получены при попытке извлечь гуминоподобные вещества нейтральным раствором пиродифосфата натрия из негумифицированных стеблей и листьев пушицы (*Eriophorum vaginatum*), листьев и древесины ольхи (*Alnus glutinosa*), собранных в конце вегетационного периода в момент листопада, однако из этих же материалов после гумификации в течение 12 мес в торфогенном слое неосушенных болот нейтральным пиродифосфатом натрия были извлечены гуминовые вещества в количестве от 0.2 до 1.1%. Это означает, что в аналогичных условиях водным раствором пиродифосфата натрия из торфа извлекаются только те гуминовые кислоты, которые образовались в результате процесса гумификации. Во всех остальных вариантах происходило извлечение разных количеств органических веществ из негумифицированных тканей, которые при подкислении до рН 1–2 выпадали в осадок аналогично гуминовым кислотам. Исчерпывающего выделения гуминоподобных веществ не наблюдалось даже при 15 обработках без нагревания по 20 ч каждая и 15 обработках при 80°C по 2 ч каждая, что свидетельствует о постоянном новообразовании гуминоподобных веществ из негумифицированных растительных тканей при экстракции щелочами [12].

мифицированных растительных тканей при экстракции щелочами [12].

Принципиальное значение имеет вопрос о целесообразности экстракции гуминовых веществ до или после выделения легкогидролизуемых веществ. Из данных табл. 2 видно, что во всех вариантах опыта после кислотного гидролиза выход гуминоподобных веществ из негумифицированных растительных материалов значительно выше, чем из этих же материалов, не подвергавшихся кислотному гидролизу. Следовательно, предварительный кислотный гидролиз способствует искусственному синтезу гуминоподобных веществ из негумифицированных растительных тканей, что согласуется с данными других исследователей [26], которые попеременным воздействием кислотой и щелочью при нагревании получили гуминоподобные вещества из негумифицированных растений-торфообразователей и даже из хлопковой целлюлозы.

Выход гуминовых кислот из прогидролизованного 2%-ной соляной или 5%-ной серной кислотой торфа низкой степени разложения выше, чем из негидролизованного, а из торфа высокой степени разложения выход гуминовых кислот в аналогичных условиях остается без изменений или незначительно снижается [12, 31]. Это объясняется тем, что в волокнистой негумифицированной части малоразложившегося торфа присутствует

**Таблица 3.** Влияние кислотного гидролиза торфа на фракционный состав гуминовых кислот (ГК), %

Вид и степень разложения (R) торфа	Высаливаемая фракция (серые ГК)	Невысаливаемая фракция (бурые ГК)
ГК выделены без предварительного кислотного гидролиза торфа		
Тростниковый, R = 40%	Следы	100
Тот же, ГК прогидролизваны 2%-ной HCl (96°C)	37.7	62.3
Осоковый, R = 25%	Следы	100
Древесный, R = 50–55%	То же	100
Гипновый, R = 10–15%	»»	100
ГК выделены после гидролиза торфа 2%-ной HCl		
Тростниковый, R = 40%	45.1	54.9
Осоковый, R = 25%	75.7	24.3

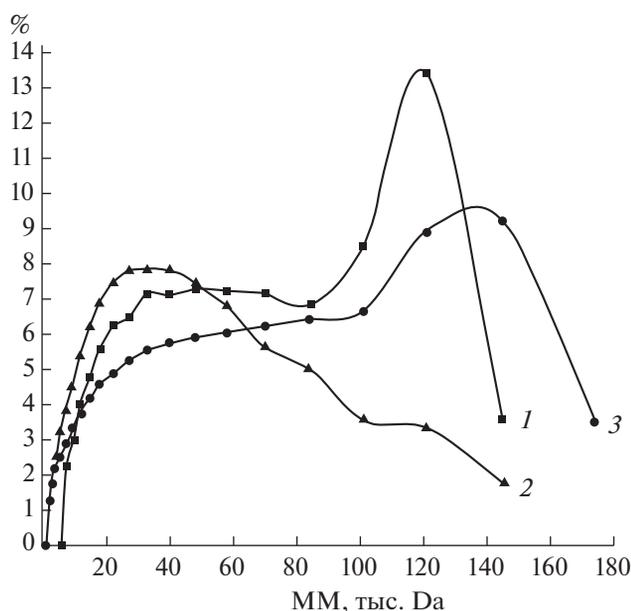
значительное количество веществ, например, лигнина, углеводов, полипептидов, способных при попеременном нагревании с кислотой и щелочью превращаться в гуминоподобные соединения, по механизму карбонил-аминной конденсации и другим реакциям. В торфе с высокой степенью разложения содержание таких веществ невелико, поэтому выход гуминовых кислот из него мало зависит от предварительного кислотного гидролиза.

Цель предварительного кислотного гидролиза торфа состоит в удалении легкогидролизуемых углеводов, чтобы не загрязнять ими гуминовые кислоты при экстракции щелочью, однако специальные исследования [74] показали, что препараты гуминовых кислот, выделенные из торфа после предварительного кислотного гидролиза, содержат углеводы, т.е. цель не достигается, а молекулярная структура гуминовых кислот при этом радикально изменяется [8, 12, 16, 43]. На недопустимость кислотного гидролиза торфа перед выделением гуминовых кислот указано в работе [46]: из-за побочных процессов конденсации аминокислот с углеводами по типу реакции Майяра, продукты которой загрязняют гуминовые вещества искусственными гуминоподобными соединениями.

Исследования показали, что под воздействием кислотного гидролиза гуминовые кислоты изменяются столь сильно, что коренным образом изменяется их фракционный состав (табл. 3). Если в гуминовых кислотах до гидролиза серой фракции, высаливаемой хлористым натрием, практически не было, то в результате кислотного гидролиза торфа или гуминовых кислот эта фракция появлялась в больших количествах. Это означает, что под воздействием кислотного гидролиза часть бурых гуминовых кислот торфа изменила молекулярную структуру (молекулы обогатились гидрофобными фрагментами) и приобрела способность к осаждению хлористым натрием.

В процессе кислотного гидролиза гуминовые кислоты перестраивают молекулярную структуру в двух направлениях: во-первых, отщепляется часть периферических цепей, во-вторых, увеличивается молекулярная масса за счет протекания процессов конденсации [8, 12, 16]. В результате этих и, возможно, других процессов в составе гуминовых кислот торфа искусственно образуется высаливаемая фракция независимо от того, когда осуществлялся кислотный гидролиз: до или после выделения гуминовых кислот из сырья. Из данных табл. 3 видно, что при кислотном гидролизе гуминовых кислот тростникового торфа образовалось 37.7% серой фракции, а при гидролизе этого же торфа до извлечения гуминовых кислот серой фракции образовалось 45.1%. Очевидно, что дополнительное количество серых гуминовых кислот, равное 7.4%, образовалось из негумифицированных соединений торфа, либо из промежуточных продуктов гумификации. Если фракционировать методом высаливания гуминовые кислоты, полученные после кислотного гидролиза торфа, как принято в методике Инсторфа [54, 73, 95], то можно прийти к ошибочному выводу о наличии в их составе высаливаемой фракции, т.е. метод Инсторфа сильно искажает данные о количестве и фракционном составе гуминовых кислот, содержащихся в торфе.

Предложено [92] в процессе группового анализа проводить кислотный гидролиз гуминовых кислот после их выделения. Недостатком этого приема является отщепление части периферических цепей от молекул гуминовых кислот, представленных в основном алифатическими и неконденсированными ароматическими структурными единицами, поэтому гуминовые кислоты после кислотного гидролиза содержат больше углерода, по сравнению с негидролизированными препаратами, меньше азота и водорода, в них изменяется содержание функциональных групп [8, 12, 44, 46, 74]. Отщепление боковых цепей в ре-



**Рис. 1.** Влияние щелочного и кислотного гидролиза на молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот тростникового торфа: 1 — исходные ГК, выделенные 0.1 н. NaOH; 2 — ГК после гидролиза 2%-ным NaOH в течение 2 ч при 96–98°C; 3 — ГК после дополнительного гидролиза 2%-ной HCl в течение 2 ч при 96–98°C.

