

СТАТЬЯ

УДК 556.565/.566:626.86  
DOI 10.17513/use.38205

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ  
ВЕРХОВОГО ТОРФА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ**

<sup>1</sup>Селянина С.Б., <sup>1</sup>Зубов И.Н., <sup>1</sup>Орлов А.С., <sup>1</sup>Пономарева Т.И., <sup>1</sup>Скрябина А.О.,  
<sup>1</sup>Шпанов Д.А., <sup>2</sup>Соколова И.В., <sup>2</sup>Чайковская О.Н., <sup>2</sup>Федорова А.А.

<sup>1</sup>ФГБУН ФИЦ комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова  
Уральского отделения Российской академии наук, Архангельск, e-mail: gumin@fciarctic.ru;  
<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,  
Томск, e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Верховые торфяники низкой степени разложения широко распространены на севере материковой части России, что делает их значимым природным ресурсом при освоении этих территорий, предусмотренном стратегическими задачами развития нашей страны. Вместе с тем свойства торфа этих регионов, а также их трансформация при осушении, неизбежном в ходе вовлечения этих природных ландшафтов в хозяйственный оборот или при строительстве инфраструктурных объектов, изучены крайне слабо. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции, а также распределение частиц по размерам в водных растворах гуминовых веществ, выделенных из верхового торфа низкой степени разложения. Образцы гуминовых веществ выделены из верхового торфа с градацией по уровню обезвоживания. Установлено, что все исследованные растворы содержат частицы с гидродинамическим радиусом 5–15 (более 99%), 200–1200 и 2000–6000 нм. Спектры поглощения водных экстрактов торфа имеют плечо в области 280 нм, что объясняется переходом в раствор фульвокислот. По мере высыхания торфа оптическая плотность спектров поглощения и интенсивность флуоресценции гуминовых веществ снижаются. Экспериментально подтверждено, что степень разложения и влагосодержание торфа существенно влияют на спектрально-люминесцентные свойства гуминовых веществ.

**Ключевые слова:** верховой торф, гуминовые вещества, размеры частиц в растворах, спектры поглощения, спектры флуоресценции, осушение, болотные почвы

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках разработки темы фундаментальных исследований № 122011400386-6 «Особенности формирования и диагенеза органического вещества в условиях водно-болотных экосистем Арктической зоны Российской Федерации» и проекта № 0721-2020-0033.*

**CHANGES IN THE PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES  
OF HIGH-MOOR PEAT DURING DEHYDRATION**

<sup>1</sup>Selyanina S.B., <sup>1</sup>Zubov I.N., <sup>1</sup>Orlov A.S., <sup>1</sup>Ponomareva T.I., <sup>1</sup>Skryabina A.O.,  
<sup>1</sup>Shpanov D.A., <sup>2</sup>Sokolova I.V., <sup>2</sup>Chaykovskaya O.N., <sup>2</sup>Fedorova A.A.

<sup>1</sup>N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Science, Arkhangelsk, e-mail: gumin@fciarctic.ru;  
<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

High-moor peatlands with a low degree of peat decomposition are widespread in the north of mainland Russia, which makes them a significant natural resource for the development of these territories, provided by the strategic development goals of our country. At the same time, the properties of peat in these regions, as well as their transformation during drainage – an inevitable procedure during the involvement of these natural landscapes in economic circulation or during the construction of infrastructure facilities – have been studied poorly. The absorption and fluorescence spectra, as well as the particle size distribution in aqueous solutions of humic substances isolated from high-moor peat with a low degree of decomposition were studied. Samples of humic substances were isolated from high-moor peat, graded according to the level of dehydration. It was found that all the studied solutions contain particles with a hydrodynamic radius of 5–15 nm (more than 99%), 200–1200 nm and 2000–6000 nm. The absorption spectra of aqueous extracts of peat have a shoulder in the area of 280 nm, which is explained by the transition of fulvic acids into solution. As the peat dries, the optical density of the absorption spectra and the fluorescence intensity of humic substances decrease. It has been experimentally confirmed that the degree of decomposition and moisture content of peat significantly affect the spectral and luminescent properties of humic substances.

