

УДК 631.417.2

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ САПРОПЕЛЕЙ ОЗЕР СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ

© *М.П. Сартаков^{1*}, Е.М. Осницкий¹, Н.В. Шпынова¹, И.Д. Комиссаров²*

¹ Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: mpsmps@bk.ru

² Государственный аграрный университет Северного Зауралья, ул. Республики, 7, Тюмень, 625003 (Россия)

В работе представлены результаты исследования парамагнитной активности гуминовых и гиматомелановых кислот, извлеченных из сапропелей десяти малых озер правого берега реки Оби и десяти малых озер левого берега реки Оби (Западная Сибирь). Количественные исследования проведены двумя методами: методом ABS spins и методом с использованием двойного резонатора относительно ТЕМПО. Представлено сравнение двух методов. Рассчитаны значения концентрации парамагнитных центров на грамм гуминовых и гиматомелановых кислот, а также молекулярные массы условных парамагнитных молекул гуминовых и гиматомелановых кислот. На основании полученных результатов сделан вывод о большей парамагнитной активности гуминовых кислот относительно гиматомелановых кислот. Установлены различия парамагнитной активности гуминовых кислот и гиматомелановых кислот. Наибольшими различиями в парамагнитной активности между гуминовыми и соответствующими гиматомелановыми кислотами обладают три образца с озер правого берега реки Оби и один образец с озера левого берега реки Оби. Концентрация парамагнитных центров в гуминовых кислотах этих образцов выше в шесть раз, чем в соответствующих гимато-мелановых кислотах. Вклад сопряженной ароматической составляющей в построение макромолекул этих гуминовых кислот наибольший.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, сапропель, электронный парамагнитный резонанс, средняя тайга, Западная Сибирь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда Фундаментальных исследований и Правительства Ханты-Мансийского автономного округа (договор № 18-44-860010\20)

Введение

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пользуется большим успехом в почвенных исследованиях. В качестве достоинства этого метода можно выделить возможность обнаруживать несвязанные электроны даже при низкой концентрации в любом веществе без изменения его состава и структуры [1–3]. Свободные электроны в любой системе (химической или биологической) обладают большим запасом энергии и высокой активностью. В гуминовых веществах электроны связаны с большей частью молекулы, из-за чего перемещаются по сильно делокализованным молекулярным орбиталям и обуславливают активность атомных группировок, входящих в состав молекулы [4].

Сартаков Михаил Петрович – доктор биологических наук, доцент, профессор института нефти и газа, e-mail: mpsmps@bk.ru

Осницкий Евгений Михайлович – кандидат биологических наук, инженер лаборатории химии нефти института нефти и газа, e-mail: evg.osn@gmail.com

Шпынова Наталья Валерьевна – соискатель, e-mail: shpynova@mail.com

Комиссаров Игорь Дисанович – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, e-mail: mpsmps@bk.ru

Электронный парамагнетизм является фундаментальным свойством всех гуминовых веществ [4–8]. Их парамагнитные свойства связаны со своеобразным перераспределением электронной плотности в молекулярных p-орбиталях. Парамагнитные свойства гуминовых веществ определяются окислительно-восстановительными процессами, протекающими в почвах [9]. Усиление парамаг-

* Автор, с которым следует вести переписку.

нитных свойств характерно с возрастанием конденсированности структуры макромолекул. Парамагнитные свойства ГВ зависят от зональных биоклиматических факторов, уровня техногенного и сельскохозяйственного воздействия [2, 4, 7, 9–13]. Повышенное содержание свободных радикалов связано со степенью гумификации органического вещества и гидроморфизмом [14, 15]. Для гуминовых кислот (ГК) и гиматомелановых кислот (ГМК) выделяется тенденция роста парамагнитной активности в ряду: сапрпель, торф, почва, уголь [5].

Экспериментальная часть

Сапрпель был отобран из поверхностных слоев (0–20 см) донных отложений 20 малых озер. 10 озер располагаются на левом берегу реки Оби, другие 10 озер – на правом берегу реки Оби (рис. 1).

