

М. В. Гостищева<sup>1</sup>, М. В. Белоусов<sup>1</sup>, М. С. Юсубов<sup>1</sup>,  
Р. Р. Исмазова<sup>2</sup>, С. Е. Дмитрук<sup>1</sup>

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗА

<sup>1</sup> Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия;

<sup>2</sup> Казанский государственный медицинский университет, Татарстан, Россия

В статье приводятся результаты сравнительного изучения структуры различных по генезису гуминовых кислот торфов Томской области методом инфракрасной спектроскопии. Показано, что ИК-спектры гуминовых кислот, извлеченных из разных видов торфа, имеют высокую степень подобия, что указывает на близость их химической структуры. Установлено, что гуминовые кислоты низинного древесно-травяного вида торфа имеют весьма значительные отличия от других видов торфа и представляют собой соединения с высокой долей алифатических фрагментов и возможно меньшей степенью бензоидности, а также с высоким содержанием активных кислых групп (карбоксильных, гидроксильных).

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, торф, ИК-спектры.

Гуминовые кислоты (ГК) торфа — высокомолекулярные азотсодержащие соединения циклического строения, представляющие собой смесь темноокрашенных органических, высокомолекулярных, в основном ароматических, метоксисодержащих, гидроксиксокарбоновых кислот, объединенных общим типом строения, но имеющих некоторые различия, определяемые их происхождением и способом выделения [1]. В настоящее время в литературе подробно описаны особенности молекулярной структуры гуминовых кислот Европейских торфов и их химические свойства в обобщенном виде, но практически отсутствуют подобные работы для сибирских торфов, что и обуславливает актуальность подобных исследований.

Большое разнообразие структурных единиц и функциональных групп, множество вариантов их сочетаний, непостоянство состава молекулярных масс гуминовых кислот в настоящее время прямое определение их структуры делают невозможным. Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) дает богатую информацию как о наборе важнейших атомных групп и типов связей, так и о конкретном расположении отдельных групп. Метод является неразрушающим, что позволяет решать задачу о соответствии между препаратами гуминовых кислот и нативными веществами, входящими в состав торфа [2 – 4].

Целью данной работы является сравнительное изучение структуры различных по генезису гуминовых кислот торфов Томской области методом ИК-спектроскопии.

Для исследования строения гуминовых кислот взяты репрезентативные торфы верхового, переходного и низинного типов, разных по ботаническому составу, степени разложения и зольности с олиготрофного и эвтрофного типов болот Томской области, характеристики которых приведены в табл. 1.

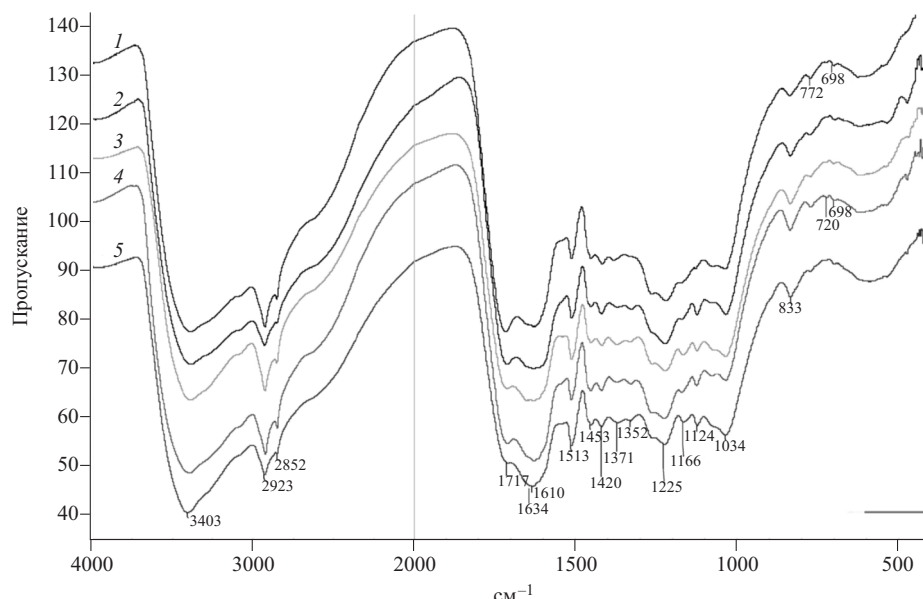
Гуминовые кислоты выделяли из 0,1 н NaOH по схеме, описанной в [5]. Спектры инфракрасного по-

глощения гуминовых кислот записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Electron corp., США) в таблетках с KBr в соотношении 1:100 соответственно, в интервале значений частоты от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>.

### Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектров (рисунок) исследуемых гуминовых кислот свидетельствует о том, что для них характерны типичные для гуминовых кислот торфов полосы поглощения [3, 4, 6 – 16]. Широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 3500 – 3300 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп ( $\nu_{OH}$ ) различного характера, преимущественно связанных водородными связями. Последнее обстоятельство подтверждается тем, что волновые числа уменьшаются до 3400 – 3300 см<sup>-1</sup> за счет понижения частоты колебаний при образовании водородных связей (для несвязанных свободных групп О-Н характерна интенсивность при 3650 – 3585 см<sup>-1</sup>). На длинноволновом крыле главной полосы около 3250 – 3200 см<sup>-1</sup> обнаруживается поглощение средней интенсивности, имеющее вид уступа (перегиба) и отвечающее колебаниям N–H ( $\nu_{NH}$ ) в структуре амида, аминов, связанным водородными связями.

Полосы средней интенсивности хорошо видны при 2926 – 2920 см<sup>-1</sup> и 2852 см<sup>-1</sup> за счет валентных колебаний –CH<sub>3</sub> и –CH<sub>2</sub> групп боковых цепей в молекулах гуминовых кислот. При этом наблюдаемые полосы вызваны преимущественно не концевыми метильными, а метиленовыми группировками, о чем свидетельствует почти идеальное совпадение волновых чисел со стандартными значениями (2926 и 2853 ± 10 см<sup>-1</sup>) [2 – 4]. На преобладание метиленовых групп указывает и характер полос в области 1480 – 1380 см<sup>-1</sup>, обнаруживаемые метиленовые группы не могут входить в состав сколько-нибудь длинных парафиновых цепей. Данные цепи с -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- при n ≥ 4 дают сильную поло-



ИК-спектры гуминовых кислот: 1 — низинного древесно-травяного; 2 — низинного травяного; 3 — низинного травяно-мохового; 4 — переходного осокового; 5 — верхового сосново-пушицевого видов торфа

су поглощения при  $720\text{ см}^{-1}$ , обусловленную маятниковыми колебаниями групп  $-\text{CH}_2$ . В исследуемых образцах в данной области наблюдается весьма слабое поглощение только в гуминовых кислотах переходного осокового торфа, в остальных препаратах оно отсутствует. Невысокая интенсивность полос групп  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  согласуется с представлениями о малой роли алканов в построении гуминовых кислот, а также с тем, что алифатическая (гидролизуемая) их часть почти полностью представлена аминокислотами и углеводами [8 – 10, 17, 18].

Для всех гуминовых кислот отмечается слабое поглощение при  $2600 - 2500\text{ см}^{-1}$ , которое характерно для карбоновых кислот. Эта широкая полоса считается очень характерной для валентных колебаний гидроксильных групп ( $\nu_{\text{OH}}$ ), участвующих в образовании сильных водородных связей в димерных формах карбоновых кислот. Отчетливый максимум сильной интенсивности обнаруживается во всех спектрах в интервале от  $1725$  до  $1650\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса свойственна для валентных колебаний карбонильных групп ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), которая может быть представлена кетонами, альдегидами, карбоновыми кислотами и их функциональными производными [3, 4, 8, 9, 12, 14 – 16].

В ИК-спектрах всех образцов гуминовых кислот обнаруживается сильная полоса в области  $1650 -$

$1600\text{ см}^{-1}$ , обусловленная плоскостными колебаниями сопряженных углерод-углеродных (ароматические,  $\nu_{\text{C=C}}$ ) и углерод-кислородных связей (карбонилы, связанные водородными связями, карбоксилат-ионы,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), в ароматическом скелете и хинонах. Считается [3, 4], что именно ароматические  $\nu_{\text{C=C}}$  ответственны за данную полосу, максимум которой приходится на  $1610\text{ см}^{-1}$ . В исследуемых гуминовых кислотах максимум наблюдается также при  $1630\text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено наложением полосы амидной группы ( $\nu_{\text{NH}_2}$ , амид II). Полоса поглощения около  $1513\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$ ), указывает на наличие неконденсированных ароматических соединений в составе гуминовых кислот, связанных с атомами азота и кислорода. Максимумы полосы асимметричных и симметричных деформационных колебаний в области  $1480 - 1380\text{ см}^{-1}$ , как упоминалось уже выше, относятся за счет связи  $\text{C-N}$  в  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3-$  группах.