**Keywords:** high-moor peat, humic substances, particle sizes in solutions, absorption spectra, fluorescence spectra, drainage, swamp soils

*The study was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the development of fundamental research topic No. 122011400386-6 “Features of the formation and diagenesis of organic matter in the conditions of wetland ecosystems of the Arctic zone of the Russian Federation” and project No. 0721-2020-0033.*

Специфические климатические условия обуславливают высокую заболоченность северных территорий и наличие значительных торфяных запасов [1, 2]. Стратегические задачи развития РФ предусматривают активное вовлечение этих территорий в экономику страны. Считается, что в составе торфа его основные свойства, обеспечивающие экологические функции и востребованность в качестве возобновляемого природного сырья, во многом определяются гуминовыми веществами (ГВ). Эти органические соединения играют важную роль в процессе формирования биосферы Земли. Повышенный интерес к ГВ связан с такими глобальными тенденциями, как изменение климата, снижение плодородия почв, нарастающие экологические проблемы [3]. Под гуминовыми веществами понимают сложную смесь высокомолекулярных органических соединений, подразделяя их по специфике растворимости на гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и, в некоторых случаях, гиматомелановые кислоты (ГМК). Многочисленные функциональные группы в структуре ГВ способны образовывать координационные соединения, которые связывают в неподвижных формах не только тяжелые металлы [4], но и многие органические соединения [5, 6]. ГВ могут поглощать свет и передавать световую энергию другим компонентам водных растворов, в некоторых случаях сильно влияя на фотолит ксенобиотиков. Изучение спектрально-люминесцентных свойств различных образцов гуминовых веществ актуально, так как позволяет определять влияние оптического излучения природного и техногенного происхождения на биогеосистемы.

Образование ГВ в природных источниках: торфе, почве или буром угле – в отличие от направленного синтеза других природных веществ, протекает по пути стохастического отбора и формирования наиболее термодинамически устойчивых соединений [7]. При этом изменение свойств гуминовых кислот возможно под влиянием механохимических, электрохимических, фотохимических или других воздействий [8].

Освоение заболоченных территорий неизбежно связано с процессами их осушения, которые сопровождаются изменением состава, структуры и свойств торфяной залежи и ее компонентов [9]. При этом вопрос оценки влияния мелиорационных мероприятий на состав, структуру и свойства ГК и торфа в целом, особенно в отношении северных регионов, изучен недостаточно.

Цель исследования состоит в изучении влияния процесса дегидратации торфа на спектральные характеристики гуминовых веществ.

#### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы верхового торфа типичного олиготрофного болотного комплекса севера России «Кольца», расположенного в Мезенском районе Архангельской области (65°53'20,5"с.ш.; 44°05'30,1"в.д.), и выделенные из них гуминовые вещества. Торф отбирали методом послонного бурения из аэрируемой части залежи (проба МК-1) и из условно анаэробной зоны (проба МК-2).

Степень разложения, влажность и зольность торфа определяли согласно [9]. Групповой химический состав органического вещества образцов оценивали по аттестованной методике [9, 10]. За глубину гумификации (ГК/ФК) принимали соотношение массовых долей гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК).

Для изучения влияния дегидратации торфа на характеристики ГВ выполнено лабораторное моделирование этого процесса. Ступенчатое обезвоживание образцов торфа с естественной влажностью осуществляли путем механического отжима влаги, конвективной сушки при комнатной температуре с последующим кондиционированием в лизиметрах. Ступенчатое обезвоживание образцов торфа проводили таким образом, чтобы степень дегидратации (СДГ) фракций составляла на ступени: I – 10–15%, II – 70–78%, III – 85–90%. Ее величину фиксировали по влажности полученных препаратов.

Из полученных образцов с различной СДГ выделяли препараты ГВ согласно следующей схеме. Из образцов торфа этоксиэтаном экстрагировали битумы методом дефлегмации с настаиванием. Обезбитуминированный торф заливали 0.1 н NaOH (в соотношении 1:50) и настаивали в течение 24 ч без нагревания при постоянном перемешивании на лабораторном шейкере. Полученные растворы ГВ в натриевой форме (гуматы) отделяли от твердого остатка фильтрованием и очищали от избытка NaOH методом диализа на целлофановых мембранах до pH 7,5–8,0. Концентрацию рабочих растворов приводили к значению 25 мг/л разбавлением дистиллированной водой.

