

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТОРФА НА ВЫХОД И ГРУППОВОЙ СОСТАВ БИТУМОВ

Орлов А.С., Зубов И.Н., Ярыгина О.Н., Селянина С.Б.,
Татаринцева В.Г., Труфанова М.В.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н.П. Лаверова Российской академии наук, Архангельск, e-mail: gumin@fciactic.ru*

Стабильный рост мировой потребности в биологически активных компонентах природного происхождения делает поиск новых возобновляемых источников таких соединений важной научно-исследовательской задачей. В данной работе авторами рассмотрены вопросы, посвящённые особенностям получения из возобновляемого сырья – верхового торфа битумов, состав которых представлен широким спектром биологически активных веществ, таких как парафиновые, терпеновые, ароматические углеводороды и различные кислородсодержащие соединения (спирты, кислоты, эфиры). С позиции современных представлений о торфе как о гетеропористой системе, изучено влияние влажности и степени разложения исходного сырья на выход и групповой состав экстрактивных веществ. Установлено, что вариативность содержания влаги, доля которой даже у отжатого торфа может достигать 80–100%, приводит к существенным изменениям в количественном соотношении извлекаемых отдельных групп компонентов битумов (воски). Показана обратная зависимость степени извлечения битуминозных компонентов от влажности торфа, обусловленная экранирующим эффектом физически и физико-химически связанной влаги, которая препятствует диффузии неполярного растворителя в структуру торфа и таким образом снижает эффективность экстракции. Выход экстрактивных веществ составил 0,5–3,5%, а доля восков, которые являются наиболее липофильной фракцией торфяных битумов, в экстрактах увеличивается с 13% до 68% в интервале влажности 86–12%, при этом полученная зависимость не является линейной и постепенно (начиная с влажности образца 30–35%) выходит на плато. Поэтому для получения экстракта торфяных битумов, обогащенных восками, может быть рекомендовано высушивание сырья до влажности 35%, что является экономически менее затратным, чем высушивание до воздушно-сухого состояния.

Ключевые слова: верховой торф, степень разложения, влажность торфа, экстрактивные вещества, битумы торфа, торфяной воск

THE INFLUENCE OF THE MOISTURE CONTENT OF PEAT ON THE YIELD AND GROUP COMPOSITION OF BITUMENS

Orlov A.S., Zubov I.N., Yarygina O.N., Selyanina S.B., Tatarintseva V.G., Trufanova M.V.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: gumin@fciactic.ru

The search of new revolving sources of natural biological active substances is an important scientific goal which is conditioned by stable growth of worldwide need. This article deals with obtaining of bitumens the composition of which is represented by a wide range of biological active substances from the high-moor peat as paraffin, terpenic, aromatic hydrocarbons and various oxygen-containing compounds (alcohols, acids, ethers). The influence of humidity and decomposition grade of the peat on yield and group composition of extractive substances was studied from the perspectives that the peat is a heteroporous system. It was established that different humidity content of a capillary-porous structure of the peat, which could reach 80% even in drained off peat structure, leads to essential changes of quantitative component ratio of bitumens (waxes). The inverse dependence of the extraction grade on peat humidity is shown. It's determined by a protective effect of chemically- and physico-chemically bonded moisture which prevents diffusion of the nonpolar solvent into the peat structure and thus decreasing the efficiency of extraction. The yield of extractive substances is about 0,5–3,5%. As for content of waxes, which are the most lipophilic part of the peat bitumens, it increases from 13% to 60% whereas humidity is about 86–12%. This relation is not linear and from sample humidity 30–35% it becomes gradually aligned. Thus, to obtain the extracts of peat bitumens enriched with waxes, raw material drying until humidity content becomes about 35% is recommended. This is more economical way of sample preparation than full drying process.