Озера Среднего Приобья расположены на II надпойменной террасе. Площадь зеркала озер левого берега колеблется от 2.2 до 154.7 га, глубина достигает 4.8 м. Озера правого берега Оби имеют площадь зеркала озер от 3.9 до 120.3 га, глубина – 6.1 м. Питание большинства озер осуществляется за счет весенних паводков и атмосферных осадков. Озера расположены среди кедровых, сосновых, березовых лесов и обширных болот. Тип зарастания водоемов смешанный – сочетание славин и обширных зарослей. Дно озер покрыто ковром макрофитов.

Донные отложения можно разделить на группы по содержанию в них органического вещества [16]. Согласно этой классификации, донные отложения озер правого берега Оби С-1, Лилии являются алевролитовыми песками, озера Школьное – слабосапрпелевыми алевролитовыми илами, озер С-189, Вач Лор – сапрпелево-глинистыми илами, озер С-294, С-89, С-3, С-6, С-5 – сапрпелями. Донные отложения озер левого берега Оби Л-7, Байбалак 2 являются алевролитовыми песками, озер Л-6, Дорожное, Байбалак 1, Лесное – слабосапрпелевыми алевролитовыми илами, озер Л-4, Л-1 – глинистыми сапрпелевыми илами, озера Л-8 – сапрпелево-глинистыми илами, озера Л-9 – сапрпелями [17].

Сапрпель высушивался при температуре 40 °С. Было проведено удаление липидов бензолом и декальцинирование серной кислотой. ГК извлекались раствором 0.1 М гидроксида натрия в течение 12 ч. Осаждение ГК проводилось раствором 0.25 М серной кислоты. ГМК извлекались этанолом из ГК в течение 12 ч [18].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов ГК проводилась в Новосибирском институте органической химии СО РАН (аналитик Л.А. Шундрин). Радиоспектрометр Bruker ELEXSYS E-540 (X-диапазон), с высокодобротным цилиндрическим резонатором. Исследования проводились двумя методами: Absolute spins (ABS Spins) и с использованием двойного резонатора относительно ТЕМПО (2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl). Метод ABS Spins разработан фирмой «Bruker» и основывается на измерениях добротности резонатора при мощности СВЧ-поля 33 dB с применением внешнего эталона. Расчеты осуществлялись в предположении дублетного состояния электронной оболочки ($S=1/2$). Точность определения содержания спинов 15%. По данному методу для каждого образца записано два спектра ЭПР в развертке 100 и 4000 G.

