

10. Шадрин И.А., Аветисян А.Т. Инфузории в оценке токсичности семенного материала кормовых культур // Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 4. – С. 80–82.
11. Cairns John. Myths impeding the utilization of infusoria in ecotoxicological toxicity testing // Инфузории в биотестировании: тез. докл. Междунар. науч. конф. – СПб., 1998. – С. 10.



УДК 631.436

О.В. Рыбачук, Е.М. Осницкий, М.П. Сартаков

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АО – ЮГРЫ

В статье представлено сравнение спектральных характеристик и элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из различных по типу и виду торфов Ханты-Мансийского АО – Югры.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, торф.

O.V. Rybachuk, E.M. Osnitskiy, M.P. Sartakov

THE ABSORPTION SPECTRA AND THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE PEAT HUMIC ACIDS IN KHANTY-MANSI AUTONOMOUS OKRUG – YUGRA

The comparison of the spectral characteristics and the element composition of the humic and hymatomelanic acids extracted from the varying in the type and sort peats of the Khanty-Mansi autonomous okrug – Yugra is presented in the article.

Key words: humic acids, hymatomelanic acids, peat.

Введение. На территории Ханты-Мансийского автономного округа расположено значительное количество болот, в которых накоплено большее количество торфа. Торф выполняет множество важных биосферных функций, в основном за счет содержащихся в нем гумусовых кислот, высокомолекулярных органических соединений [1].

Гиматомелановые кислоты – самая малоизученная часть гумусовых кислот [2]. Многие исследователи даже не выделяют гиматомелановые кислоты как отдельную группу гумусовых кислот, считая их частью гуминовых кислот, что не соответствует действительности. Изучение гиматомелановых кислот целесообразнее проводить в сравнении с гуминовыми кислотами, извлеченными из того же образца. Это позволяет наглядно оценить различия физико-химических свойств от различий структуры.

Цель исследований. Изучение спектральных характеристик и элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из торфов Ханты-Мансийского АО.

Задачи исследований. Установить сходство и различие спектральных характеристик и элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из торфов Ханты-Мансийского АО.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования были выбраны гуминовые и гиматомелановые кислоты торфов различного типа и вида, отобранные на территории Ханты-Мансийского АО. Характеристика образцов торфа представлена в таблице 1.

Характеристика исследованных торфов

Район отбора образца	Шифр	Вид торфа	Степень разложения торфа
Нефтеюганский район	1.1	Сфагновый, верховой	30
Ханты-Мансийский район	2.1	Древесный, переходный	50
	2.2	Шейхцериевый, переходный	35
Октябрьский район	3.1	Древесно-травяной, низинный	30
	3.2	Пушицевый, переходный	25
	3.3	Сфагновый, верховой	20
Белоярский район	4.1	Пушицевый, верховой	55
	4.2	Сфагновый, низинный	10
	4.3	Осоковый, переходный	40

Массовые доли углерода, азота и водорода определялись на элементном анализаторе в Институте органической химии СО РАН (Новосибирск). Массовая доля кислорода рассчитывалась при помощи вычитания массовых долей определенных анализатором элементов и, по сути, является суммой кислорода и серы. На спектрофотометрах были сняты инфракрасные и электронные спектры поглощения. Извлечение ГК и ГМК проводили по ранее описанной методике [3].

Результаты исследований. ИК-спектры исследованных гиматомелановых кислот схожи между собой, как и спектры аналогичных гуминовых кислот, но разница спектров гуминовых и гиматомелановых кислот заметна [4, 5].

На рисунке 1 представлено наложение спектра гуминовых кислот на спектр гиматомелановых кислот, извлеченных из древесно-травяного торфа (образец 3.1). На спектрах хорошо видны характерные для гумусовых кислот максимумы при 1281 и 1265, 1463 и 1466, 1637 и 1607, 1719 и 1707 см^{-1} для гиматомелановой и гуминовой кислоты соответственно. Разрешенные пики поглощения в области 500–1000 см^{-1} , по-видимому, обусловлены минеральными компонентами.