Keywords: high-moor peat, decomposition grade, peat humidity, extractive substances, bitumens of peat, peat wax

В настоящее время во всем мире наблюдается стабильный рост потребности в биологически активных веществах природного происхождения, а также ведется активный поиск их возобновляемых источников. Таким источником может служить верховой торф, битумная часть которого обладает биологической активностью и составляет до 20% от массы органического вещества [1–3]. Битумы торфа представлены широким спектром различных по химической природе веществ – парафиновых, терпеновых

и ароматических углеводородов, различных кислородсодержащих соединений (спиртов, кислот, эфиров) [4–7]. Высокая биологическая активность компонентов торфяных битумов [8], а также возможность синтеза многочисленных производных на их основе делает перспективным их использование во многих отраслях, в том числе таких высоко rentабельных, как медицина и косметология [9; 10]. Благодаря специфическим химическим, физико-химическим и физическим свойствам битумы торфа находят также

широкое применение в технике: в модельных составах для точного литья, в антиадгезионных составах, полировочных пастах, в производстве пластмасс и текстильной промышленности [9].

Содержание битумов в торфе зависит от множества факторов: ботанического состава, степени разложения, гидрологического и окислительно-восстановительного режима формирования залежи [1]. При этом степень извлечения и качественный состав веществ, экстрагируемых из твердофазных объектов, определяется природой растворителя, условиями экстракции (температура, физические воздействия), физико-химическим состоянием капиллярно-пористой структуры образца и наличием влаги [11].

Несмотря на то, что влажность свежесобранного верхового торфа достигает 150–170%, а у отжатого 80–100%, в работах исследователей не уделяется должного внимания влиянию влажности на выход извлекаемых растворителями различной природы компонентов. При этом влага, находящаяся в структуре торфа, может оказывать существенное воздействие на процесс извлечения компонентов и продуктов деструкции тканей растений-торфообразователей за счет замедления диффузионных процессов, что может приводить к снижению выхода и изменению селективности процесса [11]. Особенности процесса экстракции (как и многих других технологических процессов) могут определяться в значительной мере не только содержанием воды, но и формами ее связи с веществом торфа [12].

Учитывая вышесказанное, представляется актуальным оценить влияние влажности верхового торфа на выход и групповой состав торфяных битумов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали репрезентативные послойно усредненные образцы верхового торфа мохового типа, отобранные согласно [13] из верхней и нижней части залежи с глубин (h) 25–50 см и 100–120 см со степенью разложения (R) 25–30% и 40–45% соответственно. Отбор проводили на территории болотного массива грядово-мочажинного типа вблизи г. Мезень (Архангельская обл., Мезенский район, 65° 52' 8.2" с.ш., 44° 14' 44.3" в.д.). Растительный покров тестовой площадки представлен в основном сфагновыми мхами (*Sphagnum magellanicum*, *Sphagnum fuscum*, *Sphagnum angustifolium*) и в незначительной степени осокой, кустарничками

(*Lédum palústre*, *Vaccinium uliginosum*) и отдельно стоящими деревьями сосны (*Pinus sylvestris*) высотой 0,5–3,5 м.

Влажность варьировали путем постепенного высушивания торфа на воздухе с постоянным усреднением пробы (конвективная сушка) и отбора образцов на разных стадиях обезвоживания:

- а) сразу же после механического отжима (85–86%),
- б) через 2 суток (54–64%),
- в) через 10 суток (17–24%),
- г) воздушно-сухих образцов (10–12%).

Влажность торфа определяли методом высушивания, при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ [14]. Выделение битумов торфа проводили экстракцией петролевым эфиром в аппаратах Сокслета. При использовании петролевого эфира наблюдается меньший выход битумов, по сравнению с другими растворителями, однако в них содержится меньшее количество смол [8; 9], что делает его более пригодным для практического применения.

По классификации Раковского [2] битумы торфа аналитически разделяют на воск, смолы и парафины. Поэтому полученные экстракты упаривали в 5–6 раз и охлаждали при 4–5 °С в течение суток. Выпавший кристаллический осадок – торфяной воск отделяли от жидкости на бумажном фильтре. Общий выход экстрактивных веществ и выход воска определяли весовым методом.

Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Они наглядно демонстрируют, что влажность оказывает существенное влияние как на суммарный выход торфяных битумов, так и выход воска. Обезвоживание торфа способствует увеличению выхода битуминозных компонентов. Зависимость степени извлечения экстрактивных веществ от содержания влаги в торфе удовлетворительно описывается уравнениями второго порядка с $R^2 = 0,9405$ и $R^2 = 0,8972$ для суммы ЭВ и восковой фракции соответственно.

Данная тенденция прослеживается вне зависимости от степени разложения (в исследуемом интервале). Изменение степени разложения верхового торфа в указанном диапазоне практически не влияет на общий выход битумов и на содержание в них восков. Отчасти это может быть объяснено высокой устойчивостью липидов, которые содержатся в растениях-торфообразователях и дают начало торфяным битумам [9].

а также селективным накоплением битумов относительно других более лабильных компонентов органической части торфа. При этом максимальный выход экстрактивных веществ составил 3,5%, что несколько превышает значения, ранее полученные для более южных территорий Архангельской области [3; 8; 13]. С одной стороны, это объясняется тем, что в стрессовых условиях Севера растения-торфообразователи стремятся к биосинтезу и накоплению выполняющих защитные функции компонентов, к которым в том числе относятся экстрактивные вещества, а с другой стороны, заторможенностью деструкционных и конденсационных преобразований органического вещества торфа в условиях холодного климата [13].

Показано, что присутствие влаги в торфе существенно влияет не только на общий выход экстрактивных веществ, но и на групповой состав экстрактов (рис. 2, а, б).

При интерпретации полученных данных нельзя не учитывать индивидуальные особенности взаимодействия отдельных компонентов и структуры торфа. По современным представлениям торф относится к гетеропористым (неоднородно-пористым системам) и представляет собой совокупность переплетений неразложившихся тканей растений-торфообразователей с включениями ассоциатов, которые образуются на основе гуминовых веществ, битумов, лигно-углеводного комплекса и минеральной составляющей торфа и взаимодействуют друг с другом за счет прослоек воды. Гидрофильная поверхность данных ассоциатов является одним из мест локализации физико-химически и физически связанной влаги, которая может служить дополнительным препятствием для доступа олеофильных молекул экстрагента к целевым компонентам [15].

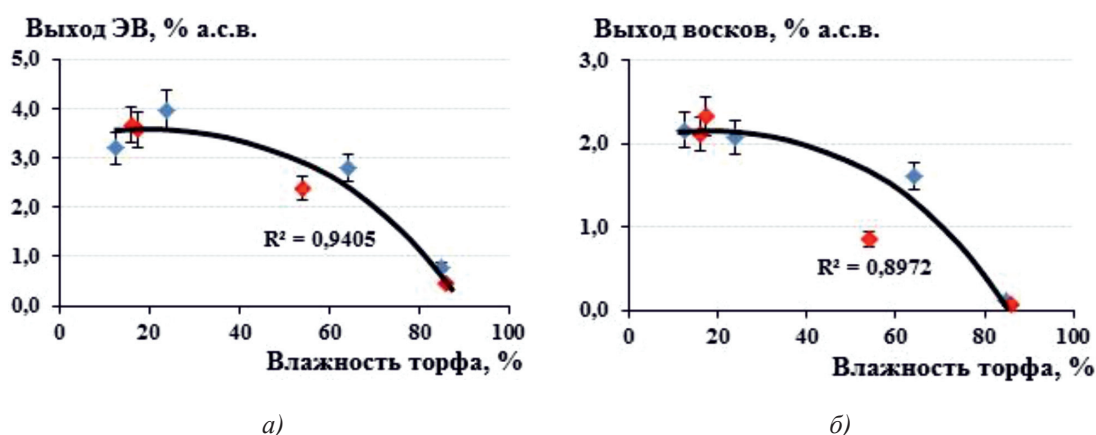


Рис. 1. Влияние влажности торфа на а – выход экстрактивных веществ (ЭВ); б – выход восковой фракции: \blacklozenge – $h = 25-50$ см, $R = 25-30\%$; \blacklozenge – $h = 100-120$ см, $R = 40-45\%$

