

16. Rastitel'nye resursy SSSR: cvetkovye rastenija, ih himicheskij sostav, ispol'zovanij; semejstva Hydrangeaceae – Haloragaceae. – L.: Nauka, 1987. – S. 30.
17. Svalov S.N. Primenenie statisticheskikh metodov v lesovodstve // Itogi nauki i tehniki. Ser. Lesovedenie i lesovodstvo. – M.: VINITI, 1985. – T.4. – 164 s.
18. Usenko N.V. Dary Ussurijskoj tajgi. – Habarovsk, 1979. – 390 s.
19. Usenko N.V. Derev'ja, kustarniki i liany Dal'nego Vostoka: sprav.; pod. obshh. red. S.D. Shlotgaujer. – 3-izd. perer. i dop. – Habarovsk: Priamurskie vedomosti, 2010. – S. 133–134.
20. Shreter A.I. V poiskah novyh lekarstvennyh rastenij iz flory sovetskogo Dal'nego Vostoka // Izuchenie i ispol'zovanie lekarstvennyh rastitel'nyh resursov SSSR. – L., 1964. – S. 191–194.
21. Bate-Smith E.C. Chromatography and taxonomy in the Rosaceae, with special reference to Potentilla and Prunus // Bot. J. Linn. Soc. – 1961. – Vol. 58. – № 370. – P. 39–54.
22. Hasegawa M. Flavonoids of various Prunus species//J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – № 7. – P. 1738–1740.

УДК 631.417.2

*Е.М. Осницкий, М.П. Сартаков, Е.А. Заров,  
Ю.М. Дерябина, М.А. Тимшина*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ  
СТРАТИГРАФИЧЕСКОЙ ТОРФЯНОЙ КОЛОНКИ ПОЛЕВОГО СТАЦИОНАРА МУХРИНО (ХМАО–ЮГРА)\***

*Е.М. Osnitsky, M.P. Sartakov, E.A. Zarov,  
Yu.M. Deryabina, M.A. Timshina*

**THE STUDY OF CHEMICAL NATURE OF HUMIC ACIDS OF PEAT STRATIGRAPHIC COLUMN  
OF THE FIELD HOSPITAL OF MUKHRINO (KHANTY-MANSI AUTONOMOUS REGION – YUGRA)**

**Осницкий Е.М.** – асп. каф. химии Югорского государственного университета, г. Ханты-Мансийск. E-mail: evg.osn@gmail.com

**Сартаков М.П.** – д-р биол. наук, проф. каф. химии Югорского государственного университета, г. Ханты-Мансийск. E-mail: mpsmps@bk.ru

**Заров Е.А.** – вед. инженер каф. биологии Югорского государственного университета, г. Ханты-Мансийск. E-mail: zarov.evgen@yandex.ru

**Дерябина Ю.М.** – соискатель, вед. инженер лаб. микроанализа Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск. E-mail: dyulik@nioch.nsc.ru

**Тимшина М.А.** – канд. фарм. наук, доц. каф. фармакологии, клеточной фармакологии, педиатрии с курсом иммунологии и аллергологии Ханты-Мансийской государственной медицинской академии, г. Ханты-Мансийск. E-mail: timshinama@hmgma.ru

**Osnitsky E.M.** – Post-Graduate Student, Chair of Chemistry, Ugra State University, Khanty-Mansiysk. E-mail: evg .osn@gmail.

**Sartakov M.P.** – Dr. Biol. Sci., Prof. Chair of Chemistry, Ugra State University, Khanty-Mansiysk. E-mail: mpsmps@bk.ru

**Zarov E.A.** – Leading Engineer, Chair of Biology, Ugra State University, Khanty-Mansiysk. E-mail: zarov.evgen@yandex.ru

**Deryabina Yu.M.** – Fellow-Applicant, Leading Engineer, Lab. of Microanalysis, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry named after N.N. Vorozhtsov, SB RAS, Novosibirsk. E-mail: dyulik@nioch.nsc.ru

**Timshina M.A.** – Cand. Pharm. Sci., Assoc. Prof., Chair of Pharmacology, Cellular Pharmacology, Pediatrics with a course of Immunology and Allergology Khanty-Mansi State Medical Academy, Khanty-Mansiysk. E-mail: timshinama@hmgma.ru

*В статье представлены результаты исследования химической природы гуминовых*

*кислот (ГК), извлеченных из торфов стратиграфической колонки глубиной 500 см болота*

\*Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Договоры № 15-44-00090, № 15-44-00091) и Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (Договор № 06/17.0242/10117 ЮГУ-155).

