

Сравнительный анализ гуминовых кислот палеопочв Хакасии с использованием компьютерной программы ИК-ЭКСПЕРТ

В. Д. Тихова¹, к.х.н., зав. лабораторией, Т. Ф. Богданова¹, вед. инженер,
М. И. Дергачёва^{2,3}, д.б.н., г.н.с., В. П. Фадеева¹, д.х.н., г.н.с.,
Е. В. Каллас³, к.б.н., доцент

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Цель данной работы – выявление и сравнительный анализ крупных ИК-характеристичных блоков, которые предположительно входят в состав макромолекул гуминовых кислот (ГК) различного возраста, на основе компьютерного анализа фрагментного состава органических соединений, ИК спектры которых наиболее похожи на таковые исследуемых образцов ГК. Предложен новый подход к идентификации полос поглощения ИК-спектра с использованием программы ИК-ЭКСПЕРТ, позволяющий получать дополнительную информацию о структуре ГК без расходования и разрушения образца. В качестве объектов исследования использованы гуминовые кислоты, выделенные из пяти легкосуглинистых почв озёрных котловин Чулымо-Енисейской впадины степной зоны Хакасии, возраста от 850 до 3500 лет (по ¹⁴C-датированию). Анализ структур соединений полученных поисковых ответов выявил в исследуемых образцах ГК наличие азотистых гетероциклических структур, цепочек сопряжённых двойных связей, фосфатных моноэфиров. Отмечено отсутствие в ГК палеопочв остова птеридина, ранее найденного в ГК торфов и тундровых почв. Накопление сравнительных данных о ГК различного генезиса и возраста будет способствовать выявлению структурных перестроек в гуминовых кислотах как в зависимости от условий формирования, так и во времени.

The objectives of this work are to reveal and to compare large-scale IR characteristic blocks, which are hypothetically constituents of humic acids (HA) macromolecules of different age. It is based on computer-assisted assay of fragmental composition of organic compounds, which IR spectra are the most similar to those of the HA samples. A new approach is suggested to identification of IR absorption bands with IR Expert computer program designed to obtain additional information about the structure of HA with no spending and no destructing of the sample. Humic acids were isolated from five loam soils of lake basins in the Chulym-Yenisei valley located in steppe zone of Khakassia, and dated at between 850 and 3500 years (by the ¹⁴C method). Analysis of compounds' structures on post-retrieval step has revealed a presence of nitrogen heterocyclic structures, chains of conjugated olefinic linkages, and phosphate monoesters. Absence of pteridine backbone in paleosol HA that previously found in HA from peat and tundra soils is noted. Accumulation of comparative data about HA of different origin and age is to contribute revealing structural changes in HA both depending on conditions of formation and in time.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, гуминовые кислоты, палеопочвы, базы данных по ИК-спектроскопии.

Keywords: IR spectroscopy, humic acids, paleosols, IR databases.

В большинстве работ, касающихся химической структуры гуминовых кислот (ГК), применение ИК-спектроскопии ограничено традиционным подходом, основывающимся на использовании корреляционных таблиц, отражающих взаимосвязь наличия характеристических групп и полос поглощения в определённых участках спектра.

Цель данной работы – выявление и сравнительный анализ крупных ИК-характеристичных блоков, которые предположительно входят в состав макромолекул ГК различного возраста, на основе компьютерного анализа

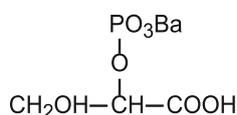
фрагментного состава органических соединений, ИК спектры которых наиболее похожи на таковые исследуемых образцов ГК. Проведение такого анализа представляется важным, так как гуминовые кислоты являются одним из компонентов почвы, обладающих сенсорностью и рефлекторностью к природной среде, отражают и запоминают в своей структуре её особенности [1]. Поэтому сопоставление гуминовых кислот ряда палеопочв в пределах одного региона позволяет связать информацию об изменениях этого компонента гумуса с колебаниями условий формирования палеопочв.