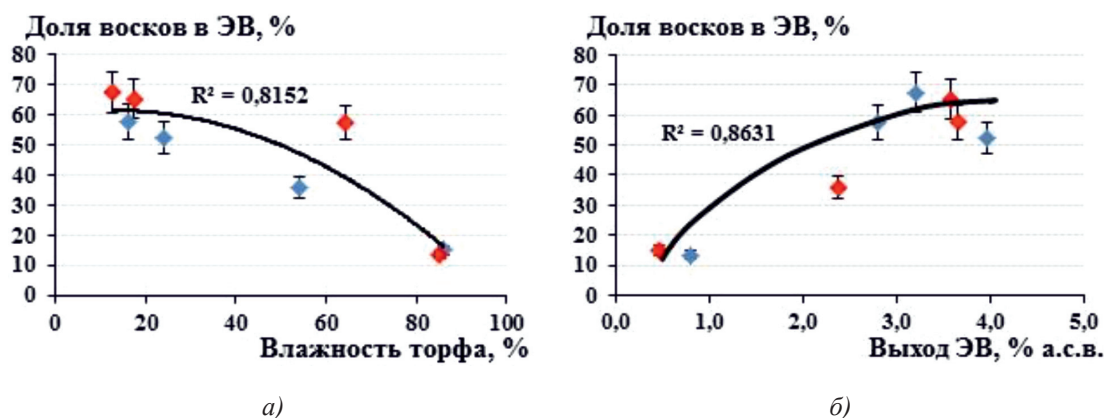


Рис. 2. а – влияние влажности на вклад восков в состав ЭВ; б – выход восков от общего количества извлекаемых ЭВ: \blacklozenge – $h = 25-50$ см, $R = 25-30\%$; \blacklozenge – $h = 100-120$ см, $R = 40-45\%$

Наличие влаги в структуре торфа, как это уже было сказано выше, может рассматриваться как фактор, препятствующий экстракции липофильных компонентов неполярным растворителем, что подтверждается экспериментально. Выход экстрактивных веществ составил 0,5–3,5%, а доля восков, которые являются наиболее липофильной фракцией торфяных битумов, в экстрактах увеличивается с 13% до 68% в интервале влажности 86–12%, при этом полученная зависимость не является линейной и постепенно (начиная с влажности образца 30–35%) выходит на плато. Поэтому для получения экстракта торфяных битумов, обогащенных восками, может быть рекомендовано высушивание сырья до влажности 35%, что является экономически менее затратным, чем высушивание до воздушно-сухого состояния.

Таким образом, присутствие влаги, доля которой даже в отжатом торфе может достигать 80–100%, препятствует диффузии неполярного растворителя в гидрофильную капиллярно-пористую структуру торфа и не только снижает эффективность экстракции в целом, но и оказывает влияние на избирательность извлечения отдельных групп компонентов торфяных битумов, что требует более детального изучения. При этом, несомненно, следует учитывать видовое многообразие и изменчивость физико-химических параметров такого сырья, как торф, что обусловлено индивидуальными для каждого региона геоклиматическими условиями формирования торфяной залежи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-45-290682, Министерства образования и науки Архангельской области в рамках проектов № 07-2017-04а и № 17-45-290682.

Список литературы

1. Белькевич П.И. Битумы торфа и бурого угля / П.И. Белькевич, Н.Г. Голованов, Е.Ф. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1989. – 127 с.
2. Позняк В.С., Раковский В.Е. Содержание битумов в торфах и их состав // Труды института торфа. – 1957. – Т. 6. – С. 88–95.
3. Селянина С.Б. Экстракция битумов из верхового торфа / С.Б. Селянина, Л.Н. Парфёнова, М.В. Труфанова, К.Г. Боголицын, Е.В. Мальцева, М.В. Богданов, О.Н. Ярыгина // Arctic Environmental Research. – 2013. – № 1. – С. 43–50.
4. Коржов Ю.В., Коронатова Н.Г. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 213–220.
5. Серебренникова О.В. Состав экстрактивных веществ торфов осушенных и ненарушенных верховых болот Беларуси и Западной Сибири / О.В. Серебренникова, Е.Б. Стрельникова, Ю.И. Прејс, Н.Г. Аверина, Н.В. Козел,

Н.Н. Бамбалов, В.А. Ракович // Известия ТПУ. Химия и химические технологии. – 2014. – Т. 325. № 3. – С. 31–45.