Для исследуемых растворов ГВ получены электронные спектры поглощения и флуоресценции. Спектры регистрировали на спектрофлуориметре *СМ 2203* (произ-

водство компании «Солар», Беларусь). Длина оптического пути ячейки 10 мм, ширина щелей монохроматора – 5 мм. В установленном режиме регистрировали спектры поглощения в диапазоне 220–700 нм, флуоресценции – в диапазоне 300–700 нм.

Коллоидно-дисперсные параметры исследуемых растворов определяли методом квантовой корреляционной спектроскопии с использованием лазерного анализатора *Horiba LB 550*, который позволяет оценивать как распределение частиц по размерам в диапазоне  $d = 1-6000$  нм, так и их вклад в рассеяние света.

**Результаты исследования и их обсуждение**

В процессе торфонакопления происходит биогеотрансформация растительных остатков – разрушение структуры, частичное разложение синтезированных растениями органических веществ и образование новых соединений. Обычно это закономерно проявляется как в повышении степени разложения торфа, так и в изменении соотношения основных компонентов органического вещества торфа, которые традиционно подразделяют, основываясь на способе их извлечения, на следующие группы: экстрагируемые горячей водой соединения (ВРВ), извлекаемые органическими растворителями (битумы, также называемые иногда липидами), гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), легкогидролизуемые (ЛГВ) и трудногидролизуемые соединения (ТГВ), а также негидролизуемый остаток (НО). Основные

характеристики исследованных образцов верхового торфа представлены в табл. 1.

Согласно полученным экспериментальным данным исследуемые образцы типичны для верхового торфа, но при этом по некоторым показателям существенно отличаются между собой. Большая продолжительность процессов биогеотрансформации органического вещества в ходе торфообразования в нижней части залежи в совокупности с некоторым увеличением зольности (с 1,59 до 5,86%) обуславливает двукратное повышение степени разложения торфа по сравнению с торфом верхнего характеристического горизонта. Вполне закономерно, что при этом отмечается значительный рост содержания по природе устойчивых к биодegradации торфяных битумов (с 1,6 до 5,9%) и образующихся гуминовых веществ (с 17,8 до 29,5%), а также глубины гумификации (ГК/ФК). Такие же тенденции наблюдаются в изменении содержания водорастворимой, трудногидролизуемой и негидролизуемой частей, но они гораздо менее значимы. Параллельно происходит снижение массовой доли ЛГВ. В целом исследуемые образцы торфа имеют групповой химический состав и степень разложения, характерные для верхового торфа средней степени разложения.

В водных растворах ГВ, выделенных из ступенчато обезвоженных образцов торфа, методом квантовой корреляционной спектроскопии определены коллоидно-дисперсные параметры. Полученные данные представлены в табл. 2.

**Таблица 1**

Характеристика исследуемых образцов торфа

Параметр	Образец торфа	
	МК-1	МК-2
Глубина залегания, см	10–60	60–100
Степень разложения, %	15–25	35–45
Естественная влажность, %	94,4±0,3	90,2±0,5
Влажность в возд. сух. состоянии, %	10,9±0,5	10,0±0,5
Зольность, %	1,59±0,05	5,86±0,05
Содержание, % от орг. вещества:		
водорастворимых веществ	1,07±0,05	1,62±0,05
битумов	2,56±0,03	5,65±0,08
гуминовых веществ	17,83±0,18	29,47±0,33
легкогидролизуемых веществ	49,74±0,03	32,42±0,11
трудногидролизуемых веществ	6,19±0,03	7,84±0,12
негидролизуемого остатка	23,69±0,03	24,62±0,12
Глубина гумификации	2,6±0,1	3,6±0,3

Изменение характеристик растворов ГВ торфа

Образец торфа	Степень обезвоживания	Влажность, %	Степень дегидратации, %	Размеры частиц ГК, нм (доля частиц данной фракции, %)
МК-1	I	85,4±0,2	10	6–15 (99) 100–500 (< 1) 1500–4500 (< 1)
	II	21,0±0,9	77	5–15 (99) 200–900 (< 1) 1500–5000 (< 1)
	III	13,1±0,15	86	4–12 (99) 200–1200 (< 1) 2500–5000 (< 1)
МК-2	I	76,9±1,2	15	4–15 (99) 300–1200 (< 1) 2500–6000 (< 1)
	II	21,4±0,7	76	4–15 (99) 250–1100 (< 1) 2000–6000 (< 1)
	III	12,5±0,05	86	5–15 (99) 200–1000 (< 1) 1500–5000 (< 1)