Мухрино, расположенного в средней тайге Западной Сибири. Образцы торфа отбирались с интервалом 10 см. Цель – изучение влияния глубины залегания торфа на химический состав извлеченных из него гуминовых кислот. В работе дано описание ботанического состава и приведена степень разложения изученных образцов торфа. Содержание углерода, водорода, азота, кислорода и серы в гуминовых кислотах пересчитано на безводное и беззольное вещество. Определены пределы, в которых изменяются массовые доли углерода (50,30–59,30 %); кислорода (29,58–38,10 %); водорода (4,68–6,13 %); азота (2,69–5,95 %); серы (0,10–1,87 %). Данные элементного анализа гуминовых кислот были сгруппированы по ботаническому составу исходного торфа, найдены средние массовые доли. Гуминовые кислоты, извлеченные из сфагновых торфов, имеют наибольшее содержание углерода около 58 %, причем видовые различия сфагновых торфов не вносят значимых различий. Массовая доля углерода в гуминовых кислотах шейхцериевого торфа составляет около 56 %, в гипново-травяном сапропеле – 54, сапропеле – 52 %. Рассчитаны атомные отношения  $H/C$ ,  $O/C$  гуминовых кислот для видов торфа. Построена диаграмма атомных отношений в координатах  $H/C$ – $O/C$ . На основании диаграммы было выделено пять групп гуминовых кислот, различающихся по глубине залегания исходного торфа. Отношения  $(H/C)_{исп.}$  для ГК торфяной колонки близки значению 1,70. Исключением являются атомные отношения  $(H/C)_{исп.}$  ГК сапропелей нижнего горизонта, для которых получены большие значения, что указывает на больший вклад алифатической составляющей в построение молекулы ГК. Атомные отношения  $O/C$  ГК растут с глубиной залегания торфа.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, элементный анализ, стратиграфия торфяной залежи, Мухрино, средняя тайга, Западная Сибирь.

*The results of research of chemical nature of humic acids extracted from epy peat of stratigraphic column of 500 cm in the depth of a bog of Mukhrino located in middle taiga of Western Siberia are presented in the study. The samples of peat were se-*

*lected with an interval of 10 cm. The purpose was studying of influence of the depth of peat on chemical composition of humic acids extracted from it. In the study the description of botanical structure and the extent of decomposition of studied peat samples are given. The content of carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and sulfur in humic acids is counted for waterless and ashless substance. The limits in which mass fractions of carbon (50.30–59.30 %) change; oxygen (29.58–38.10 %); hydrogen (4.68–6.13 %); nitrogen (2.69–5.95 %); sulfurs (0.10–1.87 %) are defined. The data of element analysis of humic acids grouped in botanical composition of initial peat, average mass fractions were found. Humic acids extracted from sphagnum peat have the greatest content of carbon about 58 %, and specific distinctions of sphagnum peat do not bring significant distinctions. Mass fraction of carbon in humic acids of sturgeon peat makes about 56 %, in hip-herb sapropel – 54, sapropel – 52 %. Nuclear relations of  $H/C$ ,  $O/C$  of humic acids for types of peat are calculated. The chart of nuclear relations in  $H/C$ – $O/C$  coordinates is constructed. On the basis of the chart five groups of humic acids differing on the depth of initial peat were allocated. The relations  $(H/C)$  HA for group of companies of peat column are close to value 1.70. The exception is nuclear relations  $(H/C)$  HA. The group of companies of sapropels of lower horizon for which great values pointing to a bigger contribution of aliphatic component to creation of a molecule of group of HA is received. Nuclear relations of  $O/C$  of group of companies grow with peat depth.*

**Keywords:** humic acids, elemental analysis, stratigraphy of peat deposits, Mukhrino, middle taiga, Western Siberia.

**Введение.** Трансформация растительных остатков и бактериальных метаболитов в гуминовые кислоты (гумификация) является одним из важнейших природных процессов, который определяет баланс между минерализацией и консервацией органического вещества.

Торф является наилучшим сырьем для создания гуминовых препаратов, так как содержание в нем гуминовых кислот (ГК) очень велико. Запасы торфа огромны и при разумном использовании могут надолго обеспечить потребности производства [2]. Одной из основных характеристик ГК является элементный состав, который

определяет возможность их применения в гуминовых производствах, а также характеризует условия, в которых протекает процесс гумификации.

Основной областью применения ГК является растениеводство. ГК используют как стимуляторы роста и микроудобрения. Из других областей их использования можно выделить рекультивацию загрязненных почв и вод. Используются как сорбенты для удаления органических веществ, нефтепродуктов, а также тяжелых металлов [7].

Гетерогенность элементного состава – фундаментальное свойство ГК [1, 3, 12]. Основной причиной варьирования элементного состава является изменчивость условий гумификации, из которой вытекает неоднородность самих ГК [7]. Другими причинами являются различия методик выделения ГК, а также погрешности при

подготовке пробы к анализу и в ходе самого анализа [6].