зультате кислотного гидролиза должно приводить к уменьшению молекулярных масс гуминовых кислот. Однако в действительности получается наоборот [12, 16], так как параллельно с процессом деструкции при кислотном гидролизе в гетерогенной среде происходит противоположный процесс конденсации молекул гуминовых кислот. После кислотного гидролиза препарат гуминовых кислот, выделенных нейтральным раствором пирофосфата натрия без нагревания, имел среднюю молекулярную массу 32640 Da, а исходный — 9870 Da [8, 12, 16]. Радикальное изменение молекулярно-массового распределения гуминовых кислот в результате кислотного гидролиза происходит в течение 15-минутного гидролиза гуминовых кислот, а возможно, и меньше [16].

На рис. 1 показано, что щелочной гидролиз уменьшает величину молекулярных масс ГК, а последующий кислотный — увеличивает, т.е. в обоих случаях происходит перестроение макромолекул ГК. Сопровождается ли конденсация гуминовых кислот образованием новых структурных единиц ароматического строения, пока не установлено, однако доказано, что при кислотном гидролизе лигнина — вещества, участвующего в образовании гуминовых кислот, происходит синтез новых ароматических структурных единиц [126]. Таким образом, в процессе выделения гуминовых веществ из торфа следует избегать на-

гревания в условиях щелочной и кислой среды, так как при этом происходит существенное искажение молекулярной структуры гуминовых кислот, а в слаборазложившемся торфе имеет место искусственный синтез гуминоподобных соединений в количествах 30% и более [12, 26, 46]. Для полного извлечения гуминовых веществ из торфа в минимально измененном виде целесообразно осуществлять их экстракцию без нагревания в виде двух фракций: первую — чередующимися обработками 0.1 М пирофосфата натрия с pH 7 и водой, вторую — 0.1 М NaOH. Применение только 0.1 М нейтрального раствора пирофосфата натрия без дополнительного извлечения гуматов натрия водой неоправданно, так как получается неполный выход гуминовых кислот. Выделенная таким способом фракция представлена собственно гуминовыми кислотами, поскольку она наиболее ароматизирована, содержит наименьшее количество боковых цепей и не загрязнена искусственными гуминоподобными веществами [12, 128].

В торфе низинного типа пирофосфатная фракция представляет собой водорастворимые гуминовые кислоты, связанные с кальцием, железом и другими поливалентными металлами в надмолекулярные структуры, поэтому без удаления поливалентных металлов они в воде не растворяются. Пирофосфат натрия при pH 7 разрушает связи гуминовых кислот с поливалентными металлами и образует с ними нерастворимые соединения, поэтому реакция обмена идет до конца, а образующиеся при этом гуматы натрия в нейтральной среде переходят в раствор [20–24]. Поскольку реакции щелочного и кислотного гидролиза торфа при pH 7 не имеют места, то можно с большой долей вероятности полагать, что вся сумма гуминовых кислот, растворимых в нейтральном растворе пирофосфата натрия, является водорастворимой формой, связанной с поливалентными катионами. Если бы эти гуминовые кислоты не были связаны с поливалентными катионами, то они вымылись бы из торфа болотными водами за пределы торфяной залежи.

В торфе верхового типа среда кислая и катионов поливалентных металлов практически нет, поэтому нерастворимые в воде надмолекулярные структуры гуминовых веществ образуются по другому механизму — за счет межмолекулярных водородных связей. В молекулах гуминовых кислот имеются функциональные группы (карбок-ильные, гидроксильные), в которых атомы водорода связаны с сильно электроотрицательными атомами кислорода. В таких группах атомы водорода поляризуются вследствие смещения электронов к атомам кислорода. Состояние и свойства поляризованных атомов водорода приближаются к состоянию и свойствам ионов водорода  $H^+$ . Вследствие этого появляется возможность образования водородных связей между

функциональными группами разных молекул или между разными фрагментами одной молекулы. Благодаря возникновению межмолекулярных водородных связей в кислом верховом торфе образуются сначала растворимые в воде ассоциаты молекул, а при дальнейшем укрупнении ассоциатов образуются нерастворимые в воде микроагрегаты гуминовых кислот [11, 22]. Образование ассоциатов и микроагрегатов по такому механизму широко распространено в природных и синтетических средах. Например, из-за наличия сильных водородных связей серная кислота не летуча, а муравьиная кислота даже в парах существует в виде ассоциатов молекул, так как энергия водородной связи между молекулами муравьиной кислоты составляет 16 ккал/моль.

Энергия водородных связей гуминовых веществ пока не изучена, но вполне очевидно, что ее достаточно, чтобы молекулы прочно удерживались в микроагрегатах и не растворялись в воде. Для того, чтобы молекулы гуминовых кислот растворились в воде, необходимо разрушить водородные связи между ними, что достигается созданием нейтральной или щелочной среды с замещением водорода карбоксильных групп на одновалентные катионы натрия, калия, аммония и др. В отличие от гуминовых кислот твердые сухие препараты гуматов одновалентных катионов не имеют межмолекулярных водородных связей и поэтому хорошо растворяются в воде. На этом свойстве основано промышленное производство водорастворимых гуматов аммония, натрия, калия. Гуминовые кислоты, выделяемые из торфа пирофосфатом натрия с рН 9.8–10.6, содержат примеси продуктов неполной гумификации и искусственно созданных (табл. 2), а сами гуминовые кислоты могут быть частично разрушены [1, 12, 44, 46, 57, 74, 128]. Именно поэтому при групповом анализе торфа для извлечения первой фракции гуминовых кислот рекомендуется использовать водный раствор пирофосфата натрия с рН 7 [14]. Вторую фракцию гуминовых кислот целесообразно извлекать 0.1 н. NaOH без нагревания при модуле 1:50 и выше [11, 12, 14, 97], в этих условиях нет необходимости применять щелочь более высокой концентрации. Осаждение гуминовых кислот целесообразно проводить при рН 1 немедленно после отделения вытяжки от остатка торфа, так как при продолжительном нахождении гуминовых веществ в щелочном растворе даже без нагревания происходит изменение их молекулярной структуры [16, 19, 52, 56, 57, 70, 71, 142]. Низкая величина оптической плотности, высокое содержание гидролизующих веществ и ряд других признаков [8, 16, 71, 97] позволяют отнести фракцию гуминовых кислот, извлекаемую дополнительно (после пирофосфата) щелочью, к промежуточным продуктам гумификации. Извлекать третью фракцию гуминовых кислот до-

полнительной обработкой остатка торфа щелочью при 80–100°C нецелесообразно, так как получающийся продукт по свойствам не может быть отнесен к гуминовым кислотам [70, 71, 97] и, кроме этого, горячая щелочь разрушает молекулы гуминовых кислот [12, 16, 19, 25].

Условность предложенного способа разделения гуминовых кислот на фракции собственно гуминовых кислот и промежуточных продуктов гумификации вполне очевидна. Несомненно, что в силу диалектического единства противоположных процессов образования и разрушения гуминовых веществ в природных условиях пирофосфатная фракция также состоит из молекул, находящихся на разных стадиях “химической зрелости”. В этом смысле фракционирование можно осуществлять без конца вплоть до выделения отдельных молекул, но такое фракционирование выходит за рамки группового анализа, цель которого дать представление об общем содержании в торфе гуминовых и других веществ и вскрыть глубину и направленность процесса гумификации растительного торфообразователей. Разделение гуминовых веществ на две фракции, извлекаемые последовательно нейтральным раствором пирофосфата натрия и щелочью при рН 12–13 без нагревания, удовлетворяет такому требованию, потому что по соотношению указанных двух фракций можно судить о направленности и глубине процесса гумификации в торфяной залежи [8]: чем больше доля пирофосфатной фракции и меньше щелочной, тем глубже гумифицировано органическое вещество. Извлечение указанных двух фракций гуминовых кислот при групповом анализе органического вещества хорошо отражает генетические особенности исследуемого торфа.

