

УДК 631.417

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

© *Е.Д. Дмитриева**, *М.М. Леонтьева*, *К.В. Сундюкова*

*Тулский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, 300012
(Россия), e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru*

Из торфов различного происхождения Тульской области: тростникового низинного торфа (ТНТ), черноольхового низинного торфа (ЧНТ), сфагнового верхового торфа (СВТ) и сфагнового переходного торфа (СПТ) методом водно-щелочной экстракции выделены гуминовые вещества. Выход гуминовых веществ тростникового низинного торфа максимален и составляет $11,1 \pm 0,2\%$; минимальный выход – из сфагнового переходного торфа $7,4 \pm 0,2\%$, что объясняется степенью трансформации исходного биоматериала и условиями залегания торфов. По содержанию гуминовых веществ анализируемые торфа располагаются в ряд: ТНТ > СВТ > ЧНТ > СПТ. Выходы гиматомелановых кислот торфов 23,3–25,3%. Методом гель-эксклюзионной хроматографии доказана полидисперсность гуминовых веществ и монодисперсность гиматомелановых кислот. Из гуминовых веществ торфов независимо от их происхождения получены четыре фракции, отличающиеся по своим молекулярным массам и относительному содержанию. Значения молекулярных масс фракций ГВ ЧНТ являются доминирующими и на 25% выше фракций ГВ ТНТ. Сфагновые торфы имеют сходный качественный состав и, как следствие, имеют близкие значения молекулярных масс выделенных гуминовых веществ, коррелирующие со степенью разложения торфа и с выходами гуминовых веществ. Гиматомелановые кислоты представляют собой одну фракцию: молекулярная масса ГМК ЧНТ – 42 кДа, что на 44% выше ГМК СПТ. Выявлена взаимосвязь между степенью гумификации и генезисом торфов. Показано, что количество гиматомелановых кислот в гуминовых веществах торфов может служить маркером стадий гумификации торфов.

Ключевые слова: гуминовые вещества, гиматомелановые кислоты, молекулярно-массовое распределение, гель-хроматография.

Работа выполнена в рамках гранта «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) № 0033645.

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) являются полифункциональными высокомолекулярными органическими соединениями, образующимися в процессе гумификации. По своей структуре гуминовые вещества – неоднородные природные полимеры переменного состава, которые возможно разделить на ряд фракций, находящихся на различных стадиях гумификации. Набор молекулярных фракций и их соотношение являются достаточно характерными для различных типов почв, что позволяет сделать определенные выводы об интенсивности и особенностях процесса гумификации [1–3].

Гиматомелановые кислоты (ГМК), фракция гуминовых веществ растворимая в этаноле, отличаются значительной биологической и химической активностью [4]. Гиматомелановые кислоты содержат до 50% алифатических фрагментов (карбокислых, карбонильных, метокислых групп) и, как следствие, являются основной реакционноспособной составляющей в составе макромолекул гуминовых веществ [5].

Одной из важнейших характеристик гуминовых веществ является молекулярно-массовый состав (ММС), который определяет их растворимость, способность к миграции в природных экосистемах, а также их биодоступность для микроорганизмов

Дмитриева Елена Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии,
e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Леонтьева Мария Михайловна – магистрант,
e-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Сундюкова Кристина Викторовна – ассистент кафедры химии, e-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

и растений. Известен ряд методов для определения молекулярно-массового состава гуминовых веществ: ультрацентрифугирование, электрофорез в полиакриламидном геле, скоростная седиментация и вискозиметрия [6, 7]. Общепринятым и доступным методом определения ММС является гель-проникающая хроматография, достоинство которого – возможность получить информацию о полной кривой молекулярно-массового распределения (ММР) гуминовых препаратов различного происхождения, в частности, доказательство гетерогенности гуминовых веществ по размерам их фракций. В качестве элюирующего агента в гель-хроматографии возможно использование 0,3% ДДС-Na в 0,05 Трис-НСl в буфере (рН 8,2), 0,03 М фосфатный буфер, раствор мочевины и др. [7, 8]. Так как сорбционные взаимодействия между гелем колонки и аналитом обусловлены водородным связыванием, то наиболее подходящим модификатором элюента для устранения специфической сорбции ГВ на геле является раствор мочевины, снимающий водородные и гидрофобные взаимодействия [7, 8], кроме того раствор мочевины уменьшает до минимума неэлектростатические связи гуминовых веществ с ионитами [9].