**Цель работы.** Изучение влияния глубины залегания торфа на химический состав извлеченных из него гуминовых кислот.

**Объекты и методы исследования.** Стратиграфическая колонка торфа была отобрана в 30 километрах к юго-западу от города Ханты-Мансийска в районе полевой учебно-экспериментальной станции «Мухрино» Югорского государственного университета. Данный стационар находится на левобережной террасе Иртыша.

Образцы для элементного анализа взяты от поверхности до глубины 500 см с шагом 10 см. Отбор образцов производился при помощи торфяного бура марки Eijkelkamp (Нидерланды).

Ботанический состав исследованных торфов представлен на рисунке 1.

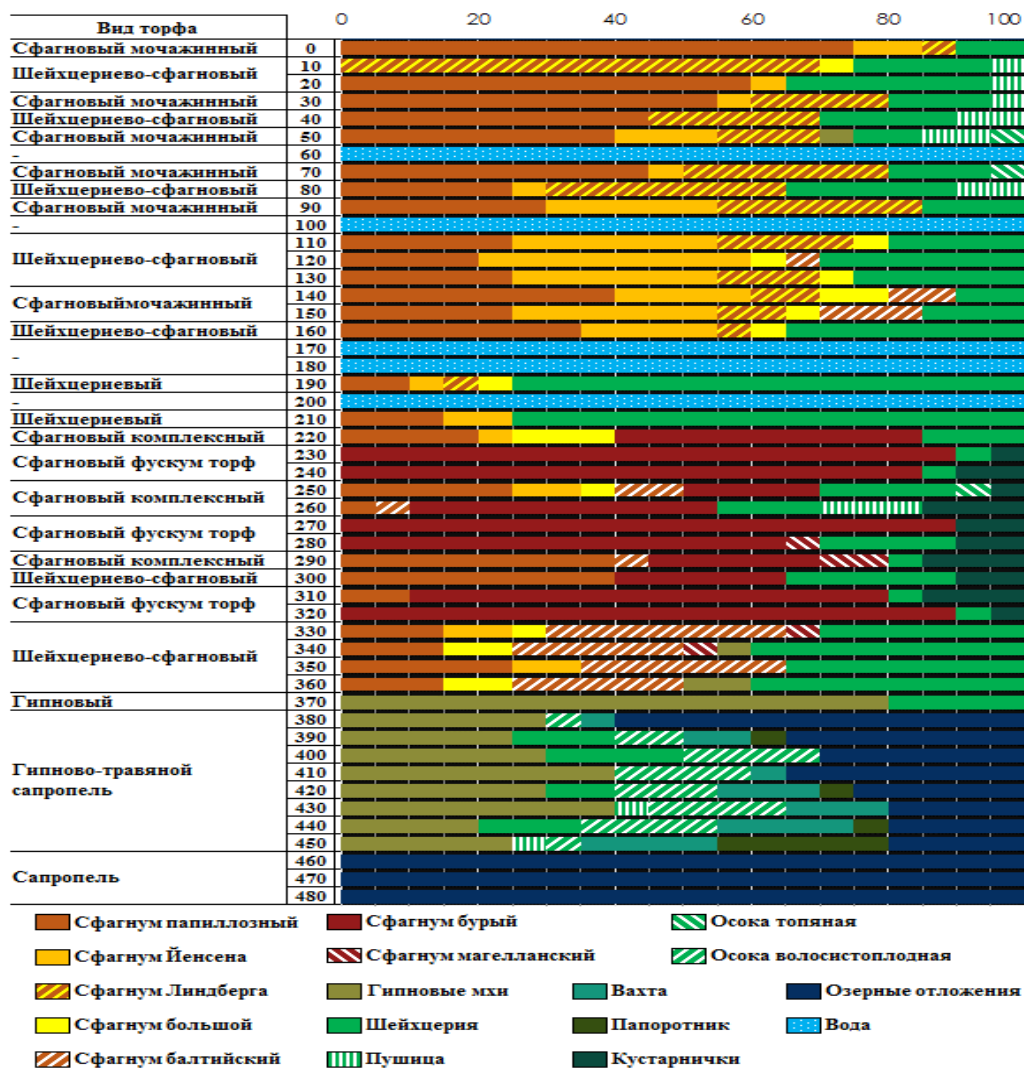


Рис. 1. Ботанический состав исследованных торфов от поверхности до 480 см

Извлечение ГК проводилось по ранее описанной методике [2], но без деминерализации галогеноводородными кислотами, которые приводят к частичному удалению алифатической периферии и усреднению результатов. Элементный анализ проведен в Институте органи-

ческой химии СО РАН (Новосибирск) на элементном анализаторе фирмы EuroVector mod.EA3000.

Степень разложения исследованных торфов представлена на рисунке 2.