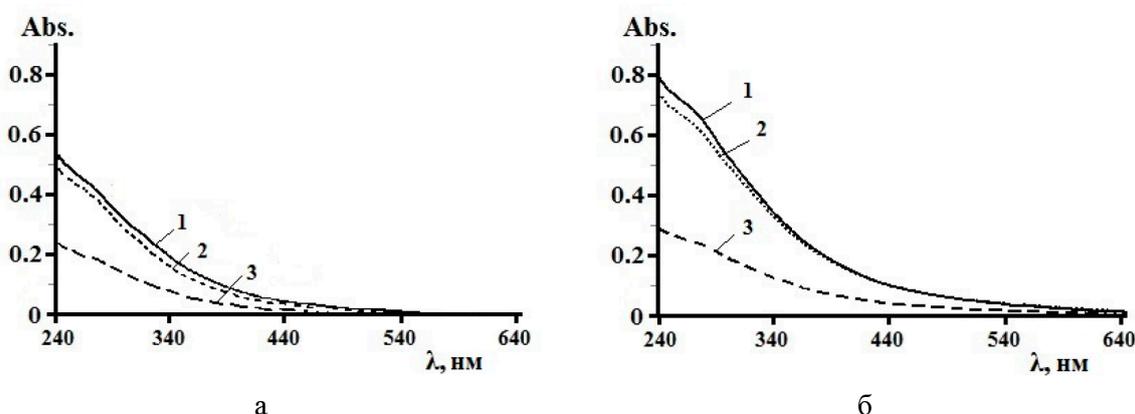


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов ГВ, выделенных из образцов торфа с разной степенью обезвоживания: а) образец торфа МК-1; б) образец торфа МК-2 (1 – степень обезвоживания I; 2 – степень обезвоживания II; 3 – степень обезвоживания III)

Из полученных данных хорошо видно, что для всех исследуемых растворов ГВ торфа (в области концентрации 25 мг/л) характерно единое распределение частиц по размерам. Доминирующая фракция размером 4–15 нм (более 99%) представлена отдельными макромолекулами и некрупными ассоциатами. Во всех исследованных растворах выявляются две минорные фракции (менее 1%), представленные более крупными супрамолекулярными образованиями диаметром 100–1200 нм и 1500–6000 нм. Полученные значения близки к ранее изученным характеристикам гуматов верхнего торфа [8]. Таким образом, СДГ торфа не оказывает значимого влияния на гидродинамические характеристики выделяемых из него гуматов.

Электронные спектры поглощения ГВ, приведенные на рис. 1, представляют собой плоские, смещенные в область длинных волн кривые без четко выраженных полос или максимумов поглощения. Наличие

плеча в области 280 нм объясняется переходом фульвокислот в раствор [11]. Снижение интенсивности спектров поглощения в результате обезвоживания торфа, особенно до воздушно-сухого состояния (СДГ = 85–90), позволяет предполагать, что при этом несколько усиливаются процессы конденсации и снижается растворимость фульвокислот в воде. Вместе с тем это не оказывает заметного влияния на размеры частиц в растворах (табл. 2).

Характер электронных спектров поглощения и цвет ГК определяется в первую очередь системой сопряженных двойных связей. Помимо сопряженной цепи электронодонорные (аминогруппа, кислородная группа) и электрофильные (карбонильная группа) заместители, присоединенные к сопряженной системе, также влияют на характер спектров и интенсивность цвета. Они изменяют подвижность  $\pi$ -электронов системы, что увеличивает вероятность электронных переходов. Это может вызвать смеще-

ние максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный эффект) и увеличение оптической плотности.

Гуминовые кислоты различного происхождения различаются по степени окисления, поэтому изменение интенсивности окраски можно рассматривать как совокупное влияние длины конъюгации и кислородсодержащих заместителей. Например, ГВ чернозема, для которых характерны развитая цепочка сопряженных двойных связей и значительный уровень окисления, сильно окрашены. Бурым углям свойственны более глубокие стадии гумификации по сравнению с торфом, что приводит к относительному накоплению конденсированных ароматических структур, сопровождающемуся потерей белков, углеводов и алифатических фрагментов, а соответственно, большей интенсивности спектров поглощения ГВ, извлеченных из угля, чем у выделенных из торфа.

