

**И. И. Лиштван, А. М. Абрамец, Ю. Г. Янута, Г. С. Монич,
Н. С. Першай, В. Н. Алейникова**

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ТОРФА: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Представлен обзор результатов (анализа) публикаций по изучению физико-химических свойств гуминовых веществ торфа, выполненных в лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем Института природопользования НАН Беларуси за последние 15 лет. Обсуждены перспективные направления (технологии) получения новых видов продукции как в настоящее время, так и в будущем для охраны окружающей среды.

Гуминовые вещества (ГВ) играют исключительную роль в природе и жизни человека, что получило в последние десятилетия закономерное подтверждение и особенно в области инженерной экологии, т. е. в области практического решения проблем охраны окружающей среды. Именно эта область, как ни какая другая, позволяет данному классу природных высокомолекулярных соединений (ВМС) и препаратов на их основе как инструменту решать широкий спектр задач повышения плодородия почв и охраны окружающей среды. ГВ – широкий класс соединений, которые выполняют необходимые посреднические функции между живым и минеральным миром. Так, темная окраска ГВ прямо влияет на регулирование теплового режима почв и климата планеты в целом. Полифункциональность ГВ обеспечивает им доминирующую роль в аккумуляции и миграции ионов металлов (Me) в недрах, почвах и наземных ландшафтах. Специфическая гидрофильность и молекулярная структура определяют ГВ уникальную роль структурообразователей почв, регулятора их воздушного и водного режимов, средств для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека, а также других целей [18].

Гуминовые кислоты (ГК) – базовый компонент ГВ. ГК как природные ВМС представляют собой широкий класс гомологов, состоящих из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов. В зависимости от генезиса сырья, степени его метаморфизма в составе ГК могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с разным содержанием алифатических и ароматических фрагментов, функциональных групп. Поэтому ГК, выделенные из различных видов сырья, отличаются по составу и свойствам. При обезвоживании и сушке структура фрагментов ГК также претерпевает существенную трансформацию с изменением и состава активных центров ассоциатов ГК, и физико-химических свойств препарата в целом, а значит, и активность их как регуляторов структуры, водных свойств, процессов переноса влаги,

ионообменных свойств почвенных систем соответственно изменяется [1, 15, 27].

Склонность к ассоциации и, наоборот, к растворению зависит от функционального состава и молекулярной структуры ГК. В составе последних преобладают кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего карбоксильные. Чем больше содержание функциональных групп в структуре соединения, тем выше его сродство к полярному растворителю, а следовательно, и растворимость. Преобладание неполярных фрагментов повышает гидрофобность соединения, тем самым уменьшая его растворимость в полярных растворителях. В результате соединения гидрофильной природы при растворении образуют истинный раствор, а гидрофобные – в воде полуколлоидно-высокомолекулярные системы. Налицо молекулярно-дисперсное равновесие: истинный раствор ↔ золь ↔ гель ↔ коллоидно-ассоциатное строение. Именно исходя из данных свойств фракции ГК имеют разную молекулярно-ассоциатную структуру [13, 15]. Поэтому фракционирование ГК торфа выполняли по их растворимости в воде в зависимости от pH среды, т. е. по способности растворения в определенном диапазоне pH раствора [13]. На основе исследований [5, 6, 22] разработана технология коллоидно-химического фракционирования ГК с целью получения стандартизированных фракций ГК при использовании гуминового сырья различного генезиса.

Методом дифференциального потенциометрического титрования ГК определено содержание функциональных групп, способных участвовать в обменном процессе в широком диапазоне pH. На основании этих данных рассчитаны константы диссоциации функциональных групп фракций ГК [7, 11, 15, 27].

Природу активных центров ГК исследовали, используя кислотно-основные индикаторы [7, 27]. Оценку молекулярно-массового распределения фракций ГК выполняли методом гель-хроматографии [27].

Рост степени диссоциации фракций ГК с увеличением pH раствора объясняется перехо-

дом растворов ГК из коллоидно-ассоциатного состояния в истинный раствор, что увеличивает способность функциональных групп ГК к процессу обмена и повышает реакционную способность фрагментов ГК [25]. Согласно [5, 6, 11, 13, 27], содержание диссоциированных групп во фракциях коррелирует с содержанием кислорода в составе ГК, а величина обменной емкости максимальна для фракции ГК с максимальным содержанием кислорода O и минимальна для фракций, содержащих минимальное количество кислородсодержащих функциональных групп.