В связи с этим целью данной работы является определение молекулярно-массового состава гуминовых веществ торфов Тульской области и доказательство монодисперсности гиматомелановых кислот методом гель-проникающей хроматографией.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В работе использовали гуминовые вещества и гиматомелановые кислоты, выделенные из торфов различного происхождения Тульской области: тростникового низинного, черноольхового низинного, сфагнового верхового и сфагнового переходного [10].

Тростниковый низинный торф (ТНТ) состоит из остатков тростника (до 60–70%), остатков коры и древесины ивы (до 10%), эпидермиса осоки и хвоща (15–20%), а также из очень незначительных количеств листьев зеленых мхов. Образован в пойменном болоте у д. Большая Березовка Богородицкого района, глубина болота более 2 м. Болото обводнено, на поверхности произрастает пушистая береза. Степень разложения торфа 50%, цвет черный. Глубина отбора образцов торфов 0–30 см [11].

Черноольховый низинный торф состоит из остатков коры и древесины черной ольхи (около 60%) с участием тростника, хвоща и некоторых других трав (30%) и зеленых мхов (15%). Степень разложения 35–40%, цвет торфа черный. Образован торф в карстовом обводненном болоте и залегает на глубине более 2 м. Глубина отбора образцов торфов 0–30 см [12].

Сфагновый верховой торф состоит из остатков сфагновых мхов (сфагнум магелланский и узколистный – 65–80%), пушицы влагилищной (20–30%) и незначительных количеств остатков коры сосны, березы и ивы. Степень разложения 10–15%. Образован в карстовом болоте «Клюква» между деревнями «Кураково» и «Хутора» Белевского района. Глубина болота более 2 м. Болото окружено участками разновозрастного лиственного леса с примесью ели. Цвет торфа светло-коричневый. Глубина отбора образцов торфов 10–20 см [12].

Сфагновый переходный торф (СПТ) относится к переходным торфам моховой группы. В его составе от 70 до 100% остатков мхов, из которых более 30% сфагновых и не более 15% древесины. Данный торф образован на сплавине карстового болота толщиной 1,5 м у деревень Кочаки и Ясная Поляна Щекинского района. Славина плавает на поверхности карстового провала на глубине 7 м. Торф имеет низкую степень разложения 10–15%. Цвет сфагнового переходного торфа серовато-коричневый. Глубина отбора образцов торфов 0–30 см [13].

Выделение гуминовых веществ. Гуминовые вещества из торфов различного происхождения выделяли традиционным методом водно-щелочной экстракции. К навеске торфов различного происхождения приливали 0,1 н раствор NaOH в соотношении торф/щелочь – 1/6, смесь кипятили в течение 2 ч при постоянном перемешивании и оставляли на сутки. К раствору гуматов приливали 10%-ный раствор HCl до рН = 2. Выпавший осадок гуминовых веществ центрифугировали в течение 20 мин при 4000 об/мин, тщательно отмывали дистиллированной водой до рН = 7. Очистку гуминовых веществ осуществляли путем диализа в мембранных мешках с размером пор 12–14 кДа. Длительность диализа – 24 ч. Полученные гуминовые вещества сушили при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14, 15].

Выделение гиматомелановых кислот. Гиматомелановые кислоты выделяли из гуминовых веществ торфов горячей этанольной экстракцией. К навеске ГВ массой 1 г добавляли 200 мл этанола (96%) и кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Полученный экстракт фильтровали. Осадок представляет собой фракцию, нерастворимую в этаноле – послегуминовые вещества. Концентрированный этанольный

экстракт подвергали перегонке и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре для получения твердых гиматомелановых кислот [16].