Относительно фульвокислот в научной литературе существуют три точки зрения. Некоторые исследователи [142] отрицают существование этих веществ в природе, считая, что они получаются искусственным путем при обработке гуминовых кислот щелочью. Такое мнение противоречит данным [47, 100, 134], доказывающим, что фульвокислоты существуют в природе в качестве самостоятельной группы веществ и совершают большую геохимическую работу [3, 11, 34, 65, 100, 136]. Вторая точка зрения разделяется большинством исследователей, понимающих под фульвокислотами сумму всех веществ, остающихся в кислых фильтрах после осаждения гуминовых кислот из щелочных и пирофосфатных вытяжек. Именно так определяются фульвокислоты в существующих методиках группового анализа торфа и торфяных почв. Однако эта точка зрения не может считаться полностью правильной, потому что в фильтрате, остающемся после осаждения гуминовых кислот, содержатся органические вещества, не имеющие с фульвокислотами ничего общего: моно- и олигосахара, фрагменты макро-

молекул полисахаридов, лигнина, фенолы, аминокислоты, альдегиды и ряд других соединений, принадлежащих к разным классам [43, 86, 89, 90, 117, 134]. Поэтому было предложено по ряду объективных характеристик достаточно четко отличать собственно фульвокислоты, относящиеся к классу специфических гуминовых веществ, от неспецифических веществ индивидуальной природы с известным строением молекул [89, 90]. В кислых фильтратах, остающихся после осаждения гуминовых кислот при анализе торфа, торфяных почв и лесных подстилок, эти неспецифические соединения, загрязняющие фульвокислоты, содержатся в количествах, многократно больших, чем собственно фульвокислоты [43, 47, 86, 89, 90, 127, 134, 143]. Понимая ошибочность определения фульвокислот в виде суммы всех органических веществ кислого фильтрата, остающегося после отделения гуминовых кислот, американские и немецкие исследователи [92, 146, 147] вообще отказались учитывать эту группу веществ при разделении торфа на компоненты и жидкость, содержащую фульвокислоты, выбрасывали. Это – другая крайность, исключаящая подведение материального баланса веществ при групповом анализе. Третья точка зрения признает необходимость очистки фульвокислот от примесей. Наиболее распространен способ очистки с помощью активированного угля [86, 90, 127, 134]. Основными недостатками данного метода являются большая трудоемкость, не позволяющая применять его в массовых анализах, и неполная десорбция фульвокислот с угля, не позволяющая точно определить количество фульвокислот в анализируемом материале.

Предложен метод количественного определения фульвокислот в виде аммонийных солей, а для препаративных целей – осаждение в виде бариевых солей из водно-аммиачных вытяжек [100, 101]. Есть все основания полагать, что этот способ дает сведения о количественном содержании фульвокислот, близкие к реальности, но пользоваться им для препаративного выделения нецелесообразно, так как аммиак необратимо присоединяется к фульвокислотам, искажая их молекулярную структуру и химический состав, поэтому многие исследователи выделяют препараты фульвокислот с использованием активированного угля, а количественное их содержание определяют в виде суммы всех органических веществ, остающихся после осаждения гуминовых кислот. Это явное противоречие может быть разрешено путем создания метода, имеющего общую основу для количественного определения и препаративного выделения фульвокислот.

Исследования [12, 14, 79] показали, что фульвокислоты, выделенные на активированном угле по методике [118], могут быть полностью осаждены из раствора в виде бариевых солей при pH 7–

13 в присутствии гидроксида бария. При использовании для этой цели хлористого бария полного осаждения фульвокислот не происходит. Указанный прием позволяет очищать фульвокислоты путем нейтрализации кислых фильтратов, остающихся после осаждения гуминовых кислот, добавлением раствора гидроксида бария до pH 7.0 [12, 14, 79]. Выпадающие в осадок фульваты бария не загрязняются при этом веществами фенольной природы, так как фенольные гидроксилы диссоциируют и вступают в реакцию обмена с барием при более высоких значениях pH. Органические кислоты, содержащиеся в торфе в десятых и сотых долях процента, также не загрязняют фульваты бария, потому что они практически полностью переходят во фракцию битумоидов до извлечения гуминовых веществ. Аминокислоты, полипептиды, фрагменты молекул полисахаридов также не выпадают в осадок в данных условиях. После очистки от катионов бария на ионообменной смоле препараты фульвокислот удовлетворяют аналитическим критериям Д.С. Орлова [89, 90], а по свойствам соответствуют фульвокислотам, очищенным на активированном угле [86, 89, 90]. В методике группового анализа торфа такой прием уже использован [14], несмотря на его трудоемкость.

**Углеводный комплекс и другие гидролизуемые вещества.** В химии торфа под гидролизуемыми веществами понимается сумма органических и минеральных соединений, переходящих в раствор при кислотном гидролизе, однако в рамках данной статьи гидролизуемые минеральные вещества не рассматриваются и все нижеизложенное относится только к гидролизуемым органическим веществам. Химический состав органических соединений гидролизатов торфа весьма сложен и включает вещества, относящиеся к разным классам: моно- и олигосахариды, аминокислоты, альдегиды, фенолы, органические кислоты, аминокислота, полипептиды, кислоторастворимые фрагменты лигнина и гуминовых кислот, часть фульвокислот и др.

Гидролизуемые вещества торфа принято разделять на две группы: легкогидролизуемые, переходящие в раствор при гидролизе 1–5%-ными растворами минеральных кислот, чаще всего соляной или серной, и трудногидролизуемые, переходящие в раствор при гидролизе 72–80%-ной серной кислотой [73, 82, 106–108, 118], реже – 42%-ной соляной [60] после удаления легкогидролизуемых веществ. Логика такого фракционирования гидролизуемых веществ сформировалась еще во времена становления химии торфа в первой четверти прошлого столетия, и ее суть состоит в том, что сначала, по аналогии с древесиной, предполагалось удалить из торфа гемицеллюлозы 1–5%-ной кислотой, а затем целлюлозу, которая гидролизуется крепкими растворами кислот. Од-

нако по мере накопления знаний оказалось, что в отличие от древесины в торфе, кроме полисахаридов, имеются другие биополимеры (полипептиды, гуминовые вещества, промежуточные продукты гумификации лигнина), которые также частично гидролизуются растворами минеральных кислот. Соотношение между этими биополимерами зависит от ботанического состава, степени разложения и типа торфа, поэтому многие исследователи наблюдали зависимость выхода и состава гидролизующих веществ от геоботанической природы торфа [31, 36–39, 62, 73, 82, 105–108, 118]. Из обобщения этих публикаций следует, что в гидролизатах разных видов торфа верхового типа с низкой степенью разложения преобладающими компонентами являются углеводы при минимуме азотсодержащих органических соединений. В гидролизатах разных видов торфа низинного типа, наоборот, доля углеводов многократно меньше, а доля других веществ, особенно азотсодержащих, больше.

Несмотря на это легко- и трудногидролизующие вещества торфа имеют одно общее свойство: способность переходить в раствор при кислотном гидролизе. Это свойство разных классов органических соединений особенно важно для протекания природных процессов преобразования отмерших растений в торфяных залежах, в частности, для процессов минерализации и гумификации. В природных условиях биополимеры гидролизуются не минеральными кислотами, а ферментами организмов, населяющих преимущественно верхние слои торфяных залежей. Действие минеральных кислот на гумифицированное и негумифицированное органическое вещество аналогично действию ферментов [119], поэтому по содержанию гидролизующих веществ в торфе можно судить об относительной устойчивости его к разложению микроорганизмами [12, 62].

