УДК 661.183; 665.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ТОРФА СУБАРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

[1]Селянина С.Б., [1]Парфенова Л.Н., [1]Труфанова М.В., [1]Боголицын К.Г., [2]Соколова Т.В., [2]Стригуцкий В.П., [2]Пехтерева В.С., [2]Томсон А.Э., [2]Цыганов А.Р., [3]Богданов М.В., [4]Мальцева Е.В.

[1]ФГБУН «Институт экологических проблем Севера УрО РАН», Архангельск, e-mail: smssb@yandex.ru;
[2]ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», Минск, e-mail: nature@ecology.basnet.by;
[3]ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Архангельск, e-mail: bmvmicha@mail.ru;
[4]ФГБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: maltseva2@gmail.com

Статья посвящена оценке влияния геоклиматических факторов на состав и свойства торфа Субарктической зоны России. Авторами высказана гипотеза о существенном влиянии климатических условий на накопление экстрактивной составляющей торфа. Выполнена сравнительная характеристика процесса экстракции низкомолекулярных соединений органическими растворителями различной природы из однотипных по степени разложения, глубине залегания и отсутствию антропогенного и техногенного воздействия образцов верхового торфа Севера России, Западной Сибири и Белоруссии. Методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии охарактеризован состав извлекаемых соединений. Исследован процесс дебитуминизации верхового торфа Субарктической зоны России органическими растворителями с варьированием методов экстракции. Установлено, что региональные особенности торфа Субарктического региона выражаются в низком содержании экстрактивных веществ и меньшем разнообразии индивидуальных низкомолекулярных соединений.

Ключевые слова: торф, экстрактивные вещества, дебитуминизация, геоклиматические факторы

THE STUDY ON EXTRACTION OF SUBARCTIC ZONE PEAT BY ORGANIC SOLVENTS

[1]Selyanina S.B., [1]Parfenova L.N., [1]Trufanova M.V., [1]Bogolitsyn K.G., [2]Sokolova T.V., [2]Strigutskiy V.P., [2]Pekhtereva V.S., [2]Tomson A.E., [2]Tsyganov A.R., [3]Bogdanov M.V., [4]Maltseva E.V.

[1]Institute of Environmental Problems of the North of the Ural Branch of RAS, Arkhangelsk, e-mail: smssb@yandex.ru;
[2]Institute for Nature Management NAS of Belarus, Minsk, e-mail: nature@ecology.basnet.by;
[3]Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, e-mail: bmvmicha@mail.ru;
[4]Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, e-mail: maltseva2@gmail.com

The article devotes the influence geoclimatic factors on the composition and properties of Russia subarctic zone peat. The authors hypothesis about a significant influence of climatic conditions on the accumulation of peat extractive component. The comparative characteristic of the extraction process of low molecular weight compounds with organic solvents of different nature of the degree of decomposition of the same type, depth and a lack of human and human impact peat samples of the Russian North, Siberia and Western Byelorussia. The composition extracted compounds described by gas-liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The debitumination process of peat subarctic zone of Russia by organic solvents with varying methods of extraction was studied. The regional characteristics of peat sub-Arctic region are expressed in the small amount of extractives and less diversity of individual small molecules was found.

Keywords: peat, extractives, debitumination, geoclimatic factors

Торф как природный возобновляемый источник органических веществ способен, по мнению исследователей, при условии комплексной его переработки в ближайшем будущем составить конкуренцию нефти и газу [7]. В России сосредоточено до 60% мировых ресурсов торфа, при этом Северо-Запад России относится к поясу интенсивного торфонакопления, и именно торфяно-болотные экосистемы являются здесь основными биогеоценозами [13]. Если в мировом сообществе наблюдается стабильный рост добычи торфа и производства продуктов на его основе [15], то в России его использование постоянно снижается [5, 7]. Вместе с тем развитие северного региона – одна из приоритетных задач современности, решение которой невозможно без эффективного использования возобновляемых ресурсов, и, в частности, торфяников.

При этом особенности макро- и микрокомпонентного состава торфа европейского Севера России до настоящего времени охарактеризованы недостаточно полно, поскольку исследования торфяных залежей в этом регионе проводились ранее в основном методами, принятыми в геологии и болотоведении [13].