Эксклюзионная хроматография. Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ определяли методом эксклюзионной гель-проникающей хроматографией на сефадексе G-75. Элюирующий агент – раствор 7 М мочевины. Гель сефадекса G-75 готовили путем растворения его навески (2 г) в 150 см³ водного раствора 7 М мочевины, интенсивно перемешивали на магнитной мешалке и оставляли на 48 ч. Набухший сефадекс вносили в колонку (1,5×75 см) и уравнивали раствором 7 М мочевины. Свободный объем колонки определяли по голубому декстрану, скорость элюирования – 0,5 см³/мин. Выход декстрана из колонки контролировали спектрофотометрически [7].

Растворы гуминовых веществ готовили путем растворения ГВ (1 мг) в 1 см³ 7 М растворе мочевины, растворы центрифугировали при 7000 об/мин в течение 30 мин и вносили в колонку. Элюат отбирали на выходе из колонки порциями по 1 см³ и контролировали фотометрически при трех длинах волн: 190, 220 и 240 нм [17, 18]. Выбранная длина волны для проведения дальнейшего эксперимента составила 220 нм. Молекулярно-массовый состав гуминовых веществ рассчитывали по формуле [19]:

$$\lg M = 5,624 - 0,752(V_3/V_0), \quad (1)$$

где V_3 – объем элюата, см³; V_0 – свободный объем, см³.

Результаты и обсуждение

Объекты исследования – торфы различного происхождения Тульской области. Данные объекты отличаются сложным химическим строением, определяющимся условиями генезиса, химическим составом растений-торфообразователей и степенью разложения торфа. Последнее является решающим фактором содержания в торфе бесструктурной массы, включающей гуминовые вещества и мелкие растительные ткани, утратившие клеточное строение. Наивысшей степенью разложения обладает черноольховый низинный (35–40%) и тростниковый низинный (50%) торф, так как в их состав входят в основном негидролизуемые компоненты (лигнин) и большая часть растительных остатков (до 70%), подвергшихся длительной гумификации (гумусовые кислоты). Группа сфагновых торфов (переходный и верховой) обладает меньшей степенью разложения (10–15%) за счет большего содержания водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, однако за счет содержания растительных тканей, потерявших клеточную структуру, также обогащены гуминовыми веществами.

Выходы гуминовых веществ и гиматомелановых кислот рассчитывали на общую массу навески, результаты представлены в таблице 1.

Максимальный выход гуминовых веществ тростникового низинного торфа – 11,1±0,2%. Выход ГВ черноольхового торфа, имеющего сходный генезис и относящегося к той же группе торфов, что и тростниковый, составляет 7,9±0,2%. Предположительно, это связано с зависимостью накопления гуминовых веществ от фактора времени: при однородном ботаническом составе торфа содержание гуминовых веществ в торфяных почвах увеличивается с увеличением степени разложения торфа.

Выход гуминовых веществ сфагнового верхового торфа составляет 9,4±0,2%, что на 2% больше выхода ГВ сфагнового переходного торфа (7,4±0,2). Это связано с тем, что переходный торф имеет средне- и слабокислую реакцию среды (рН 3,2–4,6) и обогащен питательными веществами и микроэлементами, что сопровождается активным разложением органических веществ. В составе верхового торфа преобладает сфагновый мох. Его отличительные особенности – сильноокислая реакция среды (рН 2,6–3,2), низкая степень разложения и невысокое содержание минеральных элементов, но большее количество органических компонентов за счет гуминовых веществ.

Таблица 1. Выходы гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного происхождения

Образец	Выход, %
Гуминовые вещества тростникового низинного торфа	11,1±0,2
Гуминовые вещества черноольхового низинного торфа	7,9±0,2
Гуминовые вещества сфагнового верхового торфа	9,4±0,2
Гуминовые вещества сфагнового переходного торфа	7,4±0,2
Гиматомелановые кислоты черноольхового торфа	23,3±0,3
Гиматомелановые кислоты сфагнового переходного торфа	25,3±0,3

На основании выходов гуминовых веществ можно расположить анализируемые торфа в следующий ряд по содержанию в них гуминовых веществ: ТНТ > СВТ > ЧНТ > СПТ.

Выходы гиматомелановых кислот торфов имеют близкие значения (23,3–25,3), что, предположительно, связано с одинаковой относительной степенью ароматичности ГМК обоих видов торфа, которая не изменяется в процессе гумификации.