Одновременно установлено, что элементный состав фракций ГК имеет существенное различие по таким элементам их молекулярной структуры, как углерод C, водород H, азот N, кислород O. Показано, что чем выше молекулярная масса (MM) фракций ГК, тем больше содержат они N, H, C и, наоборот, чем меньше MM ГК, тем больше содержание в них O, т. е. кислородсодержащих функциональных групп. С позиций потенциальной агрономической ценности как органических соединений наибольшее внимание обращают на себя высокомолекулярные ГК как носители органического N [6, 12, 27, 29], т. е. экспериментально показано, что технологии фракционирования ГК позволяют установить природу таких сложных природных полимеров, так и обосновать направления их практического использования.

Исследованиями [3, 8, 25] показано, что статическая обменная емкость (СОЕ) для фракций ГК по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} при pH среды ≤ 4 находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК, при отсутствии образования в среде гидроксидов ионов данных поливалентных Me, а при таких условиях значения СОЕ для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} практически идентичны.

Процессы комплексообразования ГК с ионами поливалентных Me являются принципиально важными, определяющими как технологию получения гуминовых препаратов (ГП) избирательного действия, так и область их практического использования.

Исследованиями взаимодействия ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и солевых форм ГК установлено, что осаждение продуктов комплексообразования солевых форм ГК с ионами поливалентных Me зависит как от природы катиона, так и от концентрации солевых форм ГК, а структурообразование ГК начинается при достижении некоторой критической концентрации катиона в растворе. Для растворов солевых форм ГК критическая концентрация (при переходе от Fe^{3+} к Sr^{2+}) увеличивается на порядок, а комплексообразующая активность ГК симбатно коррелирует с ионным потенциалом сорбируемого Me, т. е. чем больше величина ионного потенциала металла, тем выше степень очистки раствора [3, 9, 17, 27].

Из бинарного раствора солей Fe^{3+} и Cu^{2+} ГК в первую очередь связывают Fe^{3+} и лишь в небольших количествах Cu^{2+} , что обусловлено как меньшей величиной ионного потенциала Cu^{2+} , так и состоянием нахождения его в растворе. В бинарных растворах Cu–Zn, Cu–Sr и Cu–Ca ГК преимущественно взаимодействуют с Cu^{2+} , а концентрация Zn, Sr и Ca в растворе остается практически неизменной.

Для очистки воды от ионов Me принципиальным моментом является не только образование комплекса «ГК–катион», но и выведение комплексов из раствора. При малой концентрации ионов поливалентных Me образующиеся органоминеральные водонерастворимые комплексы стабилизированы ионами Me, либо полярными группами ГК, вследствие чего они не образуют компактных структур. И, наоборот, при концентрации ионов поливалентных Me, эквивалентной содержанию функциональных групп в ГК (способных к формированию комплексов), наблюдается образование компактных структур с большей степенью структурной упорядоченности. Оба состояния имеют место и для гуминового комплексообразователя [3, 27].

Для оценки влияния ионной силы раствора на селективность и эффективность взаимодействия Me с солевыми формами ГК исследована сорбция Cu^{2+} ГК в присутствии NaCl, CaCl_2 , AlCl_3 . Установлено, что с ростом ионной силы раствора сорбция ионов Me солевыми формами ГК уменьшается. Причем с увеличением ионной силы среды величина сорбции Cu^{2+} снижается на 22 %, Ca^{2+} – на 52 % и Al^{3+} – на 58 %, т. е. с ростом ионного потенциала Me в сложных растворах величина сорбции Cu^{2+} (при равной ионной силе раствора) тем меньше, чем выше ионный потенциал ионов Me.

Таким образом, ГК как природные комплексообразователи по своей природе являются экологосовместимыми и представляют собой тот класс соединений, которые в почве, грунтах выступают как геохимический барьер, а будучи растворимыми в водной среде являются эффективными сорбентами для их очистки от ионов тяжелых Me. На основе исследований разработаны технологические процессы производства и использования сорбентов ионов тяжелых Me на базе ГК [19, 21].

ГВ торфа, а также ГК содержат как гидрофильные, так и липофильные фрагменты [18, 23]. Первые растворимы в полярных растворителях, вторые – в неполярных, т. е. одни растворимы в воде, другие – в углеводородных растворителях. Экспериментально показано [13, 27], что количество веществ, растворимых в хлороформе, снижается от фракций ГК, выделенных при щелочной реакции среды до кислой, т. е. структура ГК, экстрагируемых при щелочной реакции среды, обладает более липофильными

свойствами, а содержание Н в структуре ГК коррелирует с их битуминозностью (коэффициент корреляции – 0,94) [14, 27].