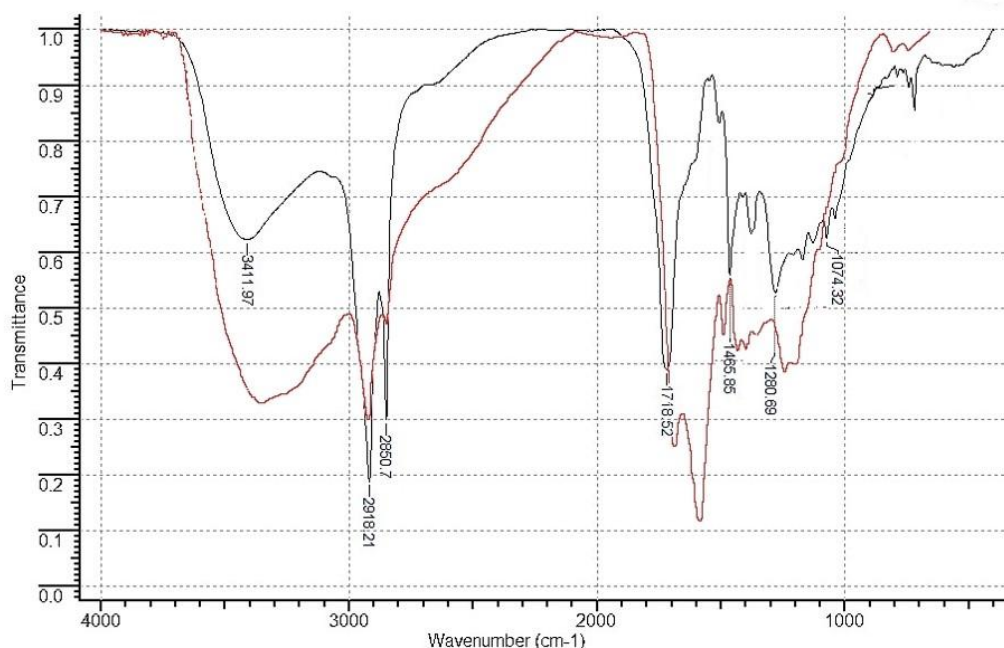


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из древесно-травяного торфа (образец 3.1)

Полосы поглощения с максимумами при 1281 и 1265 см^{-1} обусловлены асимметричными валентными колебаниями связи С–О простых эфиров и им подобных соединений. Интенсивности пиков показывают небольшое преобладание данных групп в гуминовых кислотах. Для симметричных валентных колебаний в той же группе характерны полосы 1078 см^{-1} , которые, как правило, менее интенсивны и у гуминовых кислот не образуют пик, а являются перегибом.

Полоса поглощения при 1463 и 1466 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям связи С–Н в группах CH_2 .

На присутствие ароматических колец в молекулах исследуемых гиматомелановой и гуминовой кислот указывает полоса поглощения при 1637 и 1607 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями сопряженных двойных связей углеродных атомов. Для гиматомелановых кислот вместо интенсивного пика, как у гуминовых кислот, характерен неинтенсивный перегиб, что может говорить о их более алифатическом строении в сравнении с гуминовыми кислотами.

Полоса с максимумом при 1716 см^{-1} принадлежит свободной карбоксильной группе – COOH . Известно также, что интенсивность этой полосы поглощения находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в молекуле. Из спектров видно, что карбоксильных групп гораздо больше в гуминовых кислотах.

Полосы поглощения с максимумами при 2850 см^{-1} и 2922 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей С–Н в алифатических CH_3 и CH_2 группах. Более интенсивны пики гиматомелановых кислот, что подтверждает их более алифатическое строение.

Очень широкая полоса с максимумом в области примерно при 3412 см^{-1} для гиматомелановой кислоты и более широкая и интенсивная полоса поглощения в области 3370 см^{-1} для гуминовой кислоты обусловлены водородными связями. Основное участие водородной связи проявляется не в молекулярных, а межмолекулярных взаимодействиях, происходящих в боковых структурах, расположенных в одной плоскости. Это объясняется главным образом наличием гидроксильных и карбоксильных групп, которых больше в гуминовых кислотах.