Колебания в области  $1264 - 1225\text{ см}^{-1}$  определяются в основном валентными ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) и деформационными колебаниями ( $\delta_{\text{O-H}}$ ) связей. За поглощение излучения в коротковолновой части спектра в области  $1150 - 1000\text{ см}^{-1}$  ответственны валентные колебания спиртовых и углеводных гидроксильных групп ( $\nu_{\text{OH}}$ ). В интервале около  $1050\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) поглощают излу-

Таблица 1

**Общая характеристика торфов Томской области**

Тип, вид торфа	Глубина отбора проб, см	Степень разложения, масс. %	Зольность, масс. %	Содержание ГК, масс. %
Верховой сосново-пушицевый	10 ... 30	35	6,3	38,4
Переходный осоковый	150 ... 200	45	4,8	40,4
Низинный травяно-моховый	200 ... 250	40	4,3	39,2
Низинный травяной	230 ... 250	45	10,4	31,0
Низинный древесно-травяной	10 ... 30	25	8,1	43,6

чение первичные спирты, при  $1100\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) — вторичные спирты и при  $1150\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) — третичные спирты. Поглощение в данной области может быть также обусловлено валентными колебаниями ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ) гликозидных связей углеводов, С-О-С-связями циклических и алифатических простых эфиров. В области волновых чисел от  $1000$  до  $600\text{ см}^{-1}$  наблюдаются слабые полосы поглощения, возможно обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями ( $\delta_{\text{C-H}}$ ) в ароматических кольцах, имеющих 2 и более незамещенных атомов водорода.

Максимальная интенсивность полос поглощения в спектрах гуминовых кислот торфов отмечена для гидроксильных, карбонильных (карбоксильных) групп, алифатических и ароматических фрагментов.

Количественная оценка [11] содержания функциональных групп по данным ИК-спектроскопии на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряженным системам при  $1610\text{ см}^{-1}$  и алифатическим заместителям при  $2920\text{ см}^{-1}$  представлена в табл. 2.

Одними из основных кислородсодержащих функциональных групп в гуминовых кислотах торфов являются гидроксильные ( $\nu_{\text{OH}}\ 3400 - 3300\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}\ 1150 - 1000\text{ см}^{-1}$ ), карбоксильные и их функциональные производные ( $\nu_{\text{C=O}}\ 1725 - 1700\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{C-O}}\ 1260 - 1225\text{ см}^{-1}$ ) и простые эфирные группы ( $\nu_{\text{C-O-C}}\ 1050 - 1035\text{ см}^{-1}$ ) [3, 4, 9]. Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных кислородсодержащих групп и алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало преобладание ароматических структур над алкильными, карбонильными, гидроксильными и эфирными. Исключение составляют гуминовые кислоты низинного древесно-травяного торфа, в молекуле которых соотношение ароматической и алифатической частей эквивалентно, а также отмечены самые высокие значения содержания карбоксильных групп:  $A_{\text{C=O}1720}/A_{\text{C=C}1610} - 1,05$  и  $A_{\text{C-O}1225}/A_{\text{C=C}1610} - 0,88$ . Значение спектрального коэффициента отношения  $A_{\text{C=O}1720}/A_{\text{C=C}1610}$  в молекуле гуминовых кислот низинного древесно-травяного торфа выше единицы (1,05), возможно, связано с преоблада-

нием в составе гуминовых кислот алифатических фрагментов с карбоксильными группами и их функциональными производными, а также с большей замещенностью атомов водорода в ароматическом кольце на карбоксильные группы, как в целом, так и в сравнении с гуминовыми кислотами других торфов. Немного меньшие содержания карбоксильных групп в молекулах гуминовых кислот отмечены для 2 других низинных видов торфа, самое низкое содержание наблюдается в гуминовых кислотах верхового сосново-пушицевого вида торфа. Таким образом, сравнивая содержание карбоксильных групп в гуминовых кислотах по типам торфов, из которых они извлечены, отмечается их уменьшение в ряду при переходе от торфов низинного типа к переходному и верховому.