Для выделенных гуминовых веществ и гиматомелановых кислот исследовали молекулярно-массовое распределение, кривые элюирования представлены на рисунках 1, 2.

Независимо от их происхождения гуминовых веществ торфов содержат в своем составе 4 фракции, различающиеся по молекулярной массе (рис. 1). В проведенном ранее эксперименте [20] по определению молекулярно-массового состава гуминовых веществ методом электрофореза в 15%-ном полиакриламидном геле получены 4 области на электрофореграмме, что соответствует 4 фракциям. Для всех образцов гуминовых веществ наблюдается один ярко выраженный максимум – фракция № I на кривых элюирования с большими значениями молекулярных масс. Величина пиков фракций №№ II–III гуминовых веществ на кривых элюирования свидетельствует о меньшем значении молекулярных масс, принадлежащих к более низкомолекулярной области.

Величина пиков, соответствующих фракциям № IV, незначительна, данные фракции низкомолекулярны и представлены остатками неотделившихся фульвокислот. Таким образом, фракционированные методом гель-хроматографии на 4 области гуминовые вещества торфов различного генезиса обладают полидисперсным составом.

Кривые элюирования ГМК имеют мономодальное распределение (рис. 2), что служит доказательством их монодисперсного состава. Значения молекулярных масс гуминовых веществ и гиматомелановых кислот рассчитаны по формуле 1.

Относительное содержание ГВ рассчитывали по площадям пиков с помощью системы Mathcad 15. Полученные значения представлены в таблице 2.

Значения молекулярных масс фракций ГВ ЧНТ являются доминирующими и на 25% выше, чем фракций ГВ ТНТ. В составе ГВ черноольхового низинного торфа, состоящего преимущественно из листовых пород, содержится большое количество лигнина [21–23], еще не окисленного до перехода в нерастворимый в щелочах остаток гуминовых веществ – гумин, поэтому они отличаются большим значением молекулярных масс. В торфе по мере его разложения содержание лигнина возрастает, содержание целлюлозы падает, что указывает на разрушение последней. При трансформации торфа количество растворимых в щелочах гуминовых веществ сначала возрастает из-за продолжающегося окисления лигнина, а затем уменьшается вследствие его полного окисления и перехода в гумин [23]. Трансформацию лигнина можно представить следующей схемой, представленной на рисунке 3.

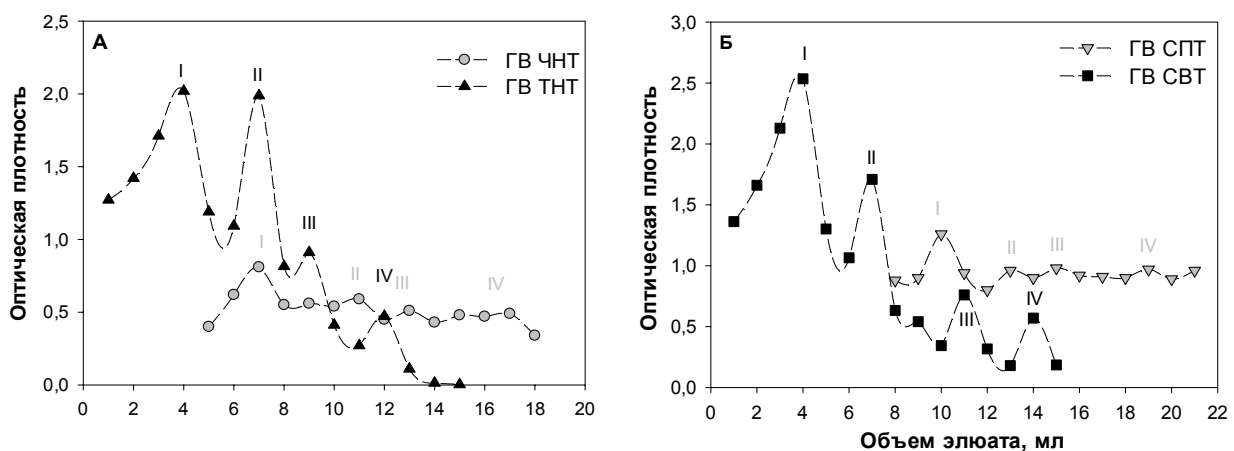


Рис. 1. Кривые элюирования гуминовых веществ: А – черноольхового низинного и тростникового торфов; Б – сфагнового переходного и сфагнового верхового торфов