Предшественниками торфа являются растения болотных экосистем, поэтому, базируясь на представлениях, разработанных для химии растительных соединений [4, 6, 11], логично предполагать, что влияние геоклиматических факторов сказывается прежде всего на содержании и составе экстрактивных веществ торфа. Причем эти соединения относятся к биологически активным и востребованы многими отраслями промышленности, в том числе медициной, косметологией и др. [8], а анализ компонентного состава торфяных почв предусматривает их дебитуминизацию, под которой понимают экстракцию органическими растворителями с целью извлечения экстрактивных смолистых веществ (восков, стеринов и других спиртов, парафинов, смол, жирных кислот и пр.), называемых в химии торфа также «битумами» [1–4].

Для экстракции битумов предложено использовать такие растворители, как бензол, гексан, этанол, этоксиэтан, этилацатат и др., а также смешанные растворители [4, 11]. Известно, что извлекающая способность органических растворителей по отношению к соединениям различных классов не одинакова. Поэтому региональные особенности состава экстрактивной части природных торфяных матриц могут сказываться на применимости растворителей для дебитуминизации.

Поэтому представляет интерес сравнительная характеристика процесса экстракции торфа, сформированного в различных геоклиматических условиях.

Экспериментальная часть

В представляемом исследовании в качестве объектов использовали репрезентативные образцы верхового торфа мохового типа, отобранные с глубины 50–70 см на не подверженных техногенному и антропогенному влиянию торфяниках Архангельской области (Субарктика), Томской области (Западная Сибирь) и Белоруссии (зона внутриконтинентального умеренного климата).

Для экстракции торф после высушивания до воздушно-сухого состояния и просеивали на сите с отверстиями 2 мм, удаляя крупные растительные остатки.

Для сравнительной характеристики состава экстрактивной части образцы торфа экстрагировали этоксиэтаном, широко используемым в химии растительных соединений для определения содержания и состава экстрактивных смолистых веществ. Выбор в пользу этого растворителя сделан на следующих основаниях. Он имеет высокую извлекающую способность в отношении большинства подобных соединений и низкую температуру кипения, что позволяет предотвратить термические изменения в составе экстрагируемых компонентов. Помимо того получаемые экстракты в незначительной степени загрязнены гуминовыми соединениями.

Битумы фракционировали по аналогии с жирорастворимой частью растительных тканей путем экстракции, разделяя на свободные кислоты и воски, а последние далее после омыления гидроксидом натрия – на нейтральные соединения и связанные кислоты. В отличие от методов фракционирования путем осаждения, принятых при изучении состава битумов торфа [1, 3, 4], экстракция позволяет исключить неопределенность, связанную с тем, что часть выделяемых фракций, как показано на примере других природных матриц, остается за счет ограниченной растворимости в маточном растворе [6, 12]. Фракцию свободных кислот при переработке торфа идентифицируют как смолы, а сложные эфиры спиртов (неомыляемых соединений) и органических кислот – как торфяной воск [14]. Состав выделенных фракций характеризовали методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Сравнение содержания извлекаемых этоксиэтаном веществ (в пересчете на органическое вещество) – 5,8 % в торфе из Белоруссии, 4,8 % – в образцах из Западной Сибири и 3,4 % – в торфе Субарктического региона позволяет констатировать пониженную битуминозность последнего.

Исследование компонентного состава свободных кислот (рис. 1, 2) показало, что они представлены преимущественно C_{10}–C_{26} одноосновными предельными алифатическими кислотами, доля которых составляет 83–92 %. Из непредельных кислот количественно определены только олеиновая, тетрокозеновая и двухосновная азелаиновая. Аналогичная тенденция отмечается и в составе связанных жирных кислот. Преобладание предельных соединений в жирнокислотной части торфа регионов с умеренным климатом отмечались ранее [10]. При сравнении компонентного состава исследованных экстрактов торфа разных регионов обращает на себя внимание повышенное содержание в торфе Субарктической зоны предельных соединений в связанных кислотах, с преобладанием в их числе пальмитиновой кислотой (C_{16}) и выше.