6. Серебренникова О.В. Сравнительный анализ химического состава битуминозных компонентов низинных торфов двух болотных экосистем / О.В. Серебренникова, Е.Б. Стрельникова, М.А. Дучко, Н.Г. Аверина, Н.В. Козел // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 112–117.

7. Платонов В.В., Горохова М.Н. Особенности химического состава органической массы торфов и биологическая активность препаратов на их основе // Вестник новых медицинских технологий. – 2016. – Т. 10. № 2. – С. 21–49.

8. Селянина С.Б. Биологически активные экстракты верхового торфа Европейского Севера России / С.Б. Селянина, М.В. Труфанова, С.А. Забелина, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын, Т.В. Соколова, В.П. Стригуцкий, Т.И. Пономарева, О.Н. Ярыгина, А.С. Орлов // Вестник РФФИ. – 2016. – № 1. – С. 33–39.

9. Кашинская Т.Я. Влияние технологий добычи на качество торфа как битуминозного сырья // Природопользование. – 2015. – Вып. 27. – С. 198–205.

10. Naiyer Shahzad, Wajahatullah Khan, Shadab M.D., Asgar Ali, Sundeep Singh Saluja, Sadhana Sharma, Faisal A. Al-Allaf, Zainularifeen Abduljaleel, Ibrahim Abdel Aziz Ibrahim, Ali Fathi Abdel-Wahab, Mohamed Abdelaziz Afify, Saeed Saeed Al-Ghamdi. Phytosterols as a natural anticancer agent: Current status and future perspective/ Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2017. – Vol. 88. – P. 786–794.

11. Белоглазов И.Н. Твердофазные экстракторы: Инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1985. – 240 с.

12. Архипов В.С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому // Методические указания к выполнению лабораторных работ. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 28 с.

13. Селянина С.Б. Особенности биотрансформации органических веществ в условиях болотных экосистем Севера (на примере Иласского болотного массива) / С.Б. Селянина, М.В. Труфанова, О.Н. Ярыгина, А.С. Орлов, Т.И. Пономарева, К.В. Титова, И.Н. Зубов // Труды Института биологии внутренних вод РАН. – 2017. – № 79 (82). – С. 200–206.

14. ГОСТ 11305-83. Торф. Методы определения влаги. Введ. 1984-01-01. Изд-во стандартов. 1983. – 9 с.

15. Лиштван И.И. Взаимодействие битумной и гуминовой составляющей торфа / И.И. Лиштван, А.Р. Цыганов, А.Э. Томсон, В.П. Стригуцкий, Т.В. Соколова, В.С. Пехтерева, С.Г. Прохоров, С.Б. Селянина, М.В. Труфанова // Химия твердого топлива. – 2017. – № 5. – С. 34–38.