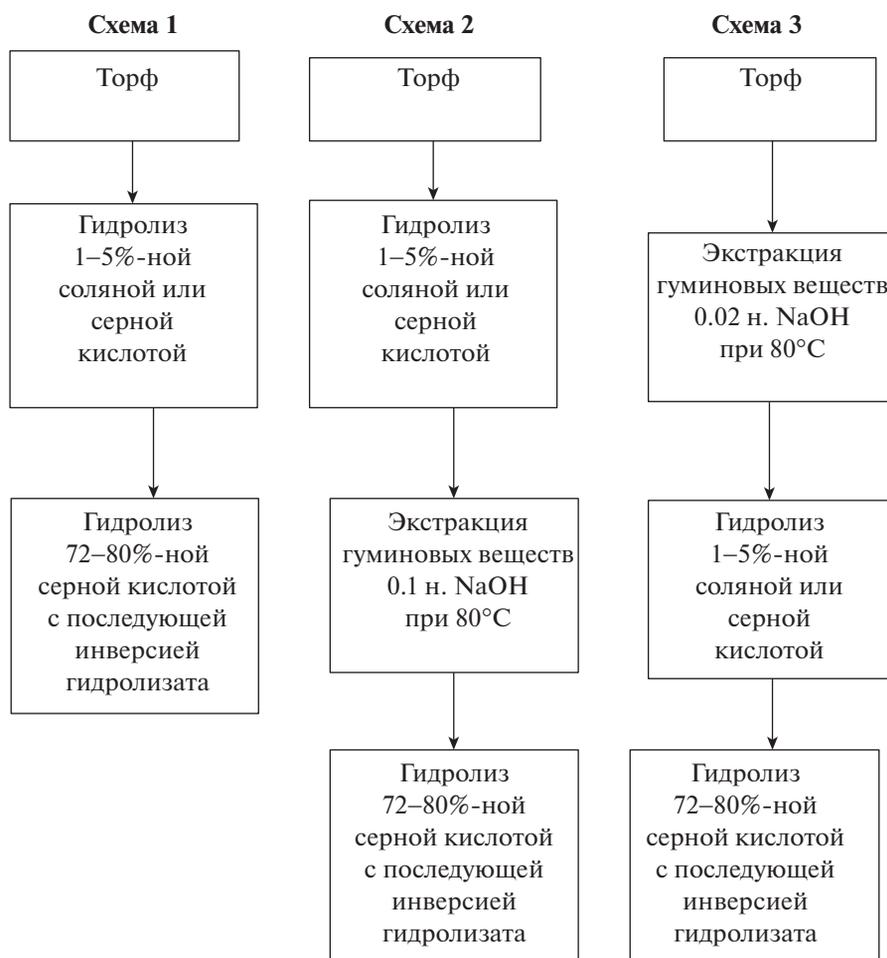
Источником гидролизующих веществ торфа являются отмершие растения-торфообразователи и другие организмы, населявшие торфяные залежи. Содержание гидролизующих веществ в живых и отмерших растениях-торфообразователях моховой, травяной и древесной групп изучено на большом количестве образцов [36–39, 82, 118, 62, 77, 105]. Согласно данным этих исследователей, содержание веществ, гидролизующих 2%-ной соляной или 5%-ной серной кислотой, составляет в % на органическое вещество: во мхах низинных болот – 35–40, верховых болот – 48–65; в травянистых растениях низинных болот 30–44, верховых – 25–38; в древесных растениях низинных болот – 16–27, верховых – 22–30. Внутри каждой группы разные виды растений могут существенно отличаться содержанием легкогидролизующих веществ: шейхцерия 37.6%, пушица 27.2, тростник 24.8; осока *C. limosa* 44.0, осока *C. lasiocarpa* 32.0

мох *Sph. angustifolium* 56.5%, мох *Calliergon cuspidatum* 40.9% и т.д. [118].

В процессе торфообразования содержащиеся в растениях легкогидролизующие вещества подвергаются ферментативному воздействию и претерпевают существенные количественные и качественные изменения, поэтому гидролизующих веществ в торфе, как правило, меньше, чем в растениях-торфообразователях, из которых сформировался торф [36, 38, 62, 77, 82, 118]. Большой объем данных по содержанию гидролизующих веществ в торфе разных типов, групп и видов из торфяных месторождений России и Беларуси представлен в работах [6, 7, 26, 31, 36–39, 73, 77, 78, 118]. По данным этих же авторов, содержание гидролизующих веществ в верховом торфе снижается с увеличением степени разложения, а для торфа низинного типа такой зависимости не наблюдается. Для количественной оценки содержания гидролизующих веществ принципиальное значение имеет порядок (последовательность) их выделения из торфа. Наибольшее распространение получили три метода, схематически показанные на рис. 2.

Первая схема [33, 119] предусматривает выделение сначала легкогидролизующих веществ, а затем – трудногидролизующих, поэтому она позволяет наиболее полно учесть все гидролизующие вещества, имеющиеся в торфе. По второй схеме [54] легкогидролизующие вещества учитываются полностью, а трудногидролизующие – лишь частично, поскольку некоторое их количество переходит в щелочной экстракт вместе с гуминовыми веществами, поэтому оставшаяся после выделения гуминовых веществ часть торфа не подвергается гидролизу 72–80%-ной серной кислотой. Согласно схеме 3 [49], легко- и трудногидролизующие вещества выделяются после извлечения из торфа гуминовых веществ. В этом случае щелочная обработка торфа во время выделения гуминовых веществ значительно снижает выход гидролизующих соединений, поскольку часть последних способна растворяться в щелочи и переходить в раствор вместе с гуминовыми веществами, в частности, в щелочной экстракт переходит часть гемицеллюлоз и продукты щелочной деструкции целлюлозы [36–39].

В связи с этим исследователи, для которых принципиально важно максимально полно оценить содержание углеводов в торфе, применяют первую схему анализа, а исследователи, для которых важно максимально полно извлечь гуминовые вещества, применяют третью схему. Вторая схема является компромиссом между первой и третьей схемами, но, по мнению автора этой статьи, неудачным компромиссом, поскольку по второй схеме не полностью учитываются трудногидролизующие углеводы и получаются искажен-



**Рис. 2.** Последовательность действий при выделении легко- и трудногидролизуемых веществ из торфа по разным схемам анализа.

ные данные о количестве гуминовых кислот. Изложенное подтверждается результатами сравнительной оценки выхода гидролизуемых веществ из торфа по разным схемам анализа (табл. 4).

Максимальный выход гидролизуемых веществ получается при их выделении по схеме 1, по схеме 3 выход гидролизуемых веществ на 9–22% меньше, при ошибке определения  $\pm 0.8\%$ , а по схеме 2 выход гидролизуемых веществ занимает промежуточное положение, и это характерно для всех проанализированных образцов торфа.

Углеводный комплекс и другие гидролизуемые вещества торфа представлены тремя группами веществ, отличающихся растворимостью, размерами и строением молекул. Группа водорастворимых углеводов экстрагируется из торфа водой при 96–98° в течение 1–5 ч, содержится во всех видах торфа в количестве около 1% и представлена в основном свободными моносахаридами, олигосахаридами, уроновыми кислотами, пектиновыми веществами. Группа легкогидролизуемых углеводов состоит из гемицеллюлоз, поли-

уронидов, небольшой (преимущественно низкомолекулярной) части целлюлозы, аминсахаров. Содержание легкогидролизуемых углеводов в органическом веществе находится в пределах 7–38% в зависимости от типа, вида и степени разложения торфа, а группа трудногидролизуемых углеводов представлена в торфе целлюлозой в количестве 1–22% [6, 7, 26, 36–39, 62, 73, 77, 78, 82, 105–108, 118].