В содержании спиртовых, углеводных эфирных фрагментов ( $\nu_{\text{C-O}}$  и  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ) особых различий между гуминовыми кислотами разных видов торфа не наблюдается, все они имеют практически одинаковые значения  $0,74 - 0,76$ , лишь для гуминовых кислот переходного типа торфа отмечено самое низкое значение (0,64). Относительное общее содержание гидроксильных групп  $A_{\text{OH}3400}/A_{\text{C=C}1610}$  в гуминовых кислотах различных торфов изменяется весьма значительно (от 0,97 до 1,15). При этом самые высокие значения характерны для гуминовых кислот верхового (1,15) и переходного (1,07) типов торфа. Для низинного древесно-травяного торфа также характерно высокое значение содержания гидроксильных групп (1,05), чем он и отличается от 2 других низинных травяно-мохового и травяного видов торфа, для которых отмечены самые низкие значения (0,97 - 0,99).

Из данных табл. 2 видно, что в макромолекулах гуминовых кислот всех видов торфа гидроксильные группы преобладают над алкильными фрагментами, отношения  $A_{\text{O-H}3400}/A_{\text{C-alk}2920}$  для всех образцов больше 1, а в 2 низинных видах торфа — травяном и древесно-травяном отмечено еще и преобладание карбоксильных групп над алкильными заместителями ( $A_{\text{C=O}1720}/A_{\text{C-alk}2920}$ ). Данное обстоятельство может свидетельствовать о том, что число кислородсодержащих групп всех типов выше числа алифатических С-Н-связей для гуминовых кислот различных торфов.

Таблица 2

**Соотношение оптических плотностей полос поглощения при определенных длинах волн по данным ИК-спектроскопии**

Вид торфа	Низинный древесно-травяной	Низинный травяной	Низинный травяно-моховый	Переходный осоковый	Верховой сосново-пушицевый
$A_{\text{O-H}3400}/A_{\text{C=C}1610}$	1,05	0,97	0,99	1,07	1,15
$A_{\text{C=O}1720}/A_{\text{C=C}1610}$	1,05	0,97	0,93	0,91	0,87
$A_{\text{C-O}1225}/A_{\text{C=C}1610}$	0,88	0,87	0,84	0,79	0,77
$A_{\text{C-O}} \text{ и } \text{C-O-C}1035/A_{\text{C=C}1610}$	0,74	0,74	0,76	0,64	0,74
$A_{\text{C-alk}2920}/A_{\text{C=C}1610}$	1,00	0,90	0,94	0,97	0,94
$A_{\text{O-H}3400}/A_{\text{C-alk}2920}$	1,05	1,11	1,07	1,11	1,24
$A_{\text{C=O}1720}/A_{\text{C-alk}2920}$	1,05	1,11	0,93	0,93	0,93
$A_{\text{C-O}1225}/A_{\text{C-alk}2920}$	0,88	0,99	0,89	0,82	0,83
$A_{\text{C-O}1035}/A_{\text{C-alk}2920}$	0,74	0,84	0,83	0,66	0,79

Из полученных ИК-спектров видно, что гуминовые кислоты, извлеченные из разных видов торфа, имеют одинаковое строение молекул, содержащих ароматические углеродные ядра и периферические алифатические цепи, связанные с ними. В составе периферических алифатических структур присутствуют в основном гидролизуемые (пептиды и углеводы) соединения, вклад негидролизуемых соединений с  $-CH_3$ ,  $-CH_2$  группами в состав алифатической части ничтожно мал.

Таким образом, ИК-спектры исследованных нами гуминовых кислот торфов различного генеза имеют высокую степень подобия (основные характеристические для гуминовых кислот максимумы поглощения обнаруживаются во всех образцах), что указывает на близость их химической структуры и согласуется с работами других авторов по изучению гуминовых кислот торфа [3, 4, 6 – 16].