References

1. Belkevich P.I. Bitumy torfa i burogo uglja / P.I. Belkevich, N.G. Golovanov, E.F. Demidovich. Minsk: Nauka i tehnika, 1989. 127 p.
2. Poznjak V.S., Rakovskij V.E. Soderzhanie bitumov v torfah i ih sostav // Trudy instituta torfa. 1957. T. 6. pp. 88–95.
3. Seljanina S.B. Jekstrakcija bitumov iz verhovogo torfa / S.B. Seljanina, L.N. Parfjonova, M.V. Trufanova, K.G. Bogolitsyn, E.V. Malceva, M.V. Bogdanov, O.N. Jarygina // Arctic Environmental Research. 2013. no. 1. pp. 43–50.
4. Korzhov Ju.V., Koronatova N.G. Sostav geksan-hloroformnogo jekstrakta verhovyh torfov juzhnoj tajgi Zapadnoj Sibiri // Himija rastitelnogo syrja. 2013. no. 3. pp. 213–220.
5. Serebrennikova O.V. Sostav jekstraktivnyh veshhestv torfov osushennyh i nenarushennyh verhovyh bolot Belarusi i Zapadnoj Sibiri / O.V. Serebrennikova, E.B. Strelnikova, Ju.I. Prejs, N.G. Averina, N.V. Kozel, N.N. Bambalov, V.A. Rakovich // Izvestija TPU. Himija i himicheskie tehnologii. 2014. T. 325. no. 3. pp. 31–45.
6. Serebrennikova O.V. Sravnitelnyj analiz himicheskogo sostava bituminoznych komponentov nizinyh torfov dvuh bolotnyh jekosistem / O.V. Serebrennikova, E.B. Strelnikova, M.A. Duchko, N.G. Averina, N.V. Kozel // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 12. pp. 112–117.

7. Platonov V.V., Gorohova M.N. Osobennosti himicheskogo sostava organicheskoy massy torfov i biologicheskaya aktivnost preparatov na ih osnove // Vestnik novyh medicinskih tehnologij. 2016. T. 10. no. 2. pp. 21–49.
8. Seljanina S.B. Biologicheski aktivnye jekstrakty verhovogo torfa Evropejskogo Severa Rossii / S.B. Seljanina, M.V. Trufanova, S.A. Zabelina, M.V. Bogdanov, K.G. Bogolincyn, T.V. Sokolova, V.P. Striguckij, T.I. Ponomareva, O.N. Jarygina, A.S. Orlov // Vestnik RFFI. 2016. no. 1. pp. 33–39.
9. Kashinskaja T.Ja. Vlijanie tehnologij dobychi na kachestvo torfa kak bituminoznogo syrja // Prirodopolzovanie. 2015. Vyp. 27. pp. 198–205.
10. Naiyer Shahzad, Wajahatullah Khan, Shadab M.D., Asgar Ali, Sundeep Singh Saluja, Sadhana Sharma, Faisal A. Al-Allaf, Zainularifeen Abduljaleel, Ibrahim Abdel Aziz Ibrahim, Ali Fathi Abdel-Wahab, Mohamed Abdelaziz Afify, Saeed Saeed Al-Ghamdi. Phytosterols as a natural anticancer agent: Current status and future perspective/ Biomedicine & Pharmacotherapy. 2017. Vol. 88. pp. 786–794.
11. Beloglazov I.N. Tverdogaznye jekstrakty: Inzhenernye metody rascheta. L.: Himija, 1985. 240 p.
12. Arhipov V.S. Opredelenie adsorbcionnoj sposobnosti torfa po metilenovomu golubomu // Metodicheskie ukazaniya k vypolneniju laboratornyh rabot. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011. 28 p.
13. Seljanina S.B. Osobennosti biotransformacii organicheskikh veshhestv v uslovijah bolotnyh jekosistem Severa (na primere Ilasskogo bolotnogo massiva) / S.B. Seljanina, M.V. Trufanova, O.N. Jarygina, A.S. Orlov, T.I. Ponomareva, K.V. Titova, I.N. Zubov // Trudy Instituta biologii vnutrennih vod RAN. 2017. no. 79 (82). pp. 200–206.
14. GOST 11305-83. Torf. Metody opredelenija vlagi. Vved. 1984-01-01. Izd-vo standartov. 1983. 9 p.
15. Lishtvan I.I. Vzaimodejstvie bitumnoj i guminovoj sostavljajushhej torfa / I.I. Lishtvan, A.R. Cyganov, A.Je. Tomson, V.P. Striguckij, T.V. Sokolova, V.S. Pehtereva, S.G. Prohorov, S.B. Seljanina, M.V. Trufanova // Himija tverdogo topliva. 2017. no. 5. pp. 34–38.