В нашем случае наибольшая интенсивность полос в спектрах поглощения наблюдается в образцах ГВ, выделенных из торфа с наименьшей степенью дегидратации. Уменьшение содержания воды в торфе приводит к значительному снижению интенсивности спектров поглощения соответствующих гуминовых веществ в его коротковолновой части (рис. 1, а и б).

Следует отметить, что с глубиной залегания и, соответственно, с повышением степени разложения торфа растет интенсивность спектров поглощения выделенных из него ГВ. Причем наиболее отчетливо это

проявляется для образцов с наименьшей степенью дегидратации. Различия могут объясняться особенностями группового состава и отчасти колебаниями уровня болотных вод, что приводит к периодической аэрации верхнего слоя и частичной дегидратации торфа.

Флуоресцентная спектроскопия на сегодняшний день является одним из наиболее информативных и распространенных методов изучения характеристик ГВ [12]. Сочетание высокой чувствительности и подходящего временного диапазона позволяет получить дополнительные сведения о гуминовых веществах. Спектры флуоресценции ГВ обнаруживают слабую люминесценцию в области от 350 до 600 нм. Согласно полученным данным, в процессе гумификации интенсивность флуоресценции уменьшается. Но область флуоресценции с максимумом в области 490 нм существенно не изменяется (при длине волны стимуляции 365 нм). Изменение интенсивности, вероятно, связано с некоторой реорганизацией молекул и изменением процентного содержания компонента.

Спектры флуоресценции исследованных образцов ГВ (рис. 2, а), выделенных из торфа на разной глубине, различаются. В частности, это видно на спектрах ГВ от образцов с наибольшей влажностью. Уменьшение влажности образцов торфа сглаживает разницу в интенсивности и форме полос флуоресценции двух образцов ГВ (рис. 2, б).

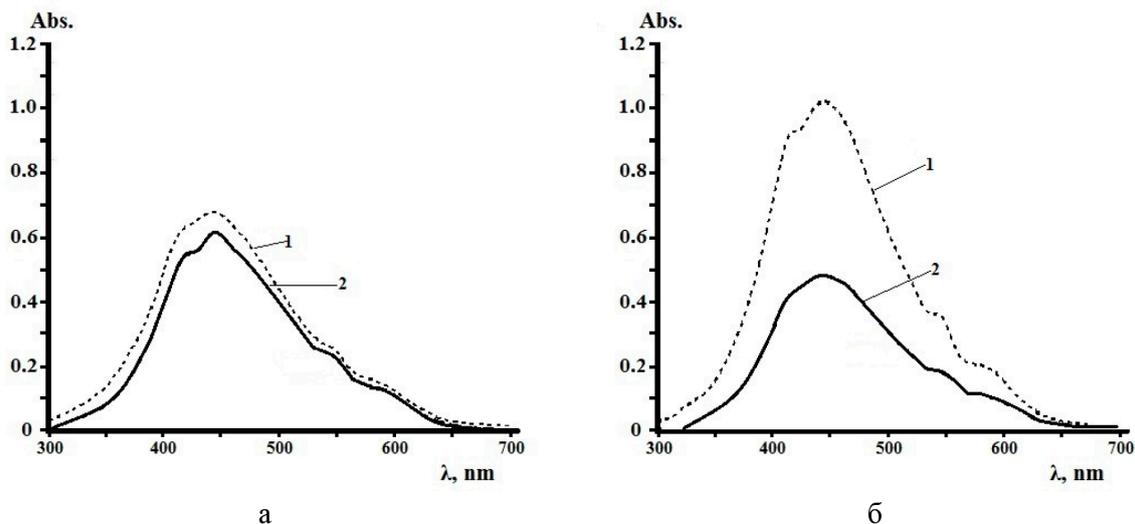


Рис. 2. Спектры флуоресценции водных растворов ГВ,  $\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$ :  
 а) степень обезвоживания I; б) степень обезвоживания III  
 (1 – образец торфа МК-1; 2 – образец торфа МК-2)

Таким образом, при обезвоживании торфа изменение гуминовых веществ происходит как в естественных условиях, но в более короткие сроки.