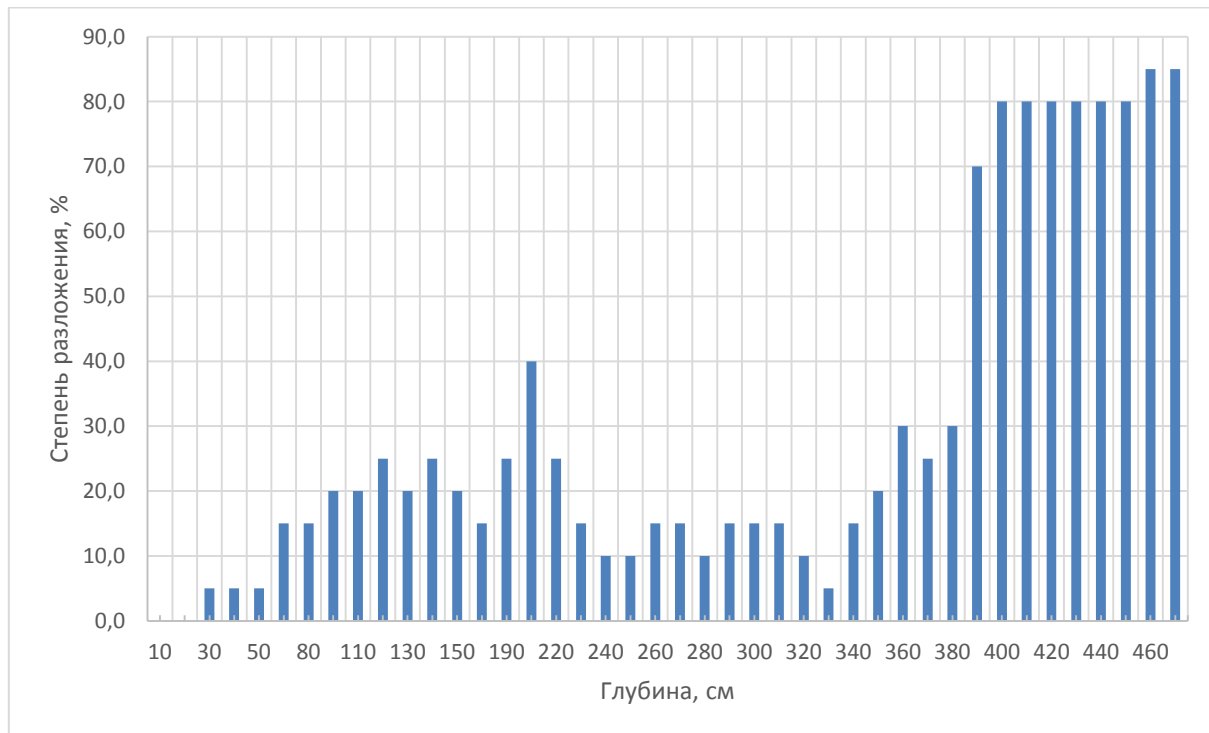


Рис. 2. Степень разложения исследованных торфов

**Результаты и их обсуждение.** Результаты элементного анализа представлены на рисунке 3. Для большей наглядности массовые доли Н, N и S были перенесены на вспомогательную ось ординат, массовые доли С и О остались на основной оси. Элементный состав ГК, извлеченных из торфов стратиграфической колонки, неоднородный и изменяется в зависимости от вида и степени разложения исходных торфов. Содержание углерода в ГК лежит в промежутке от 50,30 до 59,30 %. Содержание кислорода изменяется в промежутке от 29,58 до 38,10 %, повторяя обратный график содержания углерода. Содержание водорода колеблется от 4,68 до 6,13 %, азота от 2,69 до 5,95 %, серы от 0,10 до 1,87 %.

Полученные интервалы укладываются в границы элементного состава ГК из литературных данных [5, 12] за исключением азота. Его содержание превышает в два раза установленные

в упомянутых работах границы. Это объясняется различием в методике извлечения ГК. В нашей работе была исключена стадия деминерализации ГК галогеноводородными кислотами, которая ведет к кислотному гидролизу алифатической периферии, удаляя из молекул ГК полисахаридные и аминоксахаридные фрагменты. Описанный процесс значительно снижает содержание азота в ГК.

Для установления статистически значимых различий данные элементного состава ГК были сгруппированы по виду торфа и глубине его залегания. Группы, представленные одним образцом: гипновый торф (370–380 см) и травяной сапропель (460–470), были исключены из общего рассмотрения из-за малого количества измерений, а результаты их элементного состава были включены в другие группы, близкие по ботаническому составу и глубине залегания торфа.