Высокая степень разложения тростникового торфа приводит к полному окислению основной его составляющей – лигнина с последующим его переходом в гумин, поэтому фракции, входящие в состав гуминовых веществ тростникового торфа, имеют меньшее значение молекулярных масс по сравнению с ГВ ЧНТ.

Относительное содержание гуминовых веществ, формирующих фракцию № I ГВ ТНТ, составляет 44%, что на 8% больше, чем для ГВ ЧНТ (33%). Последующие значения относительного содержания ГВ во фракциях ГВ ТНТ постепенно уменьшаются и сводятся к минимальной величине, составляющей 8%, представляющей фракцию не отделившихся фульвокислот, которые отщепляются при более высоких объемах элюата и являются низкомолекулярными. Таким образом, процесс гумификации ГВ ТНТ можно считать максимально интенсивным. При этом относительное содержание ГВ фракций №№ II–IV ГВ ЧНТ незначительно снижается, что говорит о незаконченности процесса гумификации ГВ ЧНТ. Остатки лигнина, входящие в состав гуминовых веществ, формируют ароматический каркас ГВ, а остатки полисахаридов, продукты гидролиза целлюлозы, составляют периферийную часть ГВ. Таким образом, ГВ ЧНТ характеризуются высокой степенью ароматичности, в сравнении с ГВ ТНТ, и обладают развитой периферической структурой.

Сфагновые торфы имеют сходный качественный состав (содержание растительных компонентов), однако отличаются количественным содержанием мхов, древесных, травянистых и гипновых остатков, поэтому значения молекулярных масс выделенных гуминовых веществ коррелируют со степенью разложения торфа и с выходами гуминовых веществ.

Для гуминовых веществ сфагновых торфов значения молекулярных масс фракций № I максимально для ГВ СПТ и составляет 42 кДа, при относительном содержании 48%.

Значение молекулярной массы ГВ СПТ меньше на 45% и составляет 23 кДа с относительным содержанием 27%. При этом, последующие значения относительного содержания ГВ СВТ и их молекулярные массы уменьшаются на 8%, что свидетельствует об интенсивности процесса трансформации органических остатков, которые в значительном объеме присутствуют в составе СВТ. Значения молекулярных масс и относительное содержание фракций №№ II–IV ГВ СПТ прямо пропорциональны и подтверждаются структурой СПТ, богатого питательными веществами и микроэлементами, но характеризующегося незаконченным процессом превращения исходных органических компонентов в гуминовые вещества.

Таблица 2. Молекулярные массы и относительное содержание фракций гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного генезиса

Система	№ фракции	Молекулярные массы, кДа	Относительное содержание, %
ГВ ТНТ	I	42	44
	II	7	33
	III	2	15
	IV	0,4	8
ГВ ЧНТ	I	56	33
	II	18	31
	III	10	19
	IV	3	17
ГВ СВТ	I	42	48
	II	7	24
	III	0,7	10
	IV	0,1	8
ГВ СПТ	I	23	27
	II	10	22
	III	6	22
	IV	2	22
ГМК ЧНТ	I	42	23
ГМК СПТ	I	2	19