Наибольшее распространение получили два основных метода определения легко- и трудногидролизуемых углеводов: первый – кислотный гидролиз до моносахаридов с последующим их определением, второй – выделение холоцеллюлозы (целлюлоза + гемицеллюлозы) с последующим разделением ее на гемицеллюлозы и целлюлозу. Выделение легкогидролизуемых углеводов и сопутствующих веществ осуществляется чаще всего 2%-ной соляной или 5%-ной серной кислотой при 96–98°C. Серная кислота создает более мягкие условия гидролиза. В обоих случаях основное количество углеводов переходит в раствор

**Таблица 4.** Выход гидролизующих веществ из разных видов торфа в зависимости от метода выделения, % к органическому веществу

Вид торфа, название торфяного месторождения	Степень разложения торфа, %	Схема анализа		
		1	2	3
Торф низинного типа				
Осоковый, Хольче	20–25	46.8	43.1	37.1
Осоковый, Выгонощанское	20–25	49.1	42.3	37.5
Тростниковый, Хольче	40–45	44.2	40.9	35.7
Древесно-тростниковый, Комаровское	40–45	50.1	46.5	36.8
Тростниково-осоковый, Марьино	35–40	50.6	45.6	38.5
Торф верхового типа				
Магелланикум, Дукора	10–15	64.8	50.2	44.6
Сосново-пушицевый, Домжерицкое	45–50	47.9	44.0	38.4

в течение первых 15–20 мин [6, 7, 108, 109]. Скорость гидролиза в это время превышает среднюю скорость гидролиза полисахаридов примерно в 10 раз [108, 109].

Длительное нагревание (более 2 ч) сахаров в растворах минеральных кислот приводит к их разрушению [37, 109], а при гидролизе видов торфа, богатых азотом, может протекать параллельный процесс конденсации углеводов с соединениями, содержащими аминогруппы, что ведет к образованию искусственных гуминоподобных веществ типа меланоидинов по механизму реакции Майяра [46, 82]. Эти побочные реакции приводят к существенным потерям углеводов в ходе анализа торфа, поэтому предложено [6, 7, 37, 108] извлекать легкогидролизующие углеводы из торфа фракционным методом, периодически выводя гидролизат из сферы реакции, что требует проведения дополнительной двухчасовой инверсии для разрушения коротких цепей гемицеллюлоз, перешедших в гидролизат, до моносахаридов. Ступенчатый кислотный гидролиз оказался весьма перспективным для изучения особенностей молекулярной структуры гемицеллюлоз [6, 7, 36–39, 108], но для группового анализа торфа он слишком трудоемок.

Таким образом, при непрерывном 5-часовом кислотном гидролизе имеют место потери углеводов, а при более кратком гидролизе гемицеллюлоз возникает необходимость инверсии гидролизатов. В процессе группового анализа торфа наиболее рационально выделять легкогидролизующие углеводы методом двухступенчатого гидролиза 2%-ной соляной или 5%-ной серной кислотой при 96–98°C с продолжительностью каждой степени по 2/5 ч [12, 14, 108].

Гидролиз целлюлозы осуществляется также в две стадии: на первой она переходит в раствор 72–80%-ной серной кислоты без нагревания, а на

второй – после разбавления водой растворенные фрагменты молекул целлюлозы инвертируются 3–5%-ной серной кислотой при 96–98°C до моносахаридов [45, 73, 74, 109]. Содержание легко- и трудногидролизующих углеводов в гидролизатах рассчитывается по количеству редуцирующих веществ. В состав последних включаются также полифенолы, присутствующие в гидролизатах в малых количествах и существенно не влияющие на результаты анализа, а также фурфурол и оксиметилфурфурол, образующиеся при распаде углеводов [88, 109].

В некоторых работах XX столетия целлюлозу определяли либо гидролизом сверхконцентрированной 42%-ной соляной кислотой [60], либо растворением в реактиве Швейцара с последующим ее осаждением и весовым определением [87, 88]. Оба метода не нашли широкого применения из-за значительной трудоемкости. В частности, для получения 42%-ной соляной кислоты продажный реактив требуется дополнительно насыщать газообразным хлористым водородом, что возможно не в каждой лаборатории.

Вторым перспективным способом определения полисахаридов является обработка торфа реактивами, растворяющими все компоненты, кроме холоцеллюлозы. Для этого торф обрабатывают смесью хлористоуксусной кислоты с уксусной кислотой при 80°C или хлорируют образец с последующим промыванием спиртовым раствором триэтиламина [38, 92]. Из полученной холоцеллюлозы удаляют гемицеллюлозы 24%-ным раствором КОН без нагревания, не растворившийся остаток представляет собой целлюлозу. При подкислении щелочного раствора уксусной кислотой до pH 5 в осадок выпадает α-гемицеллюлоза, а при добавлении к маточному раствору спирта осаждается β-гемицеллюлоза [38, 92].

К несомненным преимуществам данного способа следует отнести возможность прямого выделения полисахаридов, к недостаткам — значительную трудоемкость, необходимость проведения реакции в атмосфере инертного газа и, вероятно, невозможность полного учета полиуронидного комплекса и низкомолекулярных фрагментов полисахаридов, присутствие которых в гумифицированном материале неизбежно. В связи с этим такое разделение гемицеллюлоз и целлюлозы в групповом анализе не практикуется, однако этот метод оказался весьма информативным при исследовании особенностей молекулярной структуры полисахаридов торфа и растений-торфообразователей [36–39].

В большинстве методик группового анализа органического вещества торфа определяют всю сумму легко- или трудногидролизующих веществ, а не только углеводы. Изучение таких сборных, искусственно формируемых в процессе анализа групп веществ, состоящих из органических соединений разных классов, не всегда информативно, особенно в исследованиях торфяного сырья, поэтому, как правило, в составе гидролизующих веществ дополнительно определяют углеводы. Например, в различных видах торфа низинного и переходного типов содержание углеводов с увеличением степени разложения убывает, а содержание других легкогидролизующих компонентов возрастает, поэтому содержание группы легкогидролизующих веществ в целом мало зависит от вида и степени разложения торфа [12, 26, 36, 62, 73, 77, 105, 118]. Лишь в сфагновых видах торфа наблюдается удовлетворительная корреляция между степенью разложения и содержанием группы легкогидролизующих веществ [26, 36, 73, 77, 105, 118]. Это же относится и к группе трудногидролизующих веществ торфа. Однако при изучении процессов минерализации органического вещества в процессах торфообразования, хранения торфа в складочных единицах, компостирования торфа и при сельскохозяйственном использовании осушенных торфяных почв весьма важно учитывать изменения как углеводов, так и всей суммы гидролизующих веществ.

В целом же методы определения легко- и трудногидролизующих веществ торфа и углеводов в них разработаны достаточно хорошо и не представляют каких-либо трудностей.

**Негидролизующий остаток.** Часть органического вещества торфа, остающаяся после выделения битумоидов, водорастворимых, гуминовых, легко- и трудногидролизующих веществ, принято называть негидролизующим остатком. В его состав входят лигнин, кутин, суберин, спорополленин, азотистые соединения, гумин, промежуточные продукты гумификации и некоторые другие вещества [72, 99, 105, 114]. Вопрос о фракциониро-

вании и химическом составе негидролизующего остатка до сих пор разработан недостаточно.

Особый интерес и сложность представляет оценка содержания лигнина в торфе, поскольку легкодоступная для микроорганизмов часть лигнина растений-торфообразователей превращается в гуминовые вещества, а труднодоступная сохраняется в неразложившихся растительных остатках. Разная доступность лигнина отмерших растений микроорганизмам обусловлена особенностями его расположения в клетках: в первичной оболочке, срединной пластинке и вторичной оболочке [32, 76]. Лигнин, расположенный в разных частях растительных клеток, по-разному доступен воздействию ферментативного аппарата микроорганизмов. В процессе разложения торфообразователей легкодоступная часть лигнина интенсивно изменяется, частично трансформируясь в гумусовые вещества и частично разрушаясь до конечных продуктов минерализации, будучи источником энергии для лигнинразрушающих микроорганизмов. В результате этих процессов уменьшается абсолютное содержание лигнина в разлагающихся материалах. Труднодоступная для микроорганизмов часть лигнина растительных клеток сохраняется в полуразложившихся растительных остатках, претерпевая лишь неглубокие, локальные изменения в структуре полимолекул и сохраняя способность к растворению в водном диоксане. Именно эту часть лигнина можно извлечь в малоизмененном виде из торфа [9, 76].