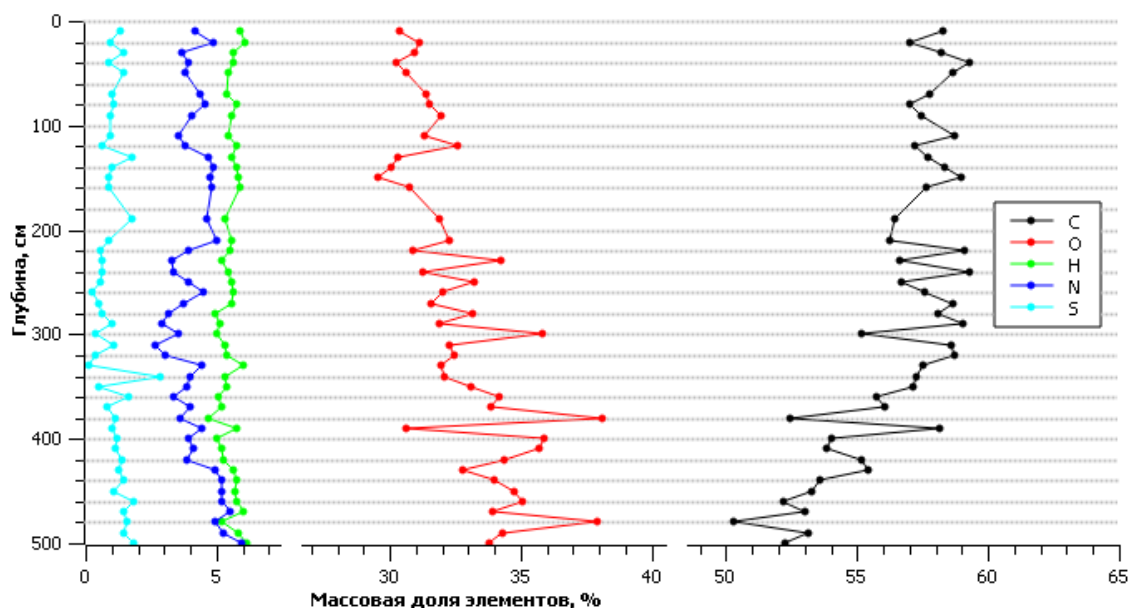


Рис. 3. Результаты элементного анализа гуминовых кислот

В итоге получилось 8 групп, различающихся по ботаническому составу: сфагновый мочажинный (6 образцов); шейхцериевый (2 образца); сфагновый комплексный (4 образца); сфагновый фускум торф (6 образцов); гипново-травяной сапрпель (8 образцов); сапрпель (5 образцов) и шейхцерииво-сфагновый торф (14 образцов). В свою очередь, шейхцерииво-сфагновый торф был разделен еще на две группы по глубине залегания: 10–170 см (8 образцов), 300–380 см (6 образцов). Были рассчитаны средние значения массовой доли углерода по группам и доверительные интервалы к ним. Результаты представлены на рисунке 4.

Как видно из диаграммы, наибольшее содержание углерода в ГК стратиграфической колонки характерно для сфагновых торфов, причем видовые различия сфагнума и увеличение доли шейхцеририи при невысокой степени разложения не вносят значимых изменений (шейхцерииво-сфагновый (10–170)  $57,85 \pm 0,44\%$ ; сфагновый мочажинный  $58,25 \pm 0,34$ ; сфагновый комплексный  $58,01 \pm 0,92$ , сфагновый фускум торф  $58,33 \pm 0,56\%$ ). С другой стороны, повышение содержания шейхцеририи и степени разложения шейхцерииво-сфагнового торфа приводит к падению средней массовой доли углерода (шейхцериивый  $56,32 \pm 0,43\%$ , шейхцерииво-сфагновый (300–380)  $56,47 \pm 0,58\%$ ). ГК, извлеченные из сапрпеля с глубины от 460 см, имеют минимальное содержание углерода

( $52,18 \pm 0,77\%$ ), а гипново-травяной сапрпель занимает промежуточное место между торфом и сапрпелем ( $54,49 \pm 0,91$ ).

Расчет атомных отношений позволяет судить о молекулярном строении ГК, а именно о соотношении ароматических и алифатических структур в молекуле. Полученные значения для Н/С оказались сильно занижены, так как не учитывалось замещение некоторых атомов углерода и водорода на кислород и азот. Рассчитанные средние атомные отношения ГК по группам представлены в таблице 1.

Для получения более точных данных атомные отношения Н/С были пересчитаны в исправленные атомные отношения –  $(Н/С)_{исп}$  по формуле, предложенной Д.С. Орловым [4] (табл. 2).

Торфяные ГК до глубины 330 см не имеют значимых различий в атомных отношениях  $(Н/С)_{исп}$ . ГК гипново-травяного сапрпеля обладают более высоким значением  $(Н/С)_{исп}$ , чем большинство торфяных ГК в нижней части залежи. Максимальные значения  $(Н/С)_{исп}$  наблюдаются у ГК, извлеченных из сапрпеля. Атомные отношения О/С минимальны у ГК, извлеченных из торфов в верхней части залежи (10–170 см) и неравномерно растут с увеличением глубины залегания образцов. Максимальные значения О/С наблюдаются у ГК, извлеченных из сапрпеля (460–510 см).