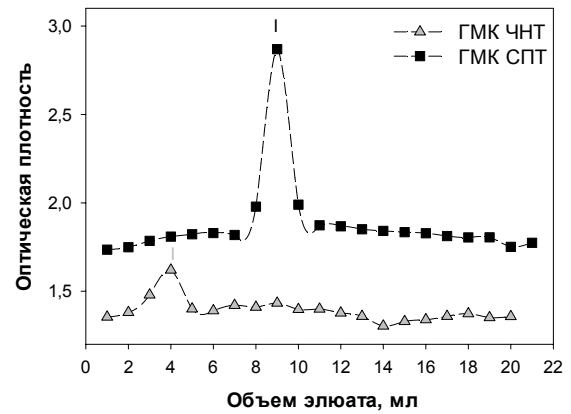


Рис. 2. Кривые элюирования ГМК



Рис. 3. Гумификация лигнина

Молекулярная масса ГМК ЧНТ составляет 42 кДа, что на 44% выше, чем у ГМК СПТ (2%). Это связано со степенью разложения исходного биоматериала и его ботаническим составом: ГМК ЧНТ образованы из ГВ более разложившегося торфа. Относительное содержание фракции ГМК ЧНТ – 23%, тогда как у ГМК СПТ – 19%. Гиматомелановые кислоты являются конечной стадией процесса трансформации органических остатков в гуминовые вещества. Несмотря на различные значения молекулярных масс, относительное содержание фракций ГМК не зависимо от торфа отличаются незначительно (на 4%), что говорит о завершении процесса гумификации. Поэтому ГМК можно использовать как маркер стадий трансформации исходного биоматериала в гуминовые вещества.

Выводы

Традиционным методом водно-щелочной экстракции с последующим осаждением в кислой среде выделены гуминовые вещества из торфов различного происхождения Тульской области. Гиматомелановые кислоты получены горячей этанольной экстракцией из гуминовых веществ. Предложен ряд торфов различного генезиса по содержанию в них гуминовых веществ: ТНТ>СВТ>ЧНТ>СПТ.

Гуминовые вещества торфов можно эффективно фракционировать методом гель проникающей хроматографии. Доказано, что гуминовые вещества имеют полимодальное распределение и состоят из четырех фракций. Гиматомелановые кислоты монодисперсны, состоят из одной фракции, значение которой коррелирует с молекулярной массой фракций №1 гуминовых веществ соответствующих торфов. Разделение гуминовых веществ и гиматомелановых кислот методом гель-хроматографии позволяет получать фракции макромолекул с определенным значением молекулярных масс и относительным содержанием. Использование 7 М раствора мочевины при фракционировании приводит к разрыву водородных связей и разрушает макромолекулярные ассоциаты. Сходство в химической природе макромолекул гуминовых веществ и гиматомелановых кислот говорит о том, что по мере протекания процесса гумификации состав основных компонентов (полисахариды, полипептиды и лигнин) в целом сохраняется.

Список литературы

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. ... докт. хим. наук. М., 2000. 359 с.
2. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974. 177 с.
3. Sarkar B., Xi Y., Megharaj M., Krishnamurti G.S., Bowman M., Rose H., Naidu R. Bioreactive organoclay: a new technology for environmental remediation // Critical reviews in environmental science and technology. 2012. Vol. 42. N5. Pp. 435–488.
4. Патент № 2122414 (РФ). Способ получения препарата на основе гиматомелановых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных грязей для физиотерапии / Ф.Н. Гильмиярова, А.И. Агапов, Н.П. Авакумова / 27.11.1998.
5. Дмитриева Е.Д., Глебов Н.Н., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина) // Вестник ТГУ. Химия. 2017. №7. С. 8–23.
6. Заварзина А.Г., Ванифатова Н.Г., Степанов А.А. Фракционирование гуминовых кислот по относительной гидрофобности, размеру и заряду методом высаливания // Почвоведение. 2008. Т. 12. С. 1466–1474.
7. Ришар К., Гийо Ж., Агуер, Ж. П., тер Халле А., Трубецкая О.Е., Трубецкой О.А. Роль фракционирования при изучении фотохимических свойств гумусовых веществ // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №1. С. 107–113.
8. Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer Netherlands, 2005. Pp. 3–36.

