

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОРФЯНЫХ КЛЕЕВ

© 2008 г. Г. Н. Федотов, Т. Ф. Рудометкина, В. И. Путляев

Представлено академиком Ю.Д. Третьяковым 18.08.2008 г.

Поступило 18.08.2008 г.

В условиях повышенной антропогенной нагрузки на почвы происходит их деградация, заключающаяся в потере органических веществ за счет их преобразования микроорганизмами. Это приводит к значительному ухудшению качества почв, потере почвенного плодородия и появлению признаков опустынивания. В первую очередь разрушается почвенная структура – уменьшается содержание агрономически ценных агрегатов размером 2–5 мм. Как следствие, почвы уплотняются, нарушается водно-воздушный режим корневых систем растений. Кроме того, уменьшение содержания гумуса в почвах приводит к уменьшению их водоудерживающей способности. В результате после увлажнения в бесструктурных почвах проявляется дефицит воздуха, сменяющийся дефицитом влаги. Структура почвы является важнейшим фактором почвенного плодородия, и все остальные факторы, такие как обеспеченность растений элементами питания, могут проявлять себя только на хорошо структурированных почвах. Внесение удобрений в почвы, лишенные структуры, неэффективно и не приводит к росту урожайности [1].

Были предприняты попытки улучшения почвенной структуры путем внесения в почву полимеров для увеличения концентрации почвенных “клеев” [2–4]. Наряду с синтетическими структурами пытались также использовать торфяные клеи, однако их эффективность оказалась значительно ниже [5, 6].

Следует отметить, что торфяной клей представляет собой материал на основе коллоидных частиц, который должен выполнять в почвах достаточно сложные функции и обладать определенным набором свойств. Попытка создания такого материала путем обработки торфа горячим раствором щелочи с последующей нейтрализацией полученного раствора приводит к получению

торфяного клея с большим содержанием солей. При этом высокая ионная сила раствора сжимает клубки полимерных молекул гумуса и вызывает их коагуляцию. Это лишает возможности управлять размерами и зарядом макромолекул, т.е. свойствами торфяных клеев.

Цель исследования – разработка метода получения торфяного клея с невысоким содержанием солей и изучение свойств полученных материалов.

Торфяные клеи получали из образцов торфяной почвы, отобранных в пойме р. Яхромы [7]. В связи с токсичностью для растений ионов натрия использовали растворы КОН при соотношении торф : КОН 1 : 10. Полученную суспензию кипятили в течение 1 ч и отделяли щелочную вытяжку от осадка фильтрованием или центрифугированием. Затем проводили обработку полученного раствора катионитом КУ-2 в Н-форме.

Содержание органического вещества в торфяной почве и торфяных клеях определяли химическим анализом по общепринятой методике [8].

Для изучения структурной организации полученные торфяные клеи наносили на атомно-гладкую поверхность слюды и высушивали при температуре 40°C. На приготовленные образцы после сушки напыляли углерод (термический испаритель Univex-300, фирма “Leybold”, Германия).

Электронно-микроскопическое исследование проводили на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA – 50 VP (фирма “Carl Zeiss”, Германия) с автоэмиссионным источником при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов типа InLens.

Активность ионов калия и pH определяли при помощи иономера И-500 (фирма “Аквилон”, Россия), используя для определения pH электрод – ЭС-10603, а для определения активности ионов калия – ионселективный электрод ЭЛИТ-031. Точность измерения – 0.01 ед. pH,  $\pm 2\%$  для ионов калия.

Вязкость торфяных клеев определяли на вискозиметре SV-10 (фирмы AND, Япония) с использованием недавно разработанного метода камертонной вибрации. Вязкость определяли путем детектирования движущего электрического тока,

*Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, Москва*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

**Таблица 1.** Свойства торфяных клеев, полученных ионообменной обработкой щелочной вытяжки из торфа с содержанием органического вещества 11 г/л

pH	Удельная электропроводность, мСм/см	Поверхностное натяжение, $1 \cdot 10^{-3}$ Н/м $\cdot 10^{-3}$	Активность ионов калия, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\cdot 10^{-3}$	Динамическая вязкость, сП
2.28	2.98	55.3	3.32	2.08
2.73	2.27	52.48	8.14	3.10
4.64	5.02	51.23	19.2	1.15
6.65	8.55	50.97	29.2	1.23
8.50	11.15	50.50	43.2	1.24
10.20	13.66	51.59	—	1.26
13.00	61.53	51.60	—	1.28

необходимого для резонанса двух сенсорных пластин. Частота колебания пластин 30 Гц, амплитуда колебания менее 1 мм. Ошибка измерения 1%.

Электропроводность торфяных клеев измеряли при помощи прибора SevenMulti (фирма “Mettler Toledo”, Швейцария). Погрешность измерения  $\pm 5\%$ .

Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца [9]. Погрешность измерения не выше  $\pm 5\%$ .