Наиболее перспективным следует признать извлечение лигнина из обезбитуминированного торфа водным диоксаном после выделения гуминовых веществ без нагревания [5, 9, 12, 13, 71, 76, 84, 91, 94, 110, 112, 113]. Если предварительно не выделять гуминовые вещества, то получается заниженный выход лигнина, загрязненной фракцией гуминовых кислот, растворяющейся в диоксане. Следовательно, предварительная обработка торфа и торфяных почв щелочью способствует повышению растворимости лигнина в водном диоксане и получению его с меньшим содержанием примесей. Показано [75], что таким путем из негумифицированных растений-торфообразователей извлекается 82% лигнина. Методика выделения очищенных препаратов диоксанлигнина из растений-торфообразователей и торфа водным диоксаном отработана и апробирована на разных генетических видах растений-торфообразователей и торфа [9, 13, 76, 112, 113].

Сравнительное исследование состава негидролизующих остатков образцов тростникового торфа с удалением и без удаления диоксанлигнина показало, что доля лигнина в торфе с 20%-ной и 50%-ной степенью разложения составляет 46.6 и 35.5% соответственно в расчете на органическое

вещество негидролизующего остатка [13]. Это означает, что большая часть негидролизующих остатков представлена не лигнином, а другими веществами, причем с увеличением степени разложения торфа доля лигнина в негидролизующих остатках существенно снижается, а доля других веществ возрастает.

Еще менее изучен вопрос о содержании, способах извлечения и свойствах гумина торфа, под которыми понимаются гуминовые вещества, не растворимые в кислотах и щелочах. Автор работ [146, 147] определял его как гуминовые вещества, нерастворимые в щелочи и ацетилбромиде. У. Шпренгелем предложено название “гумусовый уголь”, так как эти вещества занимают промежуточное положение между гуминовыми кислотами и углем (цитата по Г.Л. Стадникову [115]). Действительно, в гумине мало кислых функциональных групп и, вероятно, он имеет большую молекулярную массу [146]. Нерастворимость почвенных гуминов объясняется их прочной связью с минеральными компонентами, а не глубоким преобразованием гуминовых кислот [55, 120, 122–124]. При попеременной обработке почв кислотой и щелочью практически все гумины переходят в раствор, а свойства выделенных при этом гуминовых кислот близки к таковым, выделенным обычным способом [55, 122, 124]. Это генетическое единство гуминовых кислот и гуминов было подтверждено другими исследователями [141], получившими гуминовые кислоты при окислении гуминов. В торфе и торфяных почвах органоминеральных гуминов либо нет, либо их мало, а основную часть гуминов составляют промежуточные продукты гумификации [12, 13, 51]. Считать весь негидролизующий остаток торфа гумином [92] некорректно из-за присутствия ряда других вышеупомянутых веществ, поэтому вопрос об извлечении из торфа и торфяных почв гуминов требует дальнейших исследований.

Белки постоянно присутствуют в торфе, их фрагменты участвуют в образовании гуминовых веществ. Известна попытка расчета количества сырого протеина умножением процентного содержания азота в остатке органического вещества после удаления битумоидов легко- и трудногидролизующих веществ на коэффициент 6.25 [33]. Разумеется, это ошибка, так как в остатке торфа имеются гуминовые вещества, содержащие небелковый азот, а часть белка переходит в состав гидролизующих веществ и не учитывается в процессе группового анализа [49, 50, 143]. В других работах [49, 50], напротив, рассчитано содержание белка по азоту в водорастворимых и гидролизующих веществах, а не в остатке торфа. Понимая условность такого определения, авторы заключали слово “белок” в кавычки. В этом случае в понятие «белок» включаются водорастворимые гуминовые вещества, кислоторастворимая часть

фульвокислот и периферическая часть гуминовых кислот. Известно, что лишь 20–70% всего гидролизующего азота торфа представлено аминокислотами, поэтому предложено [49] рассчитывать содержание белка в гидролизатах по результатам определения аминного, а не общего азота. Остается неясным, насколько полно белок переходит в раствор при режимах гидролиза, принятых для группового анализа торфа. Следовательно, надежных методов определения белковых веществ в торфе пока нет. Это же относится и к дубильным веществам [49].

Применение экстракционных методов группового анализа органического вещества торфа не всегда обеспечивает получение правильных результатов из-за несовершенства режимов выделения компонентов, например водорастворимых веществ, фульвокислот, негидролизующего остатка. Имеет место искажение молекулярной структуры выделяемых компонентов, их фракционного состава и выхода, например гуминовых кислот и полисахаридов. Нерешенной проблемой остается отсутствие идентичности или согласованности аналитических методов определения основных компонентов при групповом анализе торфа с методами препаративного выделения этих же компонентов для исследования их свойств. Нет надежных методов определения количества свободных гуминовых веществ и химически связанных с минеральной частью торфа, в том числе с кальцием, железом и другими металлами, что особенно важно при изучении органоминеральных взаимодействий в торфяных залежах и технологических процессах переработки торфа, например при производстве комплексных гранулированных органоминеральных удобрений пролонгированного действия. Отсутствует метод полного определения количества лигнина и его производных, так как предлагаемый метод извлечения лигнина водным диоксаном позволяет извлечь не более 82% от его содержания в торфе [75], а метод [69] пока не имеет достаточной апробации. Нет надежных методов дифференцирования органических соединений негидролизующего остатка, поэтому он всегда представляет собой сложную многокомпонентную смесь. Недостаточно разработаны методы выделения подвижных органических соединений и биологически активных веществ, что весьма важно при приготовлении органических удобрений на основе торфа и оценке их качества, а также для химической технологии биологически активных веществ и изучения процессов торфообразования.

Таким образом, необходима разработка метода анализа торфа, чувствительного к сезонным изменениям органического вещества, что важно для исследования динамики его изменений при осушении торфяных залежей, при хранении торфа в штабелях, а также для изучения процессов,