9. Burba P., Jakubowski B., Kuckuk R., Küllmer K., Neumann K.G. Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron (III)-loaded ion exchangers // Fresenius' journal of analytical chemistry. 2000. Vol. 368. N7. Pp. 689–696.
10. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2013. №3. С. 253–264.
11. Дмитриева Е.Д. Химический состав и биологическая активность сапропеля Белгородской области: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2003. 233 с.
12. Волкова Е.М. Пойменные болота северо-востока Среднерусской возвышенности // Ботанический журнал. 2011. Т. 96. №4. С. 503–514.
13. Волкова Е.М. Редкие болота северо-востока Среднерусской возвышенности: растительность и генезис // Ботанический журнал. 2011. Т. 96. №12. С. 1575–1590.
14. Волкова Е.М., Горелова С.В., Чекова Д.А. Динамика экологических условий и накопление химических элементов в генезисе водораздельных болот Центральной России // Известия Саратовского университета. Серия Химия, Биология, Экология. 2016. Вып. 4. С. 450–462.
15. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Переломов Л.В., Сюдюкова К.В., Леонтьева М.М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Pb(II) // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2015. №4. С. 205–219.
16. Дмитриева Е.Д., Платонов В.В., Проскураков В.А., Швыкин А.Ю. Химический состав гуминовых кислот сапропеля Белгородской области (р. Тихая Сосна, Красногвардейский район). Деп. В ВИНИТИ 03.07.2003. №1260. 2003. 38 с.
17. Кудеярова А.Ю. Об информативности электронных спектров гумусовых веществ // Почвоведение. 2001. №11. С. 1323–1331.
18. Перминова И.В., Калмыков С.Н., Карпюк Е.А. Получение алкоксисилильного производного гуминовых веществ для сорбции NP (V) и PU (V) // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2013. №1. С. 148–158.
19. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв: учебник. М., 2005. 558 с.
20. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сюдюкова К.В., Акатова Е.В. Фракционирование гуминовых веществ, выделенных из торфов различного происхождения электрофоретическим методом // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2015. №3. С. 243–248.
21. Thakur V.K., Thakur M.K., Raghavan P., Kessler M.R. Progress in green polymer composites from lignin for multi-functional applications: a review // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2014. Vol. 2. N5. Pp. 1072–1092.
22. Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Hydrothermal conversion of lignin: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 27. Pp. 546–558.
23. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions // Green Chemistry. 2015. Vol. 17. N11. Pp. 4888–4907.

Поступило в редакцию 10 апреля 2017 г.

После переработки 16 мая 2017 г.

*Dmitrieva E.D.**, *Leontyeva M.M.*, *Siundiukova K.V.* MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF HUMIC SUBSTANCES AND HYMATOMELANIC ACIDS FROM DIFFERENT ORIGIN PEATS OF THE TULA REGION

Tula State University, pr. Lenina, 92, Tula, 300012 (Russia), e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Humic substances were isolated from different origin peats of the Tula region: reed fen peat (RFP), sphagnum high-moor peat (SHP), black alder fen peat (BFP), sphagnum transition peat (STP) by water-alkaline extraction. The yield of humic substances from reed fen peat is maximal and comes in at 11,1±0,2%; The minimum yield is from sphagnum transition peat 7,4±0,2%, which is explained by the degree of transformation of the initial biomaterial and the conditions of occurrence of peats. Analyzed peats are in a row according to the content of humic substances: RFP>SHP>BFP>STP. The yields of hymatomelanic acids come in at 23,3–25,3%. Polydispersity of humic substances and monodispersity of hymatomelanic acids have been proved by gel-penetrating chromatography. Four fractions differing in their molecular masses and relative content were obtained from humic substances of peats regardless of their origin. Values of the molecular masses of the fractions of HS of BFP are dominant and 25% higher than of the fractions of HS of RFP. Sphagnum peats have a similar qualitative composition and, as a consequence, have similar molecular masses of isolated humic substances correlating with the degree of peat decomposition and with the yields of humic substances. Hymatomelanic acids are one fraction: the molecular weight of GMAs of BFP is 42 kDa, which is 44% higher than of GMAs STP. The correlation between the degree of humification and peat's genesis was revealed. It was shown that the amount of hymatomelanic acids in humic substances of peats can be marker of phases of humification of peats.

Keywords: humic substances, hymatomelanic acids, molecular mass distribution, gel-penetrating chromatography.