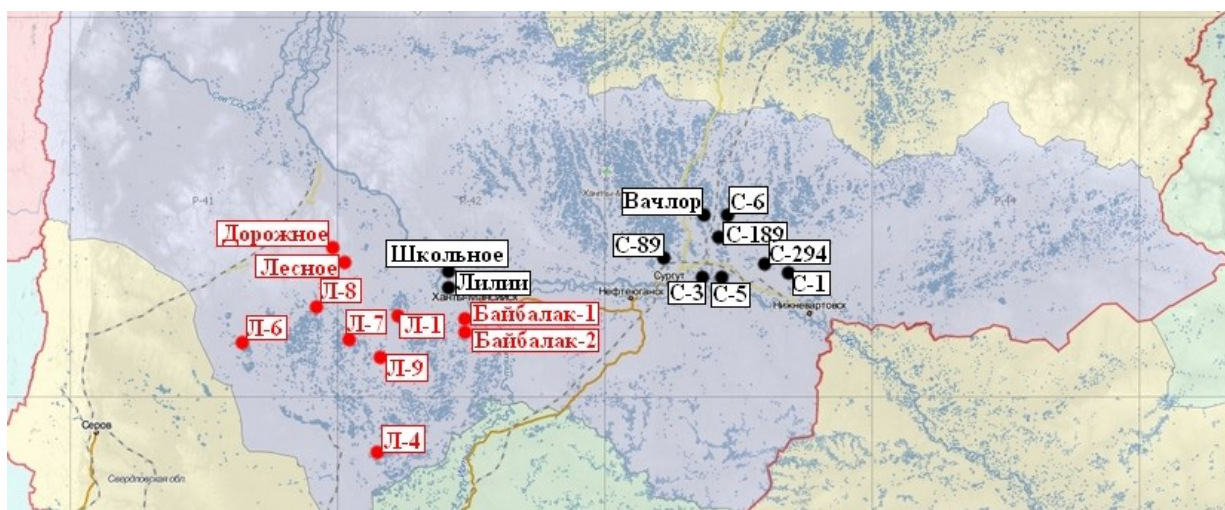


Рис. 1. Малые озера левого и правого берега реки Оби

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлены ЭПР спектры ГК и ГМК образца с озера Вач Лор, полученные методами ABS Spins и с использованием двойного резонатора.

На все спектрах присутствует синглет в области значений H магнитного поля 3510–3515 Гс. На некоторых спектрах широкой развертки поля видны примесные широкие сигналы парамагнитной неорганики. Это характерно в основном для спектров ГМК. ГК имеют более интенсивный сигнал, чем ГМК, что соответствует природе данных веществ, но интегральная наблюдаемая интенсивность сигнала образца соответствует его навеске, по этой причине нет прямого соответствия между интегральной интенсивностью сигнала на рисунках и полученными результатами ЭПР спектроскопии.

Из удельного числа спинов были рассчитаны количество парамагнитных центров (N_s) и концентрация парамагнитных центров в 1 мг (N_s/mg) по результатам обоих методов. Результаты представлены в таблицах 1 и 2. Метод ABS Spins систематически занижает значения по сравнению с результатами, полученными на двойном резонаторе. Ошибка при накоплении статистики измерений составляет от 9 до 19%. Максимальная ошибка – в образцах с малыми содержанием спинов. Корреляция результатов, полученных разными методами, наблюдается отчетливо.

Для образцов ГК сапропелей озер правого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров убывает в ряду: Школьное, Лилии, С-89, С-1, С-294, ВачЛор, С-6, С-5, С-3, С-189. Концентрация парамагнитных центров ГК образца С-189 наименьшая и близка к значениям для наиболее парамагнитных образцов ГМК. Для образцов ГМК сапропелей озер правого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров не соответствует ГК и убывает в ряду: Школьное, С-1, Лилии, ВачЛор, С-189, С-6, С-3, С-89 и С-294, С-5.