Выявленные закономерности подтверждают чувствительность спектральных характеристик и необратимый характер изменения гуминовых веществ торфа при осушении торфяников. Следует отметить, что повторное обводнение осушенных территорий, вероятнее всего, не обеспечит восстановление свойств гуминовой составляющей торфа, как физико-химических, так и спектральных, до исходных значений, характерных для ненарушенных заболоченных ландшафтов.

### Заключение

Таким образом, спектрально-люминесцентные свойства гуминовых веществ чувствительны к степени обезвоживания торфяных почв, из которых они выделены. Для оценки изменений, происходящих в торфяной залежи, особенно информативны спектры флуоресценции. Это указывает на возможность их использования для оценки структурно-функциональных параметров органического вещества торфяной залежи, как индикатора состояния физиологических, биопротекторных и сорбционных сервисов торфяных залежей. Полученные результаты демонстрируют, что спектральные характеристики гуминовых веществ торфа во взаимосвязи с физико-химическими и химическими свойствами торфяной залежи представляют собой достаточно аргументированный блок данных для оценки состояния болотных экосистем под антропогенной нагрузкой.

### Список литературы

1. Joosten H., Tanneberger F., Moen A. Mires and peatlands of Europe: Status, distribution and conservation. Stuttgart: Schweizerbart Science Publishers, 2017. 788 p.

2. Сири́н А.А., Маркина А.В., Минаева Т.Ю. Заболоченность Арктической зоны России // Болотные экосистемы Северо-Востока Европы и проблемы экологической реставрации: материалы междунар. полевого симп. (Инта – Сыктывкар – Нарьян-Мар, 22 июля – 4 августа 2017 г.). Сыктывкар: Институт биологии Коми НЦ УРО РАН, 2017. С. 16–22.

3. Perminova I.V., Kulikova N.A., Zhilin D.M., Grechischewa N.Yu., Kovalevskii D.V., Lebedeva G.F., Matorin D.N., Venediktov P.S., Konstantinov A.I., Kholodov V.A., Petrosyan V.S. Mediating effects of humic substances in the contaminated environments // *Viable Methods of Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Netherlands: Springer, 2006. P. 249–274. DOI: 10.1007/978-1-4020-4728-2\_17.

4. Lavrik N.L., Mulloev N.U. The Analysis of the Quenching Efficiency of Humic Acid Fluorescence by Cadmium and Copper Ions // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 5, Is. 17. P. 1167–1173. DOI: 10.4236/ajac.2014.517123.

5. Kudryasheva N.S., Tarasova A.S. Pollutant toxicity and detoxification by humic substances: mechanisms and quantitative assessment via luminescent biomonitoring // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22. P. 155–167. DOI: 10.1007/s11356-014-3459-6.

6. Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Photodegradation of water contaminants and humic acids of different nature and genesis using various light sources // *Photodegradation: Mechanisms and Applications*. New York: Nova Science Publishers, 2019. P. 193–212.

7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

8. Selyanina S.B., Orlov A.S., Zubov I.N., Kanarskii A.V., Gavrilov S.V., Khabarov Yu.G. Influence of Electrochemical Processing on the Dispersed Composition of Humic Compounds // *Solid Fuel Chemistry*. 2021. Vol. 55, Is. 2. P. 78–82. DOI: 10.3103/S0361521921020087.

9. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Orlov A.S., Volkova N.N., Ponomareva T.I., Sokolova T.V. Influence of climatic and hydrological factors on structure and composition of peat from northern wetland territories with low anthropogenic impact // *The Science of the Total Environment*. 2016. Vol. 551–552. P. 108–115. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.204.

10. Lishtvan I.I., Sokolova T.V., Sosnovskaya N.E., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Zubov I.N., Yarygina O.N. Peat as an Informative Biomarker of the State of Peat Bog Ecosystems in the European North of Russia // *Solid Fuel Chemistry*. 2021. Vol. 55, Is. 4. P. 244–251. DOI: 10.3103/S0361521921040030.

11. Гаврильчик А.П., Кашинская Т.Я. Трансформация свойств торфа при антропогенном воздействии. Минск: Белларус. навука, 2013. 305 с.

12. Sierra M.M.D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques // *Chemosphere*. 2005. Vol. 58, Is. 6. P. 715–733. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.038.