References

1. Perminova I.V. *Analiz, klassifikatsiia i prognoz svoistv guminovykh kislot: dis. ... doktora khim. nauk.* [Analysis, classification and prognosis of the properties of humic acids: dis. ... Doctor of Chemical Sciences]. Moscow, 2000, 359 p. (in Russ.).
2. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv.* [Humic acids of soils]. Moscow, 1974, 177 p. (in Russ.).
3. Sarkar B., Xi Y., Megharaj M., Krishnamurti G.S., Bowman M., Rose H., Naidu R. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2012, vol. 42, no. 5, pp. 435–488.
4. Patent 2122414 (RU). 27.11.1998. (in Russ.).
5. Dmitrieva E.D., Glebov N.N., Leont'eva M.M., Siundiukova K.V. *Vestnik TGU. Khimiia*, 2017, no. 7, pp. 8–23. (in Russ.).
6. Zavarzina A.G., Vanifatova N.G., Stepanov A.A. *Pochvovedenie*, 2008, vol. 12, pp. 1466–1474. (in Russ.).
7. Rishar K., Gii Zh., Aguer, Zh. P., ter Khalle A., Trubetskaia O.E., Trubetskoi O.A. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2008, vol. 52, no. 1, pp. 107–113. (in Russ.).
8. Perminova I.V., Hatfield K. *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*, Springer Netherlands, 2005, pp. 3–36.
9. Burba P., Jakubowski B., Kuckuk R., Küllmer K., Heumann K.G. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 2000, vol. 368, no. 7, pp. 689–696.
10. Boikova O.I., Volkova E.M. *Izvestiia TulGU. Estestvennye nauki*, 2013, no. 3, pp. 253–264. (in Russ.).
11. Dmitrieva E.D. *Khimicheskii sostav i biologicheskaiia aktivnost' sapropelia Belgorodskoi oblasti: dis. ... kand. khim. nauk.* [Chemical composition and biological activity of the sapropel of the Belgorod region: dis. ... cand. chem. sciences]. St. Petersburg, 2003, 233 p. (in Russ.).
12. Volkova E.M. *Botanicheskii zhurnal*, 2011, vol. 96, no. 4, pp. 503–514. (in Russ.).
13. Volkova E.M. *Botanicheskii zhurnal*, 2011, vol. 96, no. 12, pp. 1575–1590. (in Russ.).
14. Volkova E.M., Gorelova S.V., Chekova D.A. *Izvestiia Saratovskogo universiteta. Seriia Khimiia, Biologiia, Ekologiia*, 2016, no. 4, pp. 450–462. (in Russ.).
15. Dmitrieva E.D., Goriacheva A.A., Perelomov L.V., Siundiukova K.V., Leont'eva M.M. *Izvestiia TulGU. Estestvennye nauki*, 2015, no. 4, pp. 205–219. (in Russ.).
16. Dmitrieva E.D., Platonov V.V., Proskuriakov V.A., Shvykin A.Iu. *Khimicheskii sostav guminovykh kislot sapropelia Belgorodskoi oblasti (r. Tikhaya Sosna, Krasnogvardeiskii rayon).* [Chemical composition of humic acids of the sapropel of the Belgorod region (Tikhaya Sosna river, Krasnogvardeysky rayon)]. Dep. V VINITI 03.07.2003, no. 1260, 2003, 38 p. (in Russ.).
17. Kudeiarova A.Iu. *Pochvovedenie*, 2001, no. 11, pp. 1323–1331. (in Russ.).
18. Perminova I.V., Kalmykov S.N., Karpiuk E.A. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriia: Materialovedenie i novye materialy*, 2013, no. 1, pp. 148–158. (in Russ.).
19. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. *Khimiia pochv: uchebnik.* [Soil chemistry: a textbook]. Moscow, 2005, 558 p. (in Russ.).
20. Dmitrieva E.D., Goriacheva A.A., Siundiukova K.V., Akatova E.V. *Izvestiia TulGU. Estestvennye nauki*, 2015, no. 3, pp. 243–248. (in Russ.).
21. Thakur V.K., Thakur M.K., Raghavan P., Kessler M.R. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, vol. 2, no. 5, pp. 1072–1092.
22. Kang S., Li X., Fan J., Chang J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 27, pp. 546–558.
23. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 11, pp. 4888–4907.

Received April 10, 2017

Revised May 16, 2017

* Corresponding author.