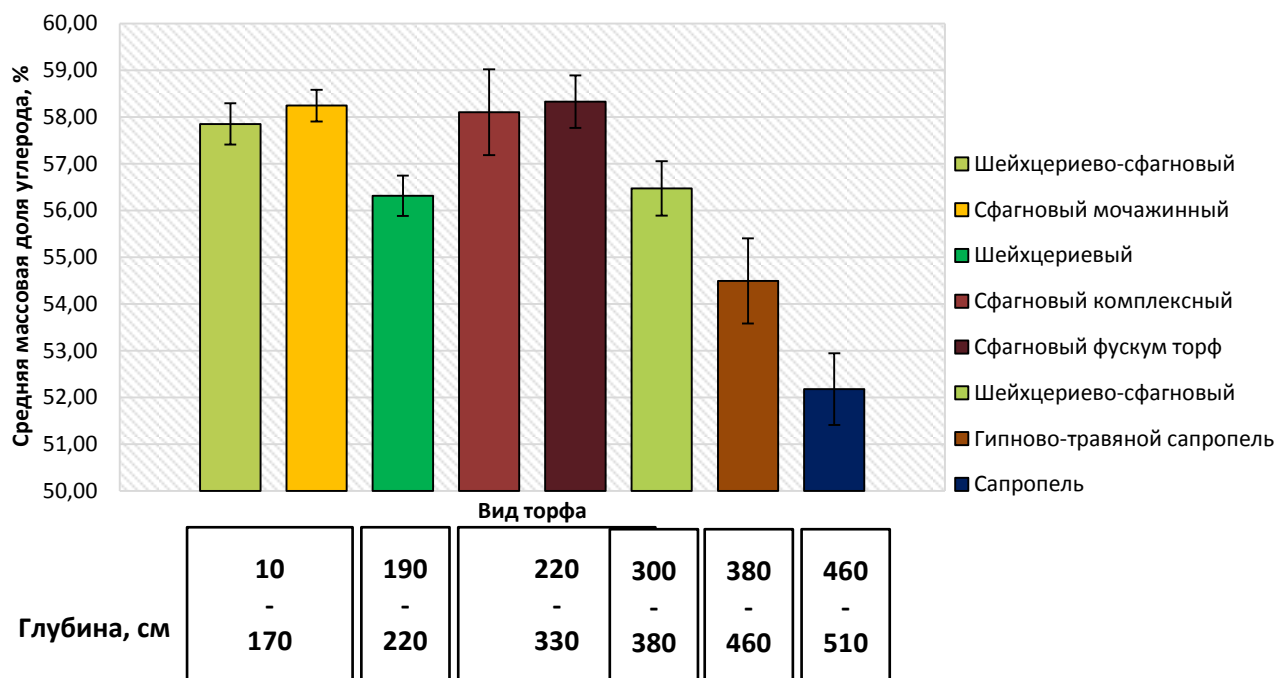


Рис. 4. Средние массовые доли углерода в гуминовых кислотах по группам

Таблица 1

Средние атомные отношения Н/С и О/С гуминовых кислот

Группа торфа	Глубина, см	Н/С		(Н/С) <sub>исп</sub>		О/С	
Шейхцериево-сфагновый	10–170	1,18	±0,02	1,70	±0,03	0,39	±0,01
Сфагновый мочажинный		1,16	±0,03	1,66	±0,03	0,38	±0,01
Шейхцериевый	190–220	1,15	±0,06	1,70	±0,07	0,41	±0,03
Сфагновый комплексный	220–330	1,12	±0,04	1,66	±0,04	0,40	±0,02
Сфагновый фускум торф		1,08	±0,03	1,63	±0,03	0,41	±0,01
Шейхцериево-сфагновый	300–380	1,14	±0,05	1,72	±0,05	0,43	±0,01
Гипново-травяной сапрпель	380–460	1,17	±0,05	1,78	±0,05	0,46	±0,02
Сапрпель	460–510	1,32	±0,06	1,97	±0,06	0,48	±0,01

Таблица 2

Средние атомные отношения Н/С и О/С гуминовых кислот

Глубина, см	(Н/С) <sub>исп</sub>		О/С	
10–220	1,71	±0,02	0,40	±0,01
220–330	1,66	±0,02	0,42	±0,01
330–380	1,74	±0,05	0,45	±0,01
380–460	1,81	±0,05	0,48	±0,02
460–510	2,00	±0,06	0,50	±0,01

Для выявления структурных отличий ГК была построена диаграмма атомных отношений в поле координат, где по оси ординат отложено отношение Н/С<sub>исп</sub>, а по оси абсцисс – О/С, при

этом масштаб оси ординат вдвое меньше, чем оси абсцисс (рис. 5). Данная диаграмма позволяет выразить различия в структуре ГК с помощью суммарных химических процессов.