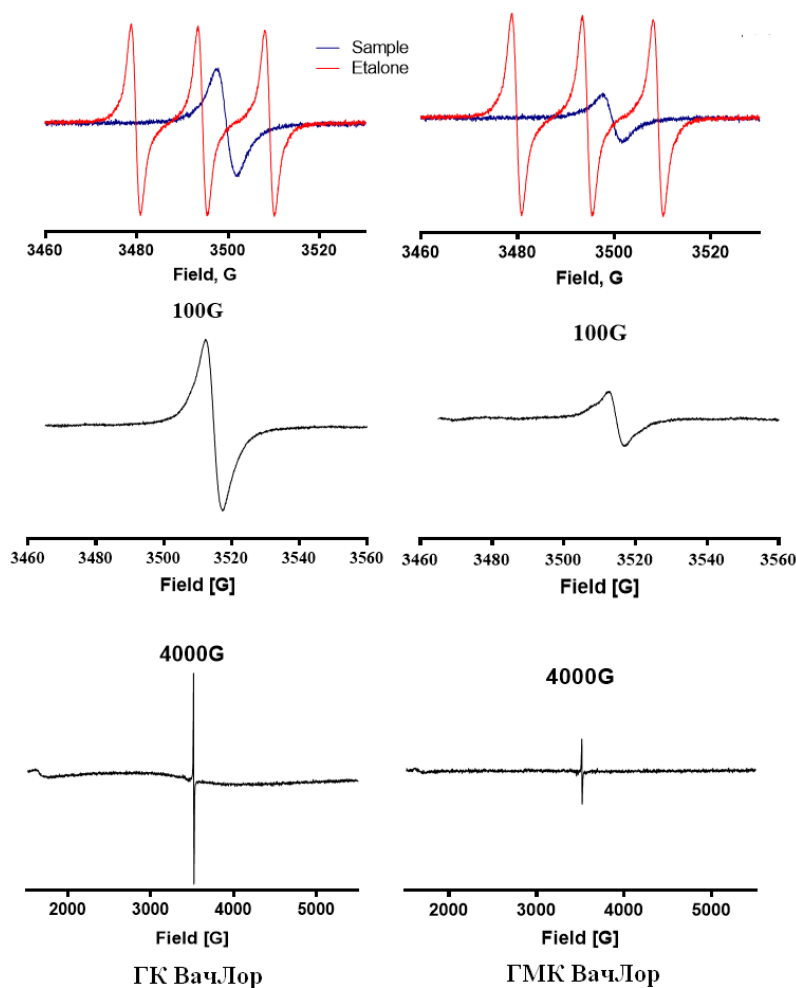


Рис. 2. ЭПР спектры ГК и ГМК образца ВачЛор (1 – метод с использованием двойного резонатора относительно ТЕМПО, 2 – метод ABS Spins, 3 – метод ABS spins широкая развертка)

Таблица 1. Результаты количественной ЭПР спектроскопии образцов озер правого берега реки Оби

Образец	Концентрации и число спинов на образец по ABS Spins			Концентрации и число спинов на образец DR (ТЭМПО)			
	Шифр	Ns	Ns/mg, спин·мг ⁻¹	DI (образец)	DI (эталон)	Ns	Ns/mg, спин·мг ⁻¹
ГК	Школьное	1.47E+15	8.81E+13	22.302	40.305	5.10E+15	3.10E+14
	Лилии	1.02E+15	4.82E+13	21.944	40.031	5.10E+15	2.40E+14
	С-89	1.80E+15	6.76E+13	24.989	32.251	5.10E+15	1.90E+14
	С-1	2.73E+15	8.25E+13	25.827	28.777	6.00E+15	1.80E+14
	С-294	2.47E+15	6.48E+13	29.837	30.391	6.50E+15	1.70E+14
	ВачЛор	2.41E+15	7.96E+13	21.951	31.631	4.60E+15	1.50E+14
	С-6	2.55E+15	6.17E+13	28.428	31.718	6.00E+15	1.40E+14
	С-5	1.44E+15	4.63E+13	20.790	31.248	4.40E+15	1.40E+14
	С-3	4.15E+15	8.41E+13	30.067	30.322	6.60E+15	1.30E+14
С-189	1.59E+15	5.90E+13	9.556	28.690	2.20E+15	8.20E+13	
ГМК	Школьное	1.48E+14	2.17E+13	3.681	37.792	9.10E+14	8.00E+13
	Лилии	3.59E+14	2.11E+13	4.593	40.868	1.00E+15	6.10E+13
	С-89	2.59E+14	8.62E+12	4.360	32.337	9.00E+14	3.00E+13
	С-1	6.86E+14	2.19E+13	10.080	32.792	2.00E+15	6.50E+13
	С-294	4.02E+14	8.94E+12	6.696	32.496	1.40E+15	3.00E+13
	ВачЛор	6.39E+14	1.92E+13	8.575	32.266	1.80E+15	5.30E+13
	С-6	3.65E+14	1.27E+13	6.105	32.554	1.20E+15	4.30E+13
	С-5	5.93E+14	9.63E+12	5.795	30.430	1.30E+15	2.10E+13
	С-3	5.10E+14	1.45E+13	6.225	30.190	1.40E+15	3.90E+13
С-189	2.77E+14	1.96E+13	3.446	33.537	6.80E+14	4.80E+13	