На основе полученных ИК-спектров можно сделать вывод о различии строения гуминовых и гиматомелановых кислот. В них присутствуют все полосы поглощения, характерные для этих соединений, но интенсивность и ширина пиков различна. От спектров гуминовых спектры гиматомелановых кислот отличаются большим числом узких, четких полос поглощения, менее интенсивных для простых эфирных, сопряженных двойных, карбоксильных, гидроксильных связей, но более интенсивных для валентных колебаний связей С–Н в алифатических CH_3 и CH_2 группах.

Представлены два электронных спектра, принадлежащие образцу, выделенному из пушицевого верхового торфа, – образец 3.2 (рис. 2).

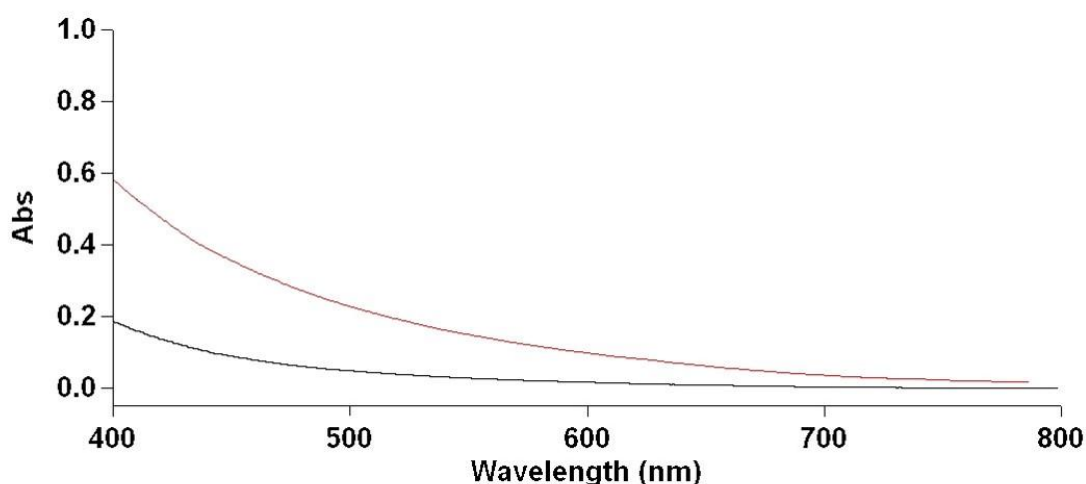


Рис. 2. Абсорбционные спектры щелочных растворов гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из пушицевого верхового торфа

Из общего рассмотрения были исключены три образца (гиматомелановые кислоты, выделенные из древесного верхового, древесно-травяного и сфагнового торфов), которые перед снятием спектра не растворились до конца. Остальные спектры схожи.

Спад оптической плотности у гуминовых кислот продолжается за 800 нм, что объясняется более сопряженной структурой по сравнению с гиматомелановыми кислотами.

Все спектры показывают монотонные возрастания поглощения в область коротких длин волн и не имеют характеристических пиков. Вместе с тем в области 450–750 нм исследованию не мешают неспецифические вещества, которые сильно поглощают свет в коротковолновой части спектра [6].

Крутизна падения оптической плотности при увеличении длины волны выражается отношением D_{465}/D_{650} . Можно полагать, что крутизна наклона кривой светопоглощения отражает соотношение между ароматическими и алифатическими фрагментами в молекулах гуминовых кислот.

Низкие по сравнению с гуминовыми кислотами коэффициенты экстинкции показывают, что в гиматомелановых кислотах меньше хромофорных групп и меньшее сопряжение углеродных атомов. При определенном сходстве спектров интенсивность светопоглощения для разных кислот неодинакова, что свидетельствует о различном соотношении ароматических ядер и открытых периферических цепей у разных образцов (табл. 2).