Также установлено, что гуминовые кислоты значительно различаются между собой в зависимости от типа торфа, из которого они извлечены. Так, молекулы гуминовых кислот верхового и переходного типов имеют различия в содержании карбоксильных групп в сравнении с низинными типами торфов: древесно-травяного, травяного и травяно-мохового видов, содержащих наибольшее количество карбоксильных групп (табл. 2). И наоборот, в молекулах гуминовых кислот верхового и переходного типов в сравнении с гуминовыми кислотами низинных торфов наблюдается большее содержание гидроксильных групп, исключение составляет один вид низинного типа торфа — древесно-травяной, в котором их содержание также высокое. В целом можно отметить, что гуминовые кислоты низинного древесно-травяного вида торфа имеют весьма значительные отличия от других видов торфа и представляют собой соединения с высокой долей алифатических фрагментов и, возможно, меньшей степенью

бензоидности, а также с высоким содержанием активных кислотных групп (карбоксильных, гидроксильных).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кухаренко, *Химия твердого топлива*, № 5, 3 – 11 (1979).
2. В. И. Касаточкин, О. И. Зильбербранд, *Почвоведение*, № 5, 79 – 85 (1956).
3. Д. С. Орлов, Н. Н. Осипова, *Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов*, МГУ, Москва (1988).
4. Д. С. Орлов, *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*, МГУ, Москва (1990).
5. Н. Н. Бамбалов, Т. Я. Беленькая, *Почвоведение*, № 12, 1431 – 1437 (1998).
6. И. Д. Комиссаров, *Гуминовые препараты*, Тюмень (1974).
7. И. И. Лиштван, Ф. Н. Капуцкий, Ю. Г. Янута и др., *Химия твердого топлива*, № 4, 3 – 11 (2006).
8. Е. С. Лукошко, *Химия твердого топлива*, № 5, 140 – 145 (1974).
9. Е. С. Лукошко, Л. В. Пигулевская, А. В. Хоружик, Н. С. Янковская, *Химия твердого топлива*, № 1, 54 – 59 (1980).
10. Д. С. Орлов, *Гуминовые вещества в биосфере*, Москва (1993), сс. 16 – 27.
11. А. В. Савельева, *Автореферат дисс. канд. биол. наук*, Томск (2003).
12. G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*, John Wiley & Sons, New York (1985), pp. 53 – 63.
13. I. P. Komissarov, L. F. Loginov, *10th International Peat Congress*, Stuttgart (1996), V. 2, pp. 52 – 59.
14. L. Li, Z. Zhao, W. Huang, P. Peng, et al., *Org. Geochem.*, № 35, 1025 – 1037 (2004).
15. L. Li, W. Huang, P. Peng, et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, No. 67, 740 – 746 (2003).
16. F. J. Stevenson, *Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, second ed., John Wiley & Sons, New-York (1994), pp. 34 – 41.
17. Г. В. Наумова, В. П. Стригуцкий, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова, *Химия тверд. топлива*, № 2, 3 – 13, (2001).
18. Г. В. Наумова, Н. А. Жмакова, Т. Ф. Овчинникова, и др., *Природопользование*, № 8, 144 – 153 (2002).

Поступила 11.02.08

## THE COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF INFRA-RED SPECTRA OF HUMIC ACIDS FROM PEATS OF A DIFFERENT ORIGIN OF TOMSK AREA

M. V. Gostishcheva<sup>1</sup>, M. V. Belousov<sup>1</sup>, M. S. Yusubov<sup>1</sup>, R. R. Ismatova<sup>2</sup>, S. E. Dmitruk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siberian state medical university, 634050, Tomsk, Moscow street, 2

<sup>2</sup> Kazan state medical university, 420012, Kazan, Butlerov street, 49  
e-mail: ismatova@ufanet.ru

In article results of comparative studying of structure of humic acids of peats of a various origin of Tomsk area are resulted by a method of infra-red spectroscopy. It is shown, that IR-spectra of the humic acids taken from different types of peat, have a high degree of similarity that specifies affinity of their chemical structure. It is established, that humic acids low-moor woody-grassy type of peat have rather significant differences from other types of peat and represent connections with a high share aliphatic fragments and it is possible a smaller degree benzenoid, and also with the high contents of active sour groups (carboxylic, hydroxyl).

**Key words:** peat, humic acids, infra-red spectroscopy.