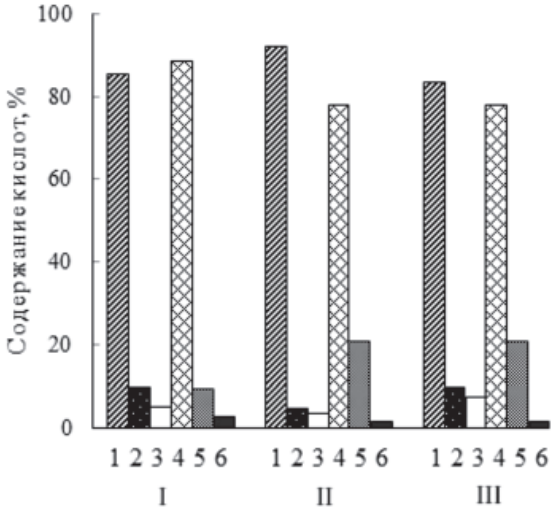
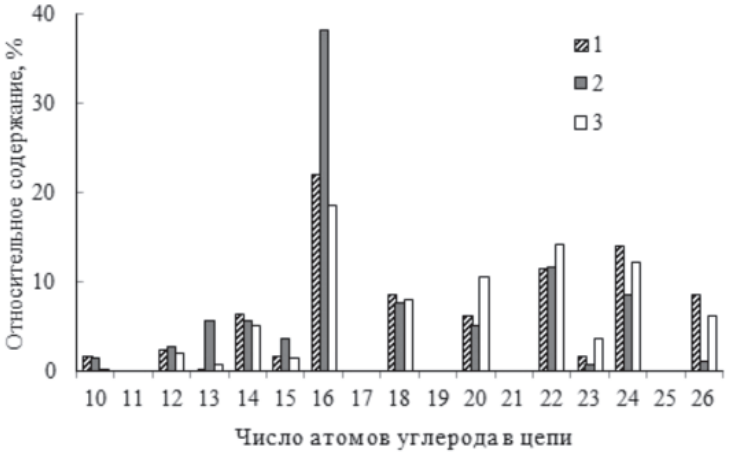
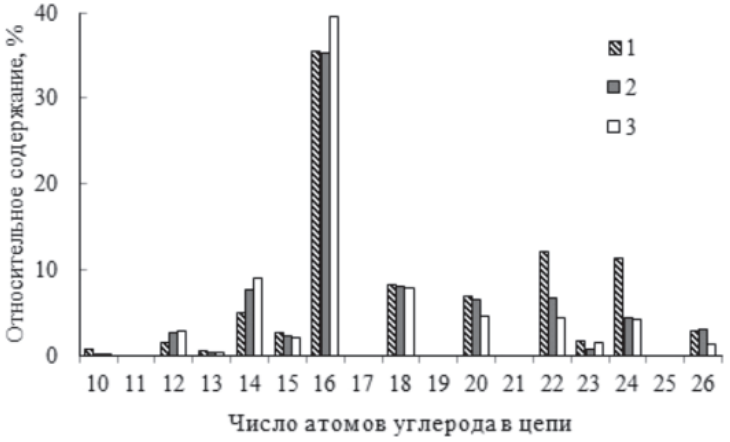


Рис. 1. Состав фракций свободных кислот: предельных (1), непредельных одноосновных (2), непредельных двуосновных (3); связанных кислот: предельных (4), непредельных одноосновных (5), непредельных двуосновных (6) в экстрактах торфа различной зональности: I – Архангельская область, II – Белоруссия, III – Западная Сибирь



а



б

Рис. 2. Относительное содержание соединений с различным числом атомов углерода в цепи во фракциях: а – свободных жирных кислот; б – связанных жирных кислот, выделенных из экстрактов торфа различной зональности: I – Архангельская область, II – Белоруссия, III – Западная Сибирь

В составе нейтральной фракции выделены спирты нормального строения с C_{14}–C_{27}, токоферол, стигмастерин и ситостерин, а также алифатические углеводороды C_{15}–C_{29}. Следует отметить, что в составе битумов торфа Субарктической зоны методами ГЖХ и ХМС определено 36 соединений из группы неомыляемых, а в торфе других регионов – 47–49.