протекающих в торфогенном слое. Перспективным, но пока неразработанным направлением является создание инструментальных методов количественного анализа компонентов органического вещества торфа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова И.В.* // Почвоведение. 1972. № 7. С. 35.
2. *Александрова Л.Н.* // Почвоведение. 1960. № 2. С. 90.
3. *Александрова Л.Н.* // Почвоведение. 1954. № 1. С. 14.
4. *Александрова Л.Н., Дорфман Э.М., Юрлова О.В.* // Гумусовые вещества почв. Ленинград—Пушкин. 1970. С. 157.
5. *Алексеев А.Д., Матусевич Л.Г., Резников В.М.* // Химия древесины. 1971. № 9. С. 57.
6. *Алешина В.М.* Влияние отдельных факторов на процесс гидролиза полисахаридов верховых торфов. Автореф. дисс...канд. техн. наук. Калинин. Калининский политехнический ин-т. 1968. 22 с.
7. *Алешина В.М., Раковский В.Е.* // Химия и химическая технология. Вып. 3. М.: Недра, 1967. С. 84.
8. *Бамбалов Н.Н.* Изменение физико-химических свойств гуминовых кислот в процессе гумификации торфов. Автореф. дисс...канд. хим. наук. Минск: Институт торфа АН БССР. 1968. 16 с.
9. *Бамбалов Н.Н.* // Почвоведение. 2001. № 5. С. 549.
10. *Бамбалов Н.Н.* // ХТТ. 2012. № 5. С. 6.
11. *Бамбалов Н.Н.* // ХТТ. 2016. № 1. С. 53.
12. *Бамбалов Н.Н.* // Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья. Минск: РИСО АН БССР, 1974. С. 166.
13. *Бамбалов Н.Н.* // Почвоведение. 1994. № 8. С. 41.
14. *Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я.* // Мелиорация и проблемы органического вещества. Минск: Институт мелиорации, 1974. С. 92.
15. *Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я.* // Почвоведение. 1998. № 12. С. 1431.
16. *Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я., Команденко В.В.* // Физические, технологические и химические свойства торфа. Минск: Наука и техника, 1973. С. 86.
17. *Бамбалов Н.Н., Дите М.В.* // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 4. С. 97.
18. *Бамбалов Н.Н., Раковский В.Е.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1967. № 3. С. 129.
19. *Бамбалов Н.Н., Решетник А.С., Смирнова В.В.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2011. № 2. С. 111.
20. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 2. С. 91.
21. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В.* // Природопользование (Минск). Вып. 25. 2014. С. 172.
22. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В., Беленькая Т.Я., Хоружик А.В.* // Агрохимия. 2003. № 6. С. 14.
23. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В., Немкович А.С.* // Природопользование (Минск). Вып. 20. 2011. С. 91—94.
24. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В., Пармон В.П., Стригуцкий В.П.* // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2011. № 3. С. 118.
25. *Бамбалов Н.Н., Смирнова В.В., Решетник А.С.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2012. № 4. С. 116.
26. *Батуро В.А., Раковский В.Е.* // Тр. Ин-та торфа АН БССР. Вып. 6. Минск. 1957. С. 38.
27. *Белькевич П.И., Голованов Н.Г.* Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
28. *Белькевич П.И., Гайдук К.А., Зуев Т.Т., Иванова Л.А., Каганович Ф.Л., Михненко А.Ф., Сасим А.С., Чистова Л.Р.* Торфяной воск и сопутствующие продукты. Минск: Наука и техника, 1977. 232 с.
29. *Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф.* Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1985. 168 с.
30. *Белькевич П.И., Цыбульский В.М.* // Тр. Ин-та торфа АН БССР. Т. 7. Минск, 1959. С. 117.
31. *Братишко Р.Ф.* Влияние условий гидролиза на выход и химический состав отдельных компонентов торфа. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Минск: Институт торфа АН БССР, 1968. 16 с.
32. *Брунов Г.* // Химия древесины / Пер. с финского Р.В. Заводова. Под ред. М.А. Иванова. М.: Лесная пром-сть, 1982. С. 153.
33. *Ваксмн С.А.* Гумус. М., 1937. 471 с.
34. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я.* // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 97.
35. *Вассоевич Н.Б.* // Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976. С. 3.
36. *Вернер В.С.* // Переработка и использование торфа и сапропелей. Минск: Наука и техника, 1971. С. 60.
37. *Вернер В.С.* // Исследования по технологии добычи, подготовке сырья и химической переработке верховых торфов. Минск: Наука и техника, 1972. С. 34.
38. *Вернер В.С.* // ХТТ. 1970. № 2. С. 84.
39. *Вернер В.С., Пигулевская Л.В., Важник А.В.* // Исследования по технологии добычи, подготовке сырья и химической переработке верховых торфов. Минск: Наука и техника, 1972. С. 39.
40. *Войтова Е.В.* // ХТТ. 1934. Вып. 5. С. 417.
41. *Гостищева М.В., Федько И.В., Писниченко Е.О.* // Докл. Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники. Томск, 2004. С. 66.
42. *Драгунов С.С.* // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Изд-во Харьковского ун-та, 1957. С. 55.
43. *Драгунов С.С., Высоцкая П.Н.* // Почвоведение. 1953. № 4. С. 23.
44. *Драгунов С.С., Желуховцева Н.Н., Стрелкова Е.А.* // Почвоведение. 1950. № 3. 151.
45. *Драгунов С.С., Картацци Н.А.* // Труды ЦТБОС. 1960. Т. 1. С. 140.
46. *Драгунов С.С., Мурзаков Б.Т., Гостенков В.Ф.* // Почвоведение. 1971. № 2. С. 33.
47. *Драгунов С.С., Рождественский А.П.* // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть 3. Киев. 1968. С. 206.

48. Драгунова А.Ф. // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть 3. Киев: Урожай, 1968. С. 201.
49. Ефимов В.Н. Аккумуляция и миграция веществ в торфяных почвах. Автореф. дис. ... д-ра. с-х. наук. Ленинград—Пушкин, 1973. 50 с.
50. Ефимов В.Н., Василькова М.Г. // Почвоведение. 1970. № 5. С. 123.
51. Ефимов В.Н., Ландсберг Г.П. // Записки ЛСХИ. Т. 165. Вып. 2. Гумус и почвообразование. Ленинград—Пушкин. 1972. С. 33.
52. Жданок С.Л., Бамбалов Н.Н. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 1. С. 90.
53. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. 195 с.
54. Журавлева М.М. // Тр. Моск. торфяного ин-та. Вып. 3. М. 1955. С. 140.
55. Зырин Н.Г. Гумины органического вещества почвы. Вестн. МГУ. 1948. № 1. С. 138.
56. Ильин Н.П., Орлов Д.С. // Почвоведение. 1973. № 1. С. 73.
57. Ильина А.А., Маслов С.Г., Юдина Н.В. // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 85—88.
58. Каднер Р., Фишер В., Шлюнгбаум Г. Экстракция торфяных битумов различными растворителями и химическая характеристика битумов по групповому составу органических веществ. Международный конгресс по торфу. Ленинград, 1963. 8 с.
59. Казаков В.И. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1949. № 8. С. 1219.
60. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974. 272 с.
61. Коврик С.И. Формирование металл-гуминовых комплексов в процессе очистки сточных вод препаратами на основе торфа: Дис. ... канд. тех. наук. Минск: ИПИПРЭ, 2005. 176 с.
62. Козловская Л.С., Медведева В.М., Пьявченко Н.И. Динамика органического вещества в процессе торфообразования. Л.: Наука, 1978. 176 с.
63. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. // Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 10.
64. Кондратьев Е.В., Сахаров А.П. // ЖПХ. 1940. Т. 13. № 5. С. 726.
65. Кононова М.М. Органическое вещество почв. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
66. Кононова М.М., Бельчикова Н.А. // Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972. С. 229.
67. Кузнецов В.И., Боброва А.А. // Украинский химический журнал. 1956. № 18. С. 519.
68. Кузнецов В.И., Боброва А.А. // Украинский химический журнал. 1956. № 22. С. 427.
69. Курбатов И.М. // Тр. Инсторфа. 1934. Вып. 2. С. 79.
70. Кухаренко Т.А. // ХТТ. 1980. № 5. С. 87.
71. Кухаренко Т.А. // Химическая переработка топлив. М.: Недра, 1965. С. 79.
72. Лебедев К.К. // Генезис твердых горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 31.
73. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника 1975. 318 с.
74. Лукошко Е.С., Янковская Н.С. // Физические, технологические и химические свойства торфа. Минск: Наука и техника, 1973. С. 129.
75. Лукошко Е.С., Бамбалов Н.Н., Круковская Л.А., Смычник Т.П. // Химия древесины. 1982. № 2. С. 40.
76. Лукошко Е.С., Бамбалов Н.Н., Смычник Т.П. // ХТТ. 1986. № 1. С. 8.
77. Лукошко Е.С., Пигулевская Л.В. // Переработка и использование торфа и сапропелей. Минск: Наука и техника, 1971. С. 196.
78. Лукошко Е.С., Раковский В.Е. // Химия и генезис торфа и сапропелей. Минск: Изд-во АН БССР, 1962. С. 11.
79. Лукошко Е.С., Хоружик А.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 5. С. 112.
80. Максимов О.Б., Швеиц Т.В. Новые методы анализа гуминовых кислот. Владивосток: ДВЦ АН СССР, 1973. 120 с.
81. Максимов О.Б., Швеиц Т.В. // ХТТ. 1968. № 5. С. 45.
82. Маль С.С. Углеводы и азотсодержащие вещества торфа. Минск: Наука и техника, 1982. 231 с.
83. Мальцева Е.В., Михеев К.В., Юдина Н.И., Буркова В.Н., Инина А.А. // ХТТ. 2012. № 4. С. 10.
84. Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975. 288 с.
85. Мэль П.К., Горшкова А.М. // Тр. ВНИИТП, вып. XV. 1957. С. 130.
86. Найденова О.А. // Записки ЛСХИ. Гумус и почвообразование. Ленинград—Пушкин, 1973. С. 57.
87. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1978. 368 с.
88. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1965. 411 с.
89. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
90. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Т. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969. 180 с.
91. Панкратов Н.С. (ред.) Превращения торфа и его компонентов в процессе саморазогревания при хранении. Минск: Наука и техника, 1972. 320 с.
92. Пассер М., Барт Т., Эльтерлинг Д. Химические исследования органических компонентов торфа. Международный конгресс по торфу. Ленинград, 1963. 12 с.
93. Переверзев В.Н., Алексеева Н.С. // Почвоведение. 1973. № 3. С. 42.
94. Пигулевская Л.В., Лапицкая С.А., Важник А.В. // Физические, химические и технологические свойства торфа. Минск: Наука и техника, 1973. С. 166.
95. Пигулевская Л.В., Раковский В.Е. // Тр. Ин-та торфа АН БССР. 1957. Т. 6. С. 12.
96. Пинский Д.Л. // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348.
97. Плотникова Т.А. // Почвоведение. 1971. № 11. С. 58.
98. Позняк В.С., Раковский В.Е. // Тр. Ин-та торфа АН БССР. Т. 6. Минск, 1957. С. 88.