Таблица 2. Результаты количественной ЭПР спектроскопии образцов озер левого берега реки Оби

Образец	Концентрации и число спинов на образец по ABS Spins			Концентрации и число спинов на образец DR (отн, ТЭМПО)			
	Шифр	Ns	Ns/mg, спин·мг ⁻¹	DI (образец)	DI (эталон)	Ns	Ns/mg, спин·мг ⁻¹
ГК	Лесное	3.78E+15	1.06E+14	51.093	36.014	1.30E+16	3.70E+14
	Л-1	2.19E+15	6.60E+13	51.985	38.955	1.20E+16	3.70E+14
	Л-9	2.26E+15	7.21E+13	36.769	38.617	8.90E+15	2.80E+14
	Дорожное	1.95E+15	6.54E+13	31.479	39.300	7.40E+15	2.50E+14
	Л-6	3.52E+15	6.24E+13	50.756	38.601	1.20E+16	2.20E+14
	Л-7	2.03E+15	7.39E+13	19.505	38.823	4.70E+15	1.70E+14
	Байбалак 2	1.51E+15	4.96E+13	20.497	39.870	4.80E+15	1.60E+14
	Л-4	1.84E+15	4.25E+13	26.982	36.355	6.90E+15	1.60E+14
	Л-8	8.90E+14	2.74E+13	22.207	39.481	5.20E+15	1.60E+14
Байбалак 1	1.48E+15	3.52E+13	18.141	38.172	4.40E+15	1.10E+14	
ГМК	Лесное	6.67E+14	3.46E+13	15.219	40.952	3.50E+15	1.50E+14
	Л-1	1.84E+14	1.49E+13	3.542	39.423	8.40E+14	6.20E+13
	Л-9	2.17E+14	1.68E+13	6.833	41.428	1.50E+15	1.10E+14
	Дорожное	4.33E+14	2.43E+13	4.007	41.511	9.00E+14	5.60E+13
	Л-6	3.33E+14	2.80E+13	2.796	41.422	6.30E+14	6.50E+13
	Л-7	3.07E+14	2.47E+13	1.182	41.941	2.60E+14	4.30E+13
	Байбалак 2	1.07E+14	1.55E+13	4.908	37.782	1.20E+15	9.40E+13
	Л-4	2.12E+14	7.81E+12	3.359	39.557	7.90E+14	4.00E+13
	Л-8	3.16E+14	1.32E+13	8.513	40.590	1.90E+15	9.50E+13
Байбалак 1	2.56E+14	1.06E+13	5.535	40.509	1.30E+15	4.00E+13	

Для образцов ГК сапропелей озер левого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров убывает в ряду: Лесное, Л-1, Л-9, Дорожное, Л-6, Л-7, Байбалак 2, Л-4, Л-8, Байбалак 1. Полученные значения соответствуют образцам ГК сапропелей озер правого берега реки Оби. Для образцов ГМК сапропелей озер левого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров не соответствует ГК и убывает в ряду: Лесное, Л-9, Л-8, Байбалак 2, Л-6, Л-1, Дорожное, Л-7, Л-4 и Байбалак 1.

ГК обладают большей парамагнитной активностью, чем ГМК, извлеченные из того же образца. Заключается это в большем содержании парамагнитных центров в молекулах ГК. В связи с тем, что метод

ABS Spins систематически занижает полученные результаты, дальнейшая характеристика образцов была проведена с опорой на метод с использованием двойного резонатора относительно ТЕМПО.

Было принято допущение, что одна условная парамагнитная молекула обладает одним парамагнитным центром. Данное допущение делает возможным расчет молекулярной массы условной парамагнитной молекулы (табл. 3).

Расчет производился по формуле

$$M = \frac{N_A}{\frac{N_s}{g}}$$

где M – молекулярная масса условной парамагнитной молекулы, г/моль; N_A – постоянная Авогадро 6.02×10^{23} , моль⁻¹, N_s/g – удельная концентрация парамагнитных центров, спин·г⁻¹.