Группы были объединены по близким значениям средних  $(H/C)_{исп}$  и  $O/C$  (табл. 2).

Получилось 5 групп, различных по глубине залегания торфа: 10–220 см (шейхцериево-сфагновый, сфагновый мочажинный, шейхце-

риевый); 220–330 см (сфагновый комплексный, сфагновый фускум торф); 330–380 см (шейхцериево-сфагновый); 380–460 см (гипново-травяной сапрпель); 460–510 см (сапрпель). Результаты представлены в таблице 2.

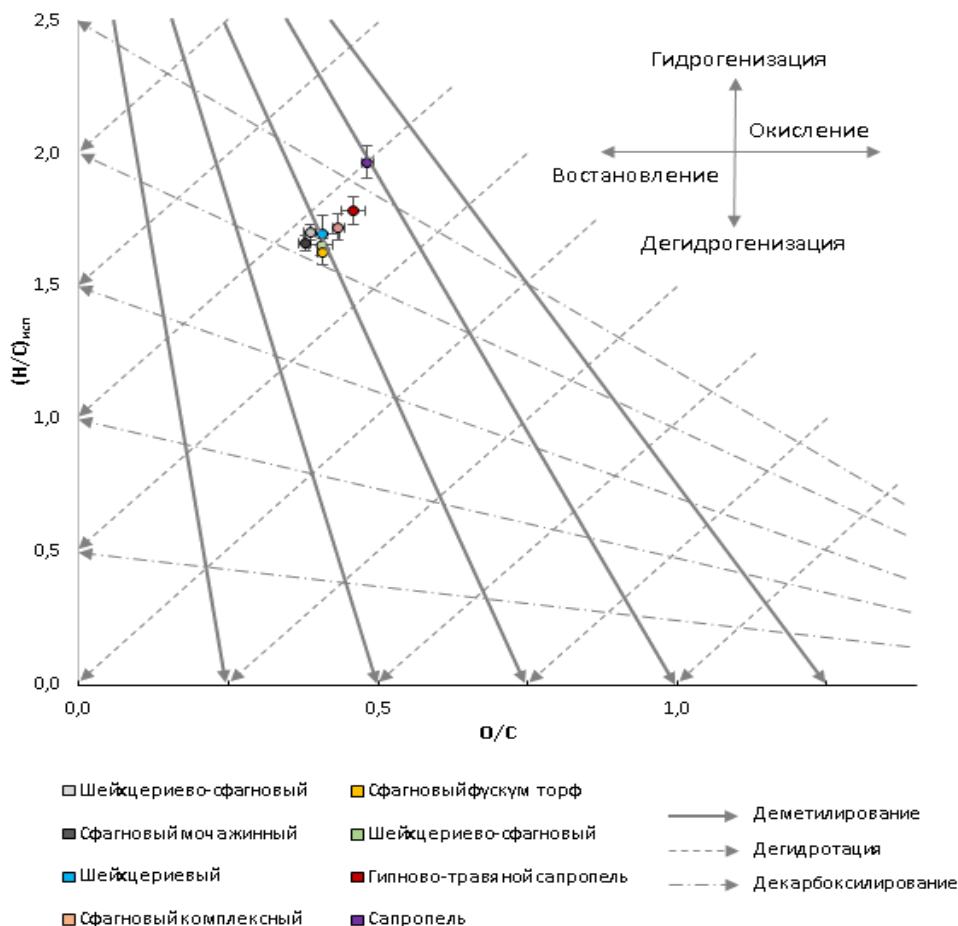


Рис. 5. Диаграмма средних атомных отношений  $(H/C)_{исп}$  –  $O/C$  гуминовых кислот

Диаграмма атомных отношений позволяет сделать вывод только о суммарном итоге процесса трансформации ГК, не раскрывая стадий.

### Выводы

1. Массовые доли элементов ГК, извлечённых из стратиграфической колонки болота Мухрино, варьируют для углерода в пределах от 50,30 до 59,30 %, для кислорода – от 29,58 до 38,10 %, водорода – от 4,68 до 6,13 %, азота – от 2,69 до 5,95 %, серы от 0,10 до 1,87 %. Полученные интервалы укладываются в общие границы элементного состава ГК, но имеют различия с результатами, полученными для ГК тор-

фов средней тайги из-за различий в методике выделения ГК.