Таблица 2

Результаты электронной спектроскопии

Торф	Шифр	R, %	D_{465}	D_{650}	D_{465}/D_{650}	E_{465}
Гиматомелановые кислоты						
Сфагновый в.	1.1	30	0,081	0,024	3,375	0,013
Шейхцериный п.	2.2	35	0,127	0,064	1,984	0,017
Пушицевый п.	3.2	25	0,092	0,027	3,407	0,013
Сфагновый в.	3.3	20	0,066	0,026	2,538	0,015
Пушицевый в.	4.1	55	0,098	0,027	3,630	0,02
Осоковый п.	4.3	40	0,056	0,016	3,500	0,013
Гуминовые кислоты						
Сфагновый в.	1.1	30	0,300	0,058	5,170	0,058
Шейхцериный п.	2.2	35	0,378	0,063	6,000	0,044
Пушицевый п.	3.2	25	0,336	0,061	5,510	0,061
Сфагновый в.	3.3	20	0,376	0,063	5,970	0,056
Пушицевый в.	4.1	55	0,281	0,05	5,620	0,07
Осоковый п.	4.3	40	0,463	0,078	5,940	0,066

Элементный состав гиматомелановых кислот исследованных торфов Среднего Приобья. Содержание углерода в образцах (в массовых процентах) колеблется от 61,05 до 71,09 %; водорода от 7,58 до 9,50; азота от 0,47 до 1,60; кислорода от 18,95 до 30,32 %. Согласно данным, полученным Г.И. Глебовой для гиматомелановых кислот почв, элементный состав (в массовых процентах) изменяется в пределах: углерод 58–62 %; водород 6–7 %; азот 2–5; кислород 29–31 % (табл. 3).

Различия элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот заключаются в большем процентном соотношении углерода и водорода в гиматомелановых кислотах и меньшем для азота и кислорода [7].

Таблица 3

Результаты элементного анализа

Торф	Шифр	Элементный состав, %				Атомные отношения		
		С	Н	N	О	H:C	O:C	N:C
Гиматомелановые кислоты								
Сфагновый в.	1.1	67,60	8,70	0,64	23,07	1,53	0,26	0,01
Древесный п.	2.1	65,85	9,15	0,75	24,27	1,65	0,28	0,01
Шейхцериевый п.	2.2	61,02	7,58	1,09	30,32	1,48	0,37	0,02
Древесно-травяной н.	3.1	70,74	9,29	0,71	19,28	1,56	0,20	0,01
Пушицевый п.	3.2	69,76	8,85	0,50	20,90	1,51	0,22	0,01
Сфагновый в.	3.3	71,09	9,50	0,47	18,95	1,59	0,20	0,01
Пушицевый в.	4.1	64,05	7,86	1,60	26,50	1,46	0,31	0,02
Осоковый п.	4.3	66,75	8,85	0,62	23,80	1,58	0,27	0,01
Сфагновый н.	4.2	70,40	8,89	0,61	20,11	1,50	0,21	0,01
Гуминовые кислоты								
Сфагновый в.	1.1	53,31	4,38	1,62	40,69	0,98	0,57	0,03
Древесный п.	2.1	54,84	5,02	1,64	38,50	1,09	0,53	0,03
Шейхцериевый п.	2.2	40,02	3,23	1,85	54,90	0,95	1,02	0,03
Древесно-травяной н.	3.1	58,56	4,96	1,68	34,80	1,01	0,45	0,02
Пушицевый п.	3.2	57,55	4,78	2,03	35,64	0,99	0,47	0,03
Сфагновый в.	3.3	54,78	4,59	1,94	38,69	0,99	0,53	0,03
Пушицевый в.	4.1	57,31	4,35	1,67	36,67	0,90	0,48	0,02
Осоковый п.	4.3	56,62	4,25	1,98	37,15	0,89	0,49	0,02
Сфагновый н.	4.2	53,46	4,64	2,51	39,40	1,03	0,55	0,04

Важным показателем, по Ван-Кревелену, является атомное отношение H:C, которое четко характеризует класс углеводородов. Для гиматомелановых кислот торфов это отношение обычно приблизительно равно 1,5, что указывает на увеличение доли алифатических боковых цепей по сравнению с гуминовыми кислотами, где это значение находится в пределах единицы. Самое высокое отношение H:C у гиматомелановых кислот (1,65) наблюдается у древесного переходного торфа, а самое низкое у пушицевого верхового (1,46), что указывает на зависимость атомного отношения от ботанического состава. Отношение O:C гиматомелановых кислот примерно в два раза меньше, чем у гуминовых, изменяется от 0,20 до 0,37. Отношение N:C практически одинаково для всех исследуемых образцов: 0,01–0,02 для гиматомелановых кислот и 0,02–0,04 для гуминовых.