На основе исследований специфики липофильно-гидрофильного баланса ГК разработаны технологии производства сорбентов нефтепродуктов, неполярных углеводородов и их использования для решения задач охраны окружающей среды [27], которые прошли испытания под Новороссийском, Туровом, Гомелем при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

Для более обширного раскрытия возможностей ГВ торфа и других каустобиолитов выполнены исследования по обоснованию возможности использования их при производстве новых видов продукции для охраны окружающей среды, медицины, промышленности и так далее, разработаны процессы их переработки с целью получения новых материалов [10, 16, 20].

ГВ – неотъемлемый компонент почвенных систем, природных ландшафтов, т. е. их функция абсолютно важна с позиций ее понимания не только как физической субстанции, но и как регулятора переноса массы.

Перенос влаги (массы) в капиллярно-пористых материалах в общем случае представляет собой поток порового раствора по капиллярам или в виде пленочной влаги по поверхности частиц почвы под воздействием градиента движущих сил. Для перемещения в объеме материала молекула воды либо растворенного соединения должна преодолеть воздействие своих соседей, а в пределах межфазных слоев влаги – дополнительно и воздействие поверхностных сил частиц твердой фазы, т. е. равновесие в системе «поверхность частицы – поровый раствор» определяет интенсивность переноса влаги и растворенных веществ (преимущественно ионов) в почвенной системе.

Физическими методами практически невозможно изменить величину межфазного взаимодействия. Модификация почвы поверхностно-активными веществами, высокомолекулярными соединениями позволяет активно воздействовать как на заряд поверхности твердой фазы, структуру межфазных слоев влаги, так и на свойства поровой влаги в целом [15]. К числу таких модифицирующих соединений относятся и ГП. Чем больше молекулярная масса ГК, либо ее солевой формы, тем выше их эффективность как комплексообразователя, т. е. как депрессора переноса влаги, ионов в почвенных системах. Одновременно, чем больше ионный потенциал катиона, тем выше его склонность к комплексообразованию с ГК, ее солевыми формами. Натриевые формы ГК имеют максимальное значение СОЕ, т. е. как природные полимеры-комплексообразователи ГК выполняют универсальную функцию защиты природных экосистем от их загрязнения как ионами тяжелых Ме, так и водо-

растворимыми гуминовыми соединениями (ГС) [3, 4, 15, 25].

Использование ГП позволяет, естественно, существенно снизить поступление радионуклидов в растения [28, 30]. Набухающие структуры ГС, формирующиеся в почве при ее модификации ГП, увеличивают содержание в ней связанной влаги. Как результат миграционная подвижность растворенных в поровой влаге соединений снижается, а значит, уменьшается и вероятность их поступления в растения. Аналогичные процессы имеют место в органогенных почвенных системах при изменении их кислотности (рН) [15], т. е. при повышении заряда поверхности частиц. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об особой роли ГС, поверхностных явлений в целом, влиянии их на подвижность ионов в почвенных системах.

Высокая емкость обмена ГК открывает широкие возможности для производства на их основе ионообменных сорбционных материалов, предназначенных для очистки сточных и технологических вод от ионов тяжелых Ме [3, 19, 21, 26], а также ГП – для озеленения засоленных территорий [6, 24], т. е. специфический конгломерат свойств липофильно-гидрофильной структуры ГК обеспечивает данному классу природных полимеров возможность использования их в качестве селективного сорбента неполярных углеводородов в природных средах, рекультивации территорий, загрязненных неполярными углеводородами [2, 23].

Высокая гидрофильность ГВ природных каустобиолитов открывает практически неограниченные возможности разработки на их основе ионообменных мелиоративных материалов для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека и, прежде всего, деградированных территорий и загрязненных тяжелыми Ме, радионуклидами.

На основе вышеприведенных исследований разработано и организовано производство в РБ более 20 новых материалов для охраны окружающей среды: сорбентов ионов тяжелых Ме [19] и нефтепродуктов [23]; гуминовых мелиорантов почв, загрязненных тяжелыми Ме (радионуклидами) [21]; гуминовых мелиорантов песчаных почв, а также территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека; мелиорантов засоленных почв с целью их зеленого обустройства [24]; ГП для решения задач охраны окружающей среды на основе ГВ природных каустобиолитов, либо их агломерированных композиций, модифицированных солевыми формами ГК и др. [2, 24].