2. ГК, извлеченные из сфагновых торфов, имеют наибольшее содержание углерода около 58 % (шейхцериево-сфагновый (10–170)  $57,85 \pm 0,44$  %; сфагновый мочажинный  $58,25 \pm 0,34$  %; сфагновый комплексный  $58,01 \pm 0,92$  %; сфагновый фускум торф  $58,33 \pm 0,56$  %), причем видовые различия не вносят значимых различий. Для шейхцериевых торфов и шейхцериево-сфагновых с глубины 300–380 см массовая доля углерода ниже и составляет около 56 % (шейхцериевый  $56,32 \pm 0,43$  %, шейхцериево-сфагновый (300–380)  $56,47 \pm 0,58$  %). Гипново-травяной сапрпель содержит  $54,49 \pm 0,91$  % уг-

лерода. Сапропель –  $52,18 \pm 0,77$  %. С ростом глубины содержание углерода падает.

3. Отношения  $(\text{H/C})_{\text{исп}}$  для ГК торфяной колонки близки значению 1,70. Исключением являются атомные отношения  $(\text{H/C})_{\text{исп}}$  ГК сапропелей нижнего горизонта, для которых получены большие значения, что указывает на больший вклад алифатической составляющей в молекулярном строении ГК. Атомные отношения O/C растут с ростом глубины.

### Литература

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 287 с.
2. *Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф.* Гуминовые препараты // Науч. тр. Тюмен. СХИ. – 1971. – Т. 14. – С. 10–33.
3. *Орлов Д.С.* Элементный состав и степень окисленности гуминовых кислот // Биологические науки. – 1970. – № 1. – С. 5.
4. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
5. *Орлов Д.С.* Химия почв: учеб. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
6. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
7. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 359 с.
8. *Тихова В.Д., Фадеева В.П., Шакиров М.М.* Метрологические аспекты анализа гуминовых кислот // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 4. – С. 361–369.
9. *Brady N.C., Weil R.R.* The Nature and Properties of Soils, 13 th ed.: Upper Saddle River, 2002. – 960 p.
10. *Сартаков М.П.* Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Ханты-Мансийского района // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 89–93.
11. *Сартаков М.П., Тихова В.Д.* Графостатический анализ и спектроскопия ЯМР<sup>13</sup>C гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Вестник КрасГАУ. – 2009. – № 6. – С. 76–80.

12. *Тихова В.Д., Сартаков М.П., Комиссаров И.Д.* Использование современного термического анализа для гуминовых кислот торфа // Гуминовые вещества в биосфере: тр. IV Всерос. конф. – 2007. – С. 203–207.

### Literatura

1. *Aleksandrova L.N.* Organicheskoe veshhestvo pochvy i processy ego transformacii. – L.: Nauka, 1980. – 287 с.
2. *Komissarov I.D., Loginov L.F.* Guminovye preparaty // Nauch. tr. Tjumen. SHI. – 1971. – Т. 14. – С. 10–33.
3. *Orlov D.S.* Jelementnyj sostav i stepen' okislennosti guminovyh kislot // Biologicheskie nauki. – 1970. – № 1. – S. 5.
4. *Orlov D.S., Grishina L.A.* Praktikum po himii gumusa. – M.: Izd-vo MGU, 1981. – 272 s.
5. *Orlov D.S.* Himija pochv: ucheb. – M.: Izd-vo MGU, 1985. – 376 s.
6. *Orlov D.S.* Gumusovye kisloty pochv i obshhaja teorija gumifikacii. – M.: Izd-vo MGU, 1990. – 325 s.
7. *Perminova I.V.* Analiz, klassifikacija i prognoz svojstv gumusovyh kislot: dis. ... d-ra him. nauk. – M.: Izd-vo MGU, 2000. – 359 s.
8. *Tihova V.D., Fadeeva V.P., Shakirov M.M.* Metrologicheskie aspekty analiza guminovyh kislot // Analitika i kontrol'. – 2004. – Т. 8. – № 4. – S. 361–369.
9. *Brady N.C., Weil R.R.* The Nature and Properties of Soils, 13 th ed.: Upper Saddle River, 2002. – 960 p.
10. *Sartakov M.P.* Termicheskaja destrukcija, jelementnyj sostav i spektry pogloshhenija guminovyh kislot torfov Hanty-Mansijskogo rajona // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2007. – № 2. – S. 89–93.
11. *Sartakov M.P., Tihova V.D.* Grafostaticeskij analiz i spektroskopija JaMR<sup>13</sup>S guminovyh kislot torfov Srednego Priob'ja // Vestnik KrasGAU. – 2009. – № 6. – S. 76–80.
12. *Tihova V.D., Sartakov M.P., Komissarov I.D.* Ispol'zovanie sovremennogo termicheskogo analiza dlja guminovyh kislot torfa // Guminovye veshhestva v biosfere: tr. IV Vseros. konf. – 2007. – S. 203–207.