99. Позняк В.С., Ратнер А.Г., Раковский В.Е. // Тр. Ин-та торфа. 1959. Т. 7. С. 152.
100. Пономарева В.В. // Почвоведение. 1947. № 12. С. 714.
101. Пономарева В.В. // Почвоведение. 1949. № 11. С. 638.
102. Пономарева В.В., Николаева Т.А. // Современные почвенные процессы в лесной зоне Европейской части СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 170.
103. Раковский В.Е. Азотистые вещества торфа // Тр. Ин-та торфа АН БССР. 1959. Т. 7. С. 152.
104. Раковский В.Е. // Краткая химическая энциклопедия. 1961. Т. 1. С. 442.
105. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.
106. Раковский В.Е., Позняк В.С. // Химия и генезис торфа и сапропелей. Минск: Изд-во АН БССР, 1962. С. 30.
107. Раковский В.Е., Позняк В.С., Шиманский В.С. // Изв. АН БССР. 1955. № 5. С. 135.
108. Раковский В.Е., Чайкова В.Д. // Тр. Ин-та торфа АН БССР. Т. 7. Минск, 1959. С. 90.
109. Резников В.М. Теория перколяционного гидролиза растительного сырья. Л.: Лесная пром-сть, 1964. 132 с.
110. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесная пром-сть, 1975. 629 с.
111. Сасим А.С., Белькевич П.И. // Тр. Ин-та торфа АН БССР. 1957. Т. 6. С. 209.
112. Сорокина Н.Ф. // ХТТ. 1972. № 2. С. 62.
113. Сорокина Н.Ф. // Превращения торфа и его компонентов в процессе саморазогревания при хранении. Минск: Наука и техника, 1972. С. 237.
114. Справочник по торфу / Под ред. А.В. Лазарева, С.С. Корчунова. М.: Наука, 1982. 760 с.
115. Стадников Г.Л. Химия торфа. М.—Л.: Госхимтехиздат, 1932. 180 с.
116. Титов Н.Г., Федосеева С.Ф. // Химия твердого топлива. Вып. 9, 1937. С. 15.
117. Тишкович А.В. Теория и практика аммонизации торфа. Минск: Наука и техника, 1972. 172 с.
118. Томсон А.Э., Наумова Г.А. Торф и продукты его переработки. Минск: Белорусская наука, 2009. 328 с.
119. Тюрин И.В. // Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 1934. Т. 10. Вып. 4. С. 27.
120. Тюрин И.В., Гуткина Е.Л. // Тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 1940. Т. 23. С. 41.
121. Успенский В.А., Радченко О.А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 6. С. 121.
122. Хан Д.В. Органоминеральные соединения и структура почвы. М.: Сельхозгиз, 1969. 162 с.
123. Хан Д.В. // Докл. ВАСХНИЛ. 1945. № 7—8. С. 32.
124. Хан Д.В. // Почвоведение. 1959. № 1. С. 60.
125. Цыбульский В.М. Сравнительное изучение битумообразователей некоторых видов растений и битумов торфов верховой залежи. Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск: Ин-т торфа АН БССР, 1963. 16 с.
126. Чудаков М.И., Сухановский С.И., Акимова М.П. // ЖПХ. 1959. Т. 32. Вып. 3. С. 608.
127. Юхнин Н.А., Орлов Д.С. // Биологические науки. 1972. № 5. С. 138.
128. Юдина Н.В., Тихова В.И. // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 93.
129. Ярыгина О.Н., Пономарева Т.И., Труфанова М.В., Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Хвиюзов С.С., Томсон А.Э., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пехтерева В.С. // Природопользование (Минск). 2015. Вып. 28. С. 90.
130. Bambalov N., Clarke D., Tomson A., Sokolov G. // Proc. 13-th Int. Peat Congr., Tullamore, Ireland. 2008. P. 316.
131. Belau L., Fischer W., Schlungbaum G. // Freiburger Forschungshefte. 1967. A. S. 405.
132. Bremner J., Lees H. // J. Agric. Sci. 1949. V. 39. P. 274.
133. Fischer J., Presting W.F. Laboratoriumbuch für die Untersuchung technischer Wachs-, Harz- und Ölmenge. Halle. 1958. 715 s.
134. Forsyth W. // Biochem. J. 1947. V. 41. № 2. P. 1976.
135. Fuchsman C.H. Peat Industrial Chemistry and Technology. New York, London, Toronto: Academic Press, 1980. 279 p.
136. Klavins M. Aquatic humic substances: Characterisation, Structure and Genesis. Riga, 1997. 234 p.
137. Klocking R., Felber Y., Guhr M. // Mires and Peat. 2013. V. 11. P. 1.
138. Lissner—Thau. Die Chemie der Braunkohle. B. 2. Auflage Halle. 1953. S. 3.
139. Meyer G., Klocking R. // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. 2013. P. 1055.
140. Meyer G., Klocking R. // Proc. Workshop Peat and Humic Substances, 28—30 September 2011, Int. Appl. Sci. Zittau/Gorlitz, Germany. P. 9.
141. Perraud A., Kha N., Jacquin F. // C. R. Acad. Sc. Paris. 1971. V. 272. № 12.
142. Scheffer F., Ulrich B. Humus und Humusdungung. B. 1. Stuttgart. 1960. 266 s.
143. Schlungbaum G., Fischer M. // Forschungshefte. 1962. A. № 254. S. 65.
144. Snitzer M., Khan S.U. // Soil organic Matter. Development of Soil Science. Ottawa. 1978. № 8. P. 1.
145. Schnitzer M., Wright J., Desjardins J. // Canad. J. Soil. Sci. 1958. V. 38. P. 49.
146. Souci S.W. Die Chemie des Moores. Stuttgart: Enke Verlag. 1938. 214 s.
147. Souci S.W. Kolloid Zeitschrift. 1938. B. 82. S. 87.
148. Springer U. // Bodenkunde und Pflanzenenahrung. 1938. B. 6. S. 316.
149. Stevenson F.Y. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: Joku Wiley & Sons, 1982. 443 p.
150. Swift R.S. // Methods of Soil Analysis. Madison WI Soil Sci. Amer. 1996. V. 3. P. 1018.
151. Vcelak V. Chemie und Technologie des Montanwachsen. Praha. 1959. 818 s.
152. Warth A.N. The Cemistry and Technology of Waxes. N.-Y., 1956. 940 p.