

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

В. Д. Тихова<sup>1</sup>, к.х.н., зав. лабораторией, Т. Ф. Богданова<sup>1</sup>, вед. инженер,  
М. И. Дергачёва<sup>2,3</sup>, д.б.н., г.н.с., В. П. Фадеева<sup>1</sup>, д.х.н., г.н.с.,  
Е. В. Каллас<sup>3</sup>, к.б.н., доцент

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

<sup>2</sup>Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,

<sup>3</sup>Национальный 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 <sup>14</sup>C-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 <sup>14</sup>C 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 рефлексорностью 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.

В предыдущих работах систему ИК-ЭКСПЕРТ использовали как для определения строения индивидуальных органических соединений [2], так и для анализа сложных смесей экстрактивных веществ торфов Томской области [3] и гуминовых кислот сибирских почв и торфов [4].

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы гуминовые кислоты, выделенные из пяти легкосуглинистых почв озёрных котловин Чулымо-Енисейской впадины степной зоны Хакасии.

Почвы, из которых выделены гуминовые кислоты, подробно охарактеризованы в работе [5]. Гуминовые кислоты выделялись общепринятым методом [6]. Характеристика гуминовых кислот дана в работе [7]. ИК-спектры образцов в таблетках с KBr (1:150) регистрировали в диапазоне частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на спектрометре Vector 22 с программным обеспечением OPUS 3.0.

Компьютерная система ИК-ЭКСПЕРТ использует базу данных, содержащую около 32 тыс. записей о структурах органических соединений и соответствующих ИК спектрах. Каждое соединение представлено в БД только одной записью. Описание структур в виде исчерпывающего списка неизоморфных фрагментов позволяет анализировать фрагментный состав структур, отобранных в поисковый ответ, а также легко и быстро вычислить степень их структурного подобия. Декомпозиция молекулярных графов с целью построения фрагментных составов проводится один раз при формировании БД системы. В данном варианте системы зарегистрировано около 2 млн фрагментов. Методика использования ИК-ЭКСПЕРТ для анализа ИК спектров гуминовых кислот подробно описана ранее [4].

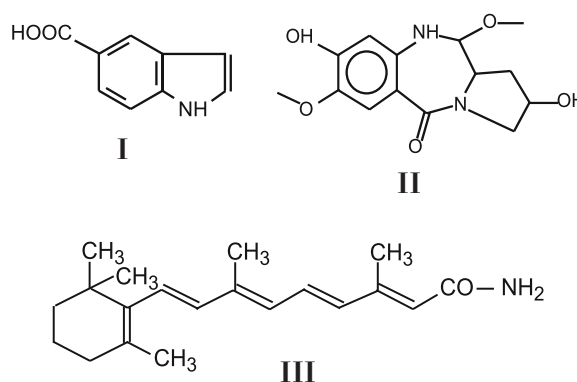
### Результаты и их обсуждение

Процедуру определения наиболее вероятных структурных фрагментов неизвестного образца при помощи системы ИК-ЭКСПЕРТ проводят в два этапа. Сначала спектр исследуемого образца сравнивают с каждым спектром из БД и в поисковый ответ (ПО) отбирают соединения, ИК-спектры которых наиболее близки спектру изучаемого соединения. Было использовано сравнение по евклидовой метрике и рассмотрено по 10 бли-

жайших спектральных аналогов (с наименьшими коэффициентами спектрального подобия ( $K_{сп}$ )). На втором этапе ИК-ЭКСПЕРТ анализирует фрагментные составы структур ПО и предлагает список фрагментов, которые могут содержаться в структурах исследуемого образца. В первую очередь отбираются фрагменты, которые имеют сравнительно высокую встречаемость в структурах ПО и относительно низкую – в структурах всей БД, т. е. для каждого фрагмента оценивается статистическая неслучайность его появления в структурах ПО.

Результатом данной работы являются списки возможных фрагментов структур, предположительно присутствующих в основных компонентах предъявленных образцов, а также индивидуальные соединения из базы данных, обладающие достаточно близкими ИК спектрами по отношению к спектрам образцов. Эти индивидуальные соединения могут служить в качестве своеобразных ориентиров, подсказок при дальнейшей работе с образцами – выделении индивидуальных компонентов смесей и/или применении других спектральных или химических методов анализа.

Было проведено сравнение структур ближайших спектральных аналогов и выделенных фрагментов ГК палеопочв с результатами, полученными в предыдущих исследованиях. Так, например, три структуры (I–III) ближайших спектральных аналогов для образцов 1, 2, 4 совпадают с таковыми для ряда образцов ГК почв и торфов, исследованных ранее [4]. Особенно часто встречается сложная гетероциклическая структура II, вполне укладывающаяся в теоретическое представление о ГК как о сложной полифункциональной системе.



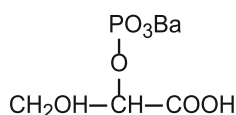
В поисковом ответе для образцов 3 и 5 получены весьма необычные ближайшие спектральные аналоги (IV–V), причём доказана высокая неслучайность их появления, а имен-

Таблица 1

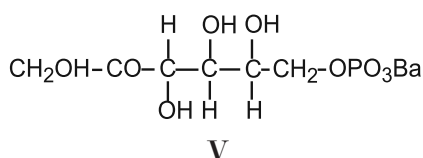
Характеристики исследованных ископаемых почв

Образец (глубина, см)	Разрез	Тип почвы	C <sub>орг</sub>	C <sub>ГК</sub> :C <sub>ФК</sub>	Возраст ( <sup>14</sup> 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 <sup>31</sup>P. Эти данные также согласуются и с результатами определения фосфора, образец 3 содержит наибольшее количество фосфора (0,77%) из всех исследованных.

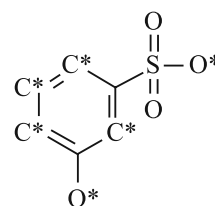
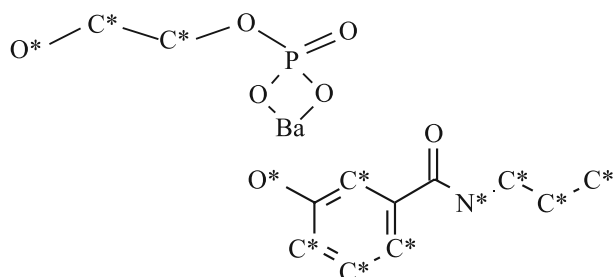


IV

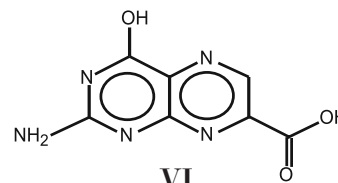


V

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.