Данные молекулярные массы не являются молекулярными массами ГК и ГМК. Это альтернативное представление удельной концентрации парамагнитных центров. Чем меньше значение молекулярных масс условных парамагнитных молекул, тем выше парамагнитная активность образцов.

Для сравнения парамагнитной активности ГК и ГМК одного образца удобно воспользоваться отношением молекулярных масс условных парамагнитных молекул ГМК к ГК. Чем выше полученные отношения, тем больше различий в макромолекулах ГК и ГМК в плане парамагнитной активности (рис. 5).

Таблица 3. Молекулярная масса условных парамагнитных молекул ГК и ГМК сапропелей озер левого и правого берега

	Шифр	Ns/g, спин·г ⁻¹	M, г/моль	Шифр	Ns/g, спин·г ⁻¹	M, г/моль
Озера правого берега Оби	Школьное	3.10E+17	1.94E+06	Школьное	8.00E+16	7.53E+06
	Лилии	2.40E+17	2.51E+06	Лилии	6.10E+16	9.87E+06
	С-89	1.90E+17	3.17E+06	С-89	3.00E+16	2.01E+07
	С-1	1.80E+17	3.34E+06	С-1	6.50E+16	9.26E+06
	С-294	1.70E+17	3.54E+06	С-294	3.00E+16	2.01E+07
	ВачЛор	1.50E+17	4.01E+06	ВачЛор	5.30E+16	1.14E+07
	С-6	1.40E+17	4.30E+06	С-6	4.30E+16	1.40E+07
	С-5	1.40E+17	4.30E+06	С-5	2.10E+16	2.87E+07
	С-3	1.30E+17	4.63E+06	С-3	3.90E+16	1.54E+07
	С-189	8.20E+16	7.34E+06	С-189	4.80E+16	1.25E+07
Озера левого берега Оби	Лесное	3.70E+17	1.63E+06	Лесное	1.50E+17	4.01E+06
	Л-1	3.70E+17	1.63E+06	Л-1	6.20E+16	9.71E+06
	Л-9	2.80E+17	2.15E+06	Л-9	1.10E+17	5.47E+06
	Дорожное	2.50E+17	2.41E+06	Дорожное	5.60E+16	1.08E+07
	Л-6	2.20E+17	2.74E+06	Л-6	6.50E+16	9.26E+06
	Л-7	1.70E+17	3.54E+06	Л-7	4.30E+16	1.40E+07
	Байбалак 2	1.60E+17	3.76E+06	Байбалак 2	9.40E+16	6.40E+06
	Л-4	1.60E+17	3.76E+06	Л-4	4.00E+16	1.51E+07
	Л-8	1.60E+17	3.76E+06	Л-8	9.50E+16	6.34E+06
	Байбалак 1	1.10E+17	5.47E+06	Байбалак 1	4.00E+16	1.51E+07

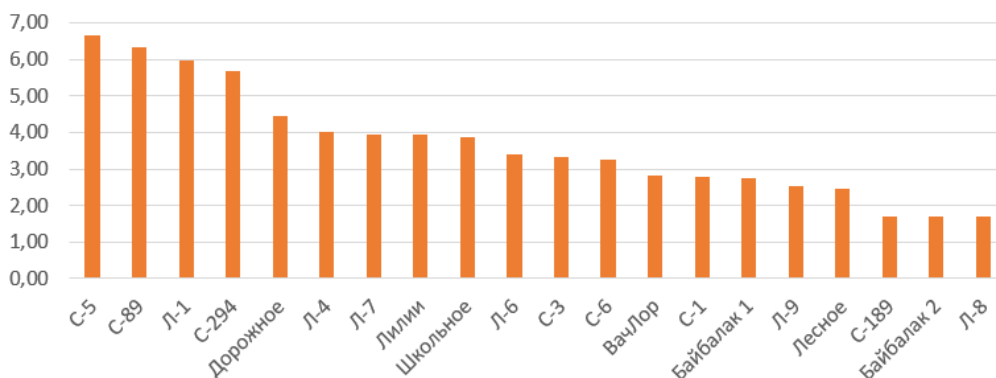


Рис. 5. Отношение «молекулярных масс» ГМК и ГК сапропелей озер левого и правого берега

