

ВВЕДЕНИЕ

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной аналитической химии является анализ сложных органических матриц – продуктов жизнедеятельности и распада живых организмов. Важным представителем таких объектов являются гуминовые вещества (от латинского “humus” – земля, почва). Они составляют один из самых обширных резервуаров органического углерода, образуясь в результате распада отмерших организмов. Спецификой гуминовых веществ является стохастический характер, обусловленный особенностями их образования в результате естественного отбора устойчивых структур. Как следствие, к фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Тем самым для них понятие молекулы трансформируется в молекулярный ансамбль, каждый параметр которого описывается распределением. Поэтому к ним неприменим и традиционный способ численного описания строения органических соединений, характеризующий количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними.

Отсутствие методологических подходов к анализу органических объектов стохастического характера и численному описанию их строения привело к тому, что несмотря на двухсотлетнюю историю изучения, определение класса гуминовых веществ до сих пор базируется на способе извлечения из природных объектов (темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения, извлекаемые водными растворами щелочей из почв и каустобиолитов: торфа, угля и др.), а их общепринятая классификация – на процедуре фракционирования. Так, *гуминовые вещества* подразделяют на *гумин* (нерастворим во всем диапазоне pH), *гуминовые кислоты* (нерастворимы при $\text{pH} < 2$) и *фульвокислоты* (растворимы во всем диапазоне pH). Последние два класса объединяют под общим названием *гумусовые кислоты*.

Указанная ситуация определяет **актуальность** постановки систематических исследований по изучению строения гуминовых веществ, результаты которых могли бы служить основой для создания классификации по закономерностям их химического строения. Получение соответствующих данных возможно только на основании методологических подходов, которые бы учитывали специфику анализа объектов стохастического характера: отсутствие адекватных образцов сравнения и суммарный вклад погрешности метода, процедуры выделения и естественной изменчивости источника в

воспроизводимость результатов анализа. Кроме того, необходима адаптация методик к полидисперсности и гетерогенности объекта. Методологического обоснования требует и численное описание строения гуминовых веществ, необходимое для определения классификационных признаков и прогностического моделирования свойств. Особо актуальным является предсказание макролигандных свойств гумусовых кислот, благодаря которым они играют важнейшую роль в процессах самоочищения водных и почвенных экосистем, связывая как ионы тяжелых металлов, так и органические экотоксиканты. Умение предсказывать связывающие свойства гумусовых кислот будет способствовать их направленному использованию в качестве детоксицирующих агентов для рекультивации загрязненных сред.

Указанные подходы не могли сложиться в рамках предыдущего этапа развития анализа гуминовых веществ – в исследованиях “от вещества”, для которых метод служил средством достижения другой главной цели – получения новых сведений о веществе. Такая расстановка приоритетов была абсолютно оправданной в условиях весьма ограниченных знаний о природе объекта и способствовала их скорейшему накоплению усилиями целой плеяды блестящих ученых – М. Шнитцера (Канада), Д.С. Орлова (Россия), М. Вильсона (Австралия), Р. Малколма и П. МакКарти (США) и др. Однако постановка данных проблем весьма актуальна и полностью отвечает потребностям современного этапа развития анализа гуминовых веществ, который знаменуется сменой парадигмы “анализ от вещества” на “анализ от метода” (расширение сферы применения метода путем введения нового объекта). Это связано с существенно возросшим интересом к сложным многокомпонентным объектам со стороны химиков-аналитиков как следствие развития компьютерной техники, сделавшего доступным широкое применение статистических методов для интерпретации результатов анализа сложных систем.

Цель настоящей работы состояла в разработке общей методологии анализа гумусовых кислот и численного описания их строения, позволяющего определять классификационные признаки таких объектов и моделировать их свойства.

В работе были поставлены следующие основные задачи:

- создать представительную выборку препаратов гумусовых кислот с *широким* разнообразием состава и свойств, адекватную стохастическому характеру объекта;
- адаптировать существующие или разработать новые методики анализа для получения достоверных данных о составе гумусовых кислот при отсутствии адекватных образцов сравнения;

- определить элементный, структурно-групповой и молекулярно-массовый состав представительной выборки препаратов гумусовых кислот;
- разработать способы обработки данных для получения дескрипторов элементного, структурно-группового и молекулярно-массового состава гумусовых кислот;
- выявить дескрипторы состава, позволяющие классифицировать препараты гумусовых кислот по происхождению и фракционному составу;
- количественно охарактеризовать связывающие и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к различным классам экотоксикантов;
- разработать подходы к получению прогностических моделей “строение – свойство”, позволяющие использовать весь комплекс полученных дескрипторов состава.