Среди перечисленных материалов наибольшую экономическую отдачу в настоящее время обеспечивают мелиоративные виды продукции, востребованные в странах арабского региона, и имеющие устойчивые перспективы к

обеспечению сбыта производимой продукции. В связи с чем, начиная с 2002 г. в такие страны, как Объединенные Арабские Эмираты, Королевство Бахрейн, Катар, Королевство Саудовской Аравии, Иорданию и др., были поставлены установочные и коммерческие партии мелиоративных продуктов с целью их регистрации, сертификации в данных странах с последующим использованием для решения задач озеленения. Производство экспортоориентированной продукции организовано в РБ на сырьевой и производственной базе ОАО «Торфобрикетный завод Житковичский»; ООО «ЭридГроу Продакшн»; ОДО «Завод новых продуктов» для использования их с позиций озеленения, охраны окружающей среды.

Экспорт продукции производства РБ (в том числе и наукоемкой) является абсолютно необходимым условием как для обеспечения здорового функционирования экономики страны, так и для ее высокого имиджа среди стран мирового сообщества. С позиций же задач национальной науки делом чести является всемерная иммобилизация интеллектуального потенциала в направлении создания новых материалов и технологий охраны окружающей среды, востребованных не только внутри республики, но и среди других стран. Именно эти задачи являются первоочередными при обосновании задач использования гуминового сырья и направлений его переработки для повышения экспортного потенциала страны, обеспечения экологического благосостояния РБ.

Литература

1. **Абрамец, А. М.** Массоперенос в природных дисперсных системах / А. М. Абрамец, И. И. Лиштван, Н. В. Чураев. Минск, 1992.
2. **Завод** новых продуктов [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.znp-sorbent.com>. Дата доступа : 04.09.2012.
3. **Лиштван, И. И.** Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металлгуминовых комплексов / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия, биология, география. 2012. № 2. С. 12–16.
4. **Лиштван, И. И.** Гуминовые кислоты и процессы трансформации структуры, водных свойств торфа, торфяных почв при их сушке – увлажнении / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. Минск 2010. Вып. 17. С. 188–193.
5. **Лиштван, И. И.** Гуминовые кислоты каустобиолитов как основа новых материалов для охраны окружающей среды и «зеленого» строительства / И. И. Лиштван [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 275–281.
6. **Лиштван, И. И.** Гуминовые кислоты. Спектральный анализ и структура фракций / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2 Химия, биология, география. 2012. № 1. С. 18–23.
7. **Лиштван, И. И.** Гуминовые кислоты торфа и препараты на их основе / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. Минск, 2004. Вып. 10. С. 114–118.
8. **Лиштван, И. И.** Гуминовые препараты. Взаимодействие с ионами металлов и процессы переноса в почве / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. Минск, 2003. Вып. 9. С. 151–154.
9. **Лиштван, И. И.** Гуминовые препараты как экологически безопасные продукты для охраны окружающей среды / И. И. Лиштван [и др.] // Природопользование. Минск, 2011. Вып. 19. С. 151–158.
10. **Лиштван, И. И.** Лигногуминовые кислоты: получение и свойства / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия, биология, география. 2012. № 2. С. 3–7.
11. **Лиштван, И. И.** Полифракционность и физико-химические свойства фракций гуминовых кислот / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2011. № 4. С. 89–94.
12. **Лиштван, И. И.** Спектральные исследования фракций гуминовых кислот / И. И. Лиштван [и др.] // Химия твердого топлива. 2006. № 4. С. 3–11.
13. **Лиштван, И. И.** Структура фракций гуминовых кислот торфа / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 1. С. 108–113.
14. **Лиштван, И. И.** Трансформация систем полисопряжения гуминовых кислот в процессе метаморфизма каустобиолитов / И. И. Лиштван [и др.] // Химия твердого топлива. 2012. № 3. С. 14–19.
15. **Лиштван, И. И.** Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник. Минск, 1976.
16. **Лиштван, И. И.** Физико-химические свойства лигногуминовых кислот и их солевых форм / И. И. Лиштван [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 17. С. 1–6.
17. **Лиштван, И. И.** Фракционирование гуминовых кислот как метод получения стандартизованных гуминовых материалов / И. И. Лиштван [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2 Химия, биология, география. 2012. № 2. С. 7–11.
18. **Орлов, Д. С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов. М., 1990.
19. **Способ** получения гуминового сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : пат. 10662 Респ. Беларусь / И. И. Лиштван [и др.] // Афіцыйны бюл. Нац.цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. Вып. 3. С. 74.
20. **Способ** получения лигногуминовых кислот : пат. 15960 Респ. Беларусь / И. И. Лиштван [и др.] // Афіцыйны бюл. Нац.цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2012. № 3. С. 133.