Для анализа биологической активности торфяных клеев применяли люминесцентный тест, основанный на ингибировании люминесценции светящихся бактерий химическими соединениями различной природы [10]. В качестве биосенсора использовали стандартный материал лиофильно высушенных бактерий геноинженерного штамма *Escherichia coli* TG1 (сенсор “Эколюм-9”), биолюминесценция которых обусловлена клонированным полным lux-опероном. По данным [11], интенсивность биолюминесценции линейно коррелирует с колониеобразующей способностью данных бактерий. Измерения интенсивности биолюминесценции проводили с использованием люминометра Биотокс-К (Россия), регистрирующего слабые световые потоки с помощью высокочувствительного фотоэлектронного умножителя в диапазоне 420–500 нм, который соответствует максимальной интенсивности свечения сенсора “Эколюм-9” [12].

Регидратацию лиофилизированных бактерий проводили дистиллированной водой в течение 30 мин при периодическом встряхивании. Анализируемые образцы готовили непосредственно в кюветах путем добавления к 0.1 мл суспензии бактерий биосенсора “Эколюм-9” 0.9 мл торфяных клеев. Контрольные образцы получили путем добавления к 0.1 мл суспензии бактерий биосенсора “Эколюм-9” 0.9 мл дистиллированной воды (значение интенсивности биолюминесценции контрольного образца в пределах от 500 до 5000 им-

пульсов в секунду). Анализ каждого образца проводили трижды с последующим усреднением результатов.

Интенсивность биолюминесценции измеряли сразу после приготовления образцов и далее через каждые 10–15 мин в течение 5–6 ч; продолжительность каждого измерения 10 с.

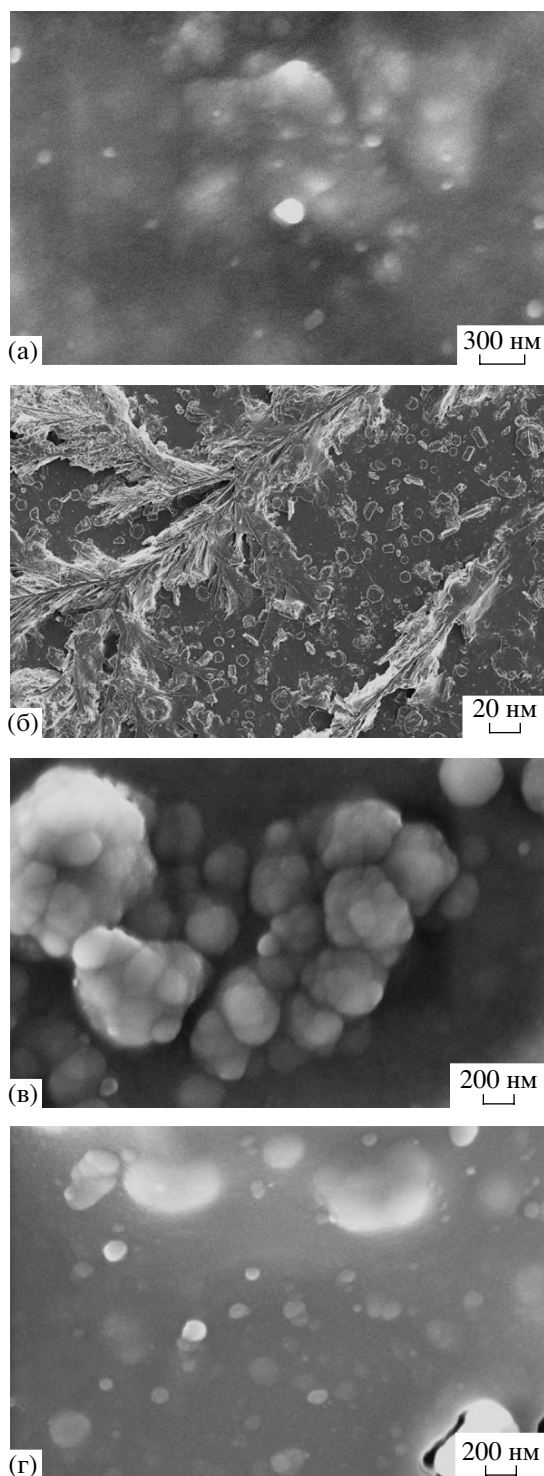
Для уменьшения ионной силы растворов торфяных клеев и одновременного уменьшения их pH применяли обработку торфяных клеев катионитом в H-форме [13, 14]. При этом происходит замена ионов калия в растворе на ионы водорода из катионита, которые взаимодействуют с ионами гидроксила, нейтрализуя их. В результате подобной обработки pH раствора уменьшается с одновременным снижением его ионной силы. Как следствие, возрастает устойчивость коллоидов гумуса. Удаётся получить растворы концентрацией 22 г/л, из которых не выпадает осадок в течение 2–3 дней, и полностью устойчивые растворы концентрацией 11 г/л и pH 2.3.

Были изучены структура и свойства растворов торфяных клеев различных pH, полученных ионообменной обработкой щелочной вытяжки из торфа (табл. 1, рис. 1).