Изучение извлекающей способности органических растворителей по отношению к экстрактивным смолистым веществам торфа Субарктической зоны проводили при температуре 25°С методом настаивания при непрерывном перемешивании (рис. 3,а), при температуре кипения растворителей методом дефлегмации с настаиванием в аппарате Сокслета (рис. 3,б). В качестве экстрагентов были выбраны растворители, используемые для извлечения битумов как в химии торфа, так и в технологических процессах [4, 8, 9]: этанол, гексан, этоксиэтан, этилацетат, тетрахлорэтилен.

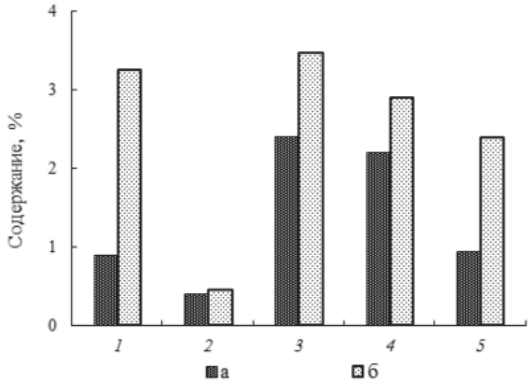


Рис. 3. Зависимость содержания битумов (%), извлекаемых из торфа: а – при 25 °С; б – при температуре кипения экстрагента: 1 – этанолом; 2 – гексаном; 3 – этоксиэтаном; 4 – этилацетатом; 5 – тетрахлорметиленом

Зависимость, представленная на рис. 3, наглядно демонстрирует, что в ряду изученных растворителей извлекающая способность этоксиэтана наиболее высока, не смотря на то, что в этанольный экстракт должен содержать и водорастворимые компоненты, и часть гуминовых веществ. Близкую к этоксиэтану извлекающую способность имеет этилацетат, что, по-видимому, объясняется высоким содержанием сложных эфиров в экстрактивных веществах торфа Субарктической зоны. Это предположение подтверждается выпадением хлопьевидного осадка воскоподобных веществ при охлаждении экстрактов и хорошо согласуется приведенными в таблице данными, характеризующими содержание функциональных групп в выделенных битумах.

Таким образом, максимально полно извлечь битумы из торфа Субарктического региона позволяет экстракция этоксиэтаном методом дефлегмации с настаиванием. Учитывая этот факт, а также низкую температуру кипения этого растворителя (34,5°С) и, следовательно, незначительное влияние термического воздействия на извлекаемые компоненты при экстракции и отгонке экстрагента, можно констатировать, что при изучении состава экстрактивных веществ торфа предпочтительно использовать именно этот метод. Вместе с тем при промышленной дебитуминизации торфа применять подобный растворитель затруднительно. Более пригодным в этом случае представляется этилацетат, обладающий близкой к этоксиэтану извлекающей способностью, но имеющий значительно более высокую температуру кипения (77°С).

Содержание функциональных групп в битумах торфа, выделенных различными растворителями

Экстрагент	Содержание, %		
	–COOH свободных	–COOH связанных	–OH спиртовых
Этанол	4,3–4,7	11,3–13,2	4,3–5,0
Гексан	3,6–5,2	9,6–13,3	3,6–5,0
Этоксиэтан	4,6–4,9	11,2–12,3	4,2–4,8
Этилацетат	4,3–4,8	11,4–12,8	4,3–4,9

Выводы

Установлено, что региональные особенности торфа Субарктического региона выражаются в низком содержании экстрактивных веществ и меньшем разнообразии индивидуальных низкомолекулярных соединений.

При варьировании температуры экстракции и природы растворителя показано, что для дебитуминизации торфа в исследовательских целях следует применять метод дефлегмации этоксиэтаном, а в технологических более пригоден этилацетат. При этом удается выделить битумы с высоким содержанием биологически ценных торфяных восков.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 12-03-90018-Бел_а), ФФИ РБ (проект Х 12Р–147), Программы МиМФИ УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), Программы ОФИ УрО РАН «Арктика» (проект № 12-5-3-008-АРКТИКА), Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

Список литературы

1. Бамбалов Н.Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. – Минск: Наука и техника, 1984. – 174 с.

2. Торфяной воск и сопутствующие продукты / П.И. Белькевич, К.А. Гайдук, Т.Т. Зуев и др. – Минск: Наука и техника, 1977. – 232 с.

3. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. – Минск: Наука и техника, 1980. – 176 с.

4. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1989. – 127 с.

5. Инишева Л.И., Головацкая Е.А. Болотные экосистемы – их настоящее и будущее // Самоорганизация и динамика геоморфосистем // материалы XXVII Пленума Геоморфологической комиссии РАН. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. – С. 204–205.

6. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др. – Архангельск, 2002. – 347 с.

7. Торф (ресурсы, технологии, геоэкология) / В.И. Косов, А.С. Беляков, О.В. Белозеров и др. – СПб.: Наука, 2007. – 452 с.

8. Физика и химия торфа: учебное пособие / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов и др. – М., 1989. – 304 с.

9. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск, 1976. – 320 с.

10. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.

11. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000.

12. Селянина Л.И., Селянина С.Б. Переработка низкокачественного сульфатного мыла. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. – 208 с.

13. Соколов О.М., Ивко В.Р. Торфяные ресурсы Архангельской области и их использование. – Архангельск: РИО АГТУ, 2000. – 37 с.

14. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. Характеристика группового состава органического вещества отдельных репрезентативных торфов таежной зоны Западной Сибири // Вестник ТГПУ. – 2009. – Вып. 3 (81). – С. 116–119.

15. International Peat Society – Режим доступа: http://www.peatsociety.org.

References

1. Bambalov N.N. Balans organicheskogo veshhestva torfjanyh pochv i metody ego izuchenija. Minsk: Nauka i tehnika, 1984. 174 p.

2. Bel'kevich P.I., Gajduk K.A., Zuev T.T. i dr. Torfjanoj vosk i soputstvujushhie produkty. Minsk: Nauka i tehnika, 1977. 232 p.

3. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G. Vosk i ego tehnicheskie analogi. Minsk: Nauka i tehnika, 1980. 176 p.

4. Bel'kevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. Bitumy torfa i burogo uglja. Minsk: Nauka i tehnika, 1989. 127 p.

5. Inisheva L.I., Golovackaja E.A. Bolotnye jekosistemy – ih nastojashhee i budushhee // Samoorganizacija i dinamika geomorfosistem: Materialy XXVII Plenuma Geomorfologicheskoj komissii RAN. Tomsk: izd-vo IOA SO RAN, 2003. pp. 204–205.

6. Koverninskij I.N., Komarov V.I., Tret'jakov S.I. i dr. Kompleksnaja himicheskaja pererabotka drevesiny. Arhangel'sk, 2002. 347 p.

7. Kosov V.I. Beljakov A.S., Belozerov O.V. i dr. Torf (resursy, tehnologii, geojekologija). SPb.: Nauka, 2007. 452 p.

8. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamajunov N.I. i dr. Fizika i himija torfa: Uchebnoe posobie. M., 1989. 304 p.

9. Lishtvan I.I., Korol' N.T. Osnovnye svojstva torfa i metody ih opredelenija. Minsk, 1976. 320 p.

10. Nikitin V.M., Obolenskaja A.V., Shhegolev V.P. Himija drevesiny i celljulozy. M.: Lesnaja promyshlennost', 1978. 368 p.

11. Perminova I.V. Analiz, klassifikacija i prognoz svojstv gumusovyh kislot. Diss. dokt. him. nauk. MGU im. M.V. Lomonosova. M., 2000.

12. Seljanina L.I., Seljanina S.B. Pererabotka nizkokachestvennogo sul'fatnogo myla. Arhangel'sk: Izd-vo AGTU, 2008. 208 p.

13. Sokolov O.M., Ivko V.R. Torfjanye resursy Arhangel'skoj oblasti i ih ispol'zovanie. Arhangel'sk: RIO AGTU, 2000. 37 p.

14. Shinkeeva N.A., Maslov S.G., Arhipov V.S. Harakteristika gruppovogo sostava organicheskogo veshhestva otdel'nyh reprezentativnyh torfov taezhnoj zony Zapadnoj Sibiri // Vestnik TGPU, 2009, Vyp. 3 (81). pp. 116–119

15. International Peat Society – Rezhim dostupa: http://www.peatsociety.org.

Рецензенты:

Новожилов Е.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск;

Канарский А.В., д.т.н., профессор, Казанский государственный технологический университет, г. Волжск.

Работа поступила в редакцию 29.01.2013.