Таблица 1

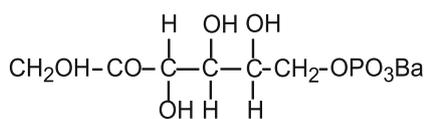
Характеристики исследованных ископаемых почв

Образец (глубина, см)	Разрез	Тип почвы	C _{орг}	C _{ГК} :C _{ФК}	Возраст (¹⁴ C датирование, лет)
5–15	16–96 оз. Утичье	Чернозём обыкновенный	4,28	1,80	850±45
7–17	4–96 оз. Шунет	Чернозём обыкновенный	6,00	2,03	940±45
20–27	2–96 оз. Шунет	Лугово-болотная перегнойная с погребённым оторфованным горизонтом	4,28	1,70	1940±35
32–37	25–96 оз. Утичье	Лугово-чернозёмная	1,52	1,11	2800±90
45–59	4–96 оз. Шунет	Чернозём обыкновенный	0,93	0,82	3370±85

но – это структуры фосфатных моноэфиров и их соединений с барием и/или кальцием (II и III). Наличие фосфатных моно- и диэфиров в ГК было подтверждено ранее методом ЯМР ³¹P. Эти данные также согласуются и с результатами определения фосфора, образец 3 содержит наибольшее количество фосфора (0,77%) из всех исследованных.

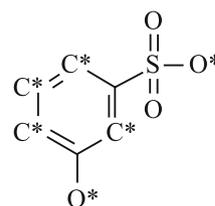
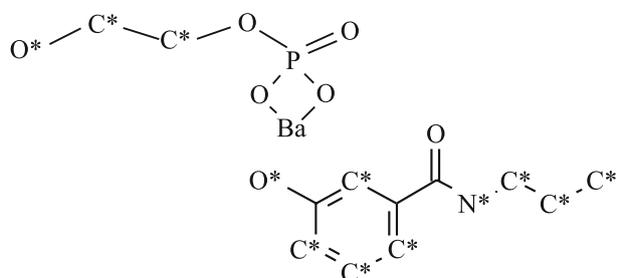


IV

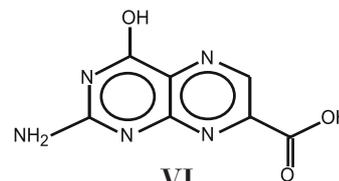


V

После проведения процедуры разложения структур поискового ответа на десятивершинные фрагменты для исследуемых образцов было выявлено следующее количество фрагментов с неслучайностью появления в поисковом ответе более 0,9 – для образца 1 – 32 фрагмента, для образца 2 – 5 фрагментов, образца 3 – 123 фрагмента, образца 4 – 61 фрагмент, образца 5 – 122 фрагмента. Наиболее часто встречающиеся фрагменты представлены на рисунке:



Следует также отметить, что выявленный нами ранее, характерный для ГК торфов и ряда почв, фрагмент структуры птеридина (VI) ни разу не встретился в ГК палеопочв, что может свидетельствовать о недостаточной устойчивости во времени такого рода структур с большим содержанием азота.



VI

Выводы

Таким образом, новый подход к идентификации полос поглощения ИК-спектра с использованием программы ИК-ЭКСПЕРТ позволяет получать дополнительную информацию о структуре ГК без расходования и разрушения образца, а накопление сравнительных данных о ГК различного генезиса и возраста будет способствовать выявлению структурных перестроек в гуминовых кислотах как в зависимости от условий формирования, так и во времени.

Литература

1. Дергачёва М.И. Гумусовая память почв // Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий. М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 530–559.
2. Дерендяев Б.Г., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Чмутина К.С., Жбанков Р.Г., Королевич М.В. Информационная система ИК ЭКСПЕРТ для решения спектральных и структурных задач // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 4. С. 544–554.
3. Никуличева О.Н., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Покровский Л.М., Богданова Т.Ф., Юдина Н.В. Исследование экстрактивных веществ торфов с использованием ИК и хромато-масс-спектрометрии // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1388–1394.
4. Тихова В.Д., Богданова Т.Ф., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н. Исследование гуминовых кислот различного происхождения с использованием компьютерной системы ИК-ЭКСПЕРТ // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 1. С. 90–98.
5. Каллас Е.В. Гумусовые профили почв озерных котловин Чулымо-Енисейской впадины. Новосибирск: Изд-во «Гуманитарные технологии», 2004. 170 с.
6. Орлов Д.С. Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 272 с.
7. Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачёва М.И., Каллас Е.В., Орлова Л.А. Исследование гуминовых кислот ископаемых почв различного возраста аналитическими методами // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1343–1347.