На электронной микрофотографии высушенного торфяного клея при pH 14 (рис. 1а) видно, что исследуемое органическое вещество представляет собой континуум без выраженной наноструктуры. В этом органическом образовании присутствуют частицы соли карбоната калия, хорошо видимые при меньших увеличениях (рис. 1б). При понижении pH непрерывная сетка, образованная из переплетенных между собой молекул гумуса, начинает видоизменяться. Из нее сначала (при pH 7.2) начинают выделяться крупные глобулы размером 100–500 нм, которые, в свою очередь, состоят из глобул меньших размеров (рис. 1в). При дальнейшем понижении pH крупные глобулы начинают распадаться (рис. 1г).

Активность ионов калия в торфяных клеях монотонно уменьшается в процессе проведения ионного обмена (табл. 1). Обращает на себя внимание достаточно низкое поверхностное натяжение торфяных клеев, которое начинает возрастать при pH ниже 3. Именно в интервале pH 2–3 наблюдаются немонотонные изменения вязкости и электропроводности торфяных клеев. Вязкость при pH 2.73 увеличивается более чем в 2.5 раза по сравнению с более щелочными растворами, а затем уменьшается. Электропроводность торфяных клеев при pH 2.73 достигает минимума, и при дальнейшей ионообменной обработке начинает увеличиваться.

В работе [15] приведены данные о повышении вязкости гуминовых кислот при pH < 3. Объясняют это возникновением связей между концевыми цепями макромолекул с образованием крупных



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическая фотография торфяного клея на подложке слюды: а – рН 14, увеличение 100000; б – рН 14, увеличение 1000; в – рН 7,2, увеличение 100000; г – рН 4,2, увеличение 100000.

непротекаемых блоков, включающих в свой состав воду.

Можно предположить, что в торфяных клеях происходят аналогичные процессы. Замена ионов

калия ионами водорода уменьшает заряд макромолекул и их отдельных частей. В результате размер клубков макромолекул гумуса начинает уменьшаться. При низких рН начинаются другие процессы – возникают связи между концевыми цепями клубков с образованием блоков ажурной сетки из клубков, по-видимому, за счет взаимодействия гидрофобных участков макромолекул. Это приводит к закреплению растворителя в таких блоках. Уменьшается подвижность гумусовых образований и, как следствие, повышается поверхностное натяжение. Дальнейшее уменьшение ионизации макромолекул увеличивает количество гидрофобных связей, что приводит к сжатию блоков ажурной сетки из клубков с частичным удалением находящегося внутри них раствора. Как следствие, вязкость начинает уменьшаться, а удельная электропроводность несколько увеличивается при продолжающемся возрастании поверхностного натяжения торфяных клеев.

Влияние внесения торфяных клеев в почву на биоту оценивали по их общей токсичности. Сложность использования прибора Биотокс-К состояла в том, что молекулы гумуса хорошо поглощают излучение в диапазоне люминесценции микроорганизмов. В связи с этим исследовали разбавленные растворы торфяных клеев концентрацией 0,1 г/л. Было установлено, что для этих растворов интенсивность люминесценции даже несколько возрастает, т.е. они обладают положительной биологической активностью.

Таким образом, используя ионообменную обработку щелочных вытяжек из торфа удалось получить нетоксичные торфяные клеи, обладающие хорошими эксплуатационными свойствами. Получать торфяные клеи, чтобы использовать их для улучшения почвенной структуры, следует с рН в интервале от 4 до 8. Содержание солей в таких клеях уже достаточно низкое, а вязкость еще не начинает повышаться.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шеин Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. 432 с.
2. *Качинский Н.А.* Структура почвы. М.: Изд-во МГУ, 1963. 99 с.
3. *Батюк В.П.* Применение полимеров и поверхностно-активных веществ в почвах. М.: Наука, 1978. 244 с.
4. *Кузин Е.Н., Власова Т.А., Кузнецов А.Ю., Гришин Г.Е.* Использование полиакриламидного полимера В-415К в земледелии. Пенза: Изд-во ФГОУ ВПО "Пензенская ГСХА", 2004. 197 с.
5. *Вершинин И.В.* Почвенная структура и условия ее формирования. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 188 с.
6. *Ревут И.Б.* Физика почв. Л.: Колос, 1972. 368 с.
7. *Федотов Г.Н.* Гелевые структуры в почвах. Дис. д-ра биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 2006. 345 с.

8. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: Геос, 2006. 400 с.
9. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 348 с.
10. *Власова И.И., Асриели Т.В., Гаврилова Е.М., Данилов В.С.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 4. С. 471–478.
11. *Страховская М.Г., Пархоменко И.М., Румбаль Я.В. и др.* // Микробиология. 2002. Т. 71. № 3. С. 345–348.
12. *Белов А.А., Данилов В.С., Зубков Б.В. и др.* // Датчики и системы. 2007. № 9. С. 27–31.
13. *Федотов Г.Н.* Влияние физико-химических факторов на свойства структурированных пьезокомполитов (ЦТС-полимер), полученных криохимическим методом. Дис. канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1984. 160 с.
14. *Растегин Ю.И.* Закономерности образования и роста коллоидных частиц в технологии концентрированных гидрозолей кремнезема. Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1982. 19 с.
15. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.