Оценка атомных отношений позволяет решить некоторые вопросы механизмов трансформации растительных остатков и отдельных групп гумусовых веществ. С этой целью удобно воспользоваться диаграммой атомных отношений H:C–O:C [8] (рис. 3).

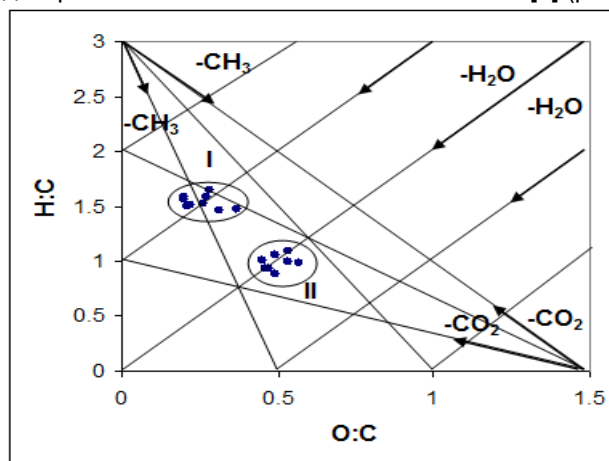


Рис. 3. Диаграмма атомных отношений

На диаграмме можно выделить две различающиеся области. Для II области, где расположены гуминовые кислоты, среднее отношение $H:C = 0,97$, $O:C = 0,50$, для I области гиматомелановых кислот среднее отношение $H:C = 1,54$, $O:C = 0,23$. При переходе из области II к области I происходит декарбоксилирование (точнее, потеря атомов C и O в соотношении 1:2) и дегидратация (потеря атомов H и O в соотношении 2:1). Различия между указанными областями связаны с разницей в количестве кислородных и водородных атомов.

Выводы

1. Атомные отношения $H:C$ гиматомелановых кислот в отличие от гуминовых зависят от ботанического состава и растут в ряду травянистые, осоковые, моховые, древесные торфа. Атомные отношения $H:C$ для гиматомелановых кислот значительно превышают атомные отношения гуминовых кислот, что подтверждает больший вклад в их структуру алифатической составляющей.
2. ИК-спектры показывают различия строения гуминовых и гиматомелановых кислот, которые заключаются в меньшем количестве характерных для гуминовых кислот функциональных групп, более развитой алифатической составляющей.
3. Коэффициенты экстинкции электронных спектров указывают на менее сопряженную систему углеродных атомов гиматомелановых кислот в сравнении с гуминовыми кислотами.

Работа была проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Договор № НК 15-44-00090\15 от 28.04.15 г.).

Литература

1. *Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Строение высокомолекулярных органических веществ тундровых бургистых торфяников // Гуминовые вещества в биосфере: мат-лы VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием. – Сыктывкар, 2014. – С. 49–52.
2. *Катунина Е.Е.* Экологическая и биохимическая активность гиматомелановых кислот пелоидов: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Самара, 2007. – 20 с.
3. *Комиссаров И.Д., Стрельцова И.Н.* Влияние способа извлечения гуминовых кислот из сырья на химический состав получаемых препаратов // Науч. тр. Тюменского СХИ. – Тюмень, 1971. – Т.14. – С. 34–48.
4. *Сартаков М.П., Чумак В.А.* Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот аллювиальных почв Обь-Иртышской поймы // Вестник КрасГАУ. – 2013. – № 8. – С. 53–56.
5. *Шпынова Н.В., Сартаков М.П.* Спектральные характеристики гуминовых кислот органогенных отложений Обь-Иртышского междуречья // Вестник Югор. гос. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 88–91.
6. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М., 1981. – 270 с.
7. Сравнительная характеристика элементного состава гуминовых и гиматомелановых кислот торфов Среднего Приобья / *О.В. Рыбачук, Ю.М. Дерябина, М.П. Сартаков* [и др.] // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. – Киров, 2014. – № 1. – С. 36–40.
8. *Сартаков М.П., Тихова В.Д.* Графостатистический анализ и спектроскопия ЯМР – C^{13} молекул гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Вестник КрасГАУ. – 2009. – № 6. – С. 76–80.