Выводы

1. Для образцов ГК сапропелей озер правого берега реки Обь концентрация парамагнитных центров убывает в ряду: Школьное, Лилии, С-89, С-1, С-294, ВачЛор, С-6, С-5, С-3, С-189. Концентрация парамагнитных центров ГК образца С-189 наименьшая и близка к значениям для наиболее парамагнитных образцов ГМК. Для образцов ГМК сапропелей озер правого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров не соответствует ГК и убывает в ряду: Школьное, С-1, Лилии, ВачЛор, С-189, С-6, С-3, С-89 и С-294, С-5.

2. Для образцов ГК сапропелей озер левого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров убывает в ряду: Лесное, Л-1, Л-9, Дорожное, Л-6, Л-7, Байбалак 2, Л-4, Л-8, Байбалак 1. Полученные значения соответствуют образцам ГК сапропелей озер правого берега реки Оби. Для образцов ГМК сапропелей озер левого берега реки Оби концентрация парамагнитных центров не соответствует ГК и убывает в ряду: Лесное, Л-9, Л-8, Байбалак 2, Л-6, Л-1, Дорожное, Л-7, Л-4 и Байбалак 1.

3. Наибольшими различиями в устройстве макромолекул ГК и ГМК обладают образцы сапропеля С-5, С-89, Л-1, С-294 (при грубом округлении молекулярные массы условных парамагнитных молекул ГМК в шесть раз больше). Вклад сопряженной ароматической составляющей в построение макромолекул этих ГК наибольший. ГМК этих образцов наоборот имеют минимальный вклад сопряженной ароматической составляющей, что согласуется с представлениями о ГМК, как о макромолекулах, обладающих более развитой алифатической составляющей. Наименьшими различиями в устройстве макромолекул ГК и ГМК обладает группа образцов с близкими отношениями молекулярных масс условных парамагнитных молекул: С-189, Байбалак 2 и Л-8.

Список литературы

1. Чуков С.Н., Гуров А.Ф. Парамагнитные свойства органоминеральных соединений гумусово-иллювиального песчаного подзола // Моделирование почвообразовательных процессов гумидной зоны. Л., 1984. С. 138–149.
2. Barancikova G., Senesi N., Brunetti G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types // *Geoderma*. 1997. Vol. 78. N3–4. Pp. 251–266. DOI: 10.1016/S0016-7061(97)00033-5.
3. Vasilevich R.S., Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Abakumov E.V. Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of european northeast Russia as climate change markers // *The Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 615. Pp. 1229–1238. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.053.
4. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб., 2001. 216 с.
5. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах // *Научные труды Тюменского СХИ*. 1971. Т. 14. С. 99–116.
6. Бабанин В.Ф., Ильин Н.П., Орлов Д.С., Федотова Т.В., Яблонский О.П. О природе линий в спектрах ЭПР гумусовых кислот // *Почвоведение*. 1977. №1. С. 65–72.
7. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н. Парамагнитные свойства гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв // *Почвоведение*. 2007. №7. С. 807–810.
8. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Парамагнитные свойства гумусовых веществ таящих и тундровых почв европейского Северо-Востока России // *Почвоведение*. 2018. №8. С. 985–993. DOI: 10.1134/S0032180X18080075.
9. Чуков С.Н., Ехаркью Е., Абакумов Е.В. Характеристика гуминовых кислот почв тундровой зоны севера Западной Сибири методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса // *Почвоведение*. 2017. №1. С. 35–39. DOI: 10.7868/S0032180X17010051.
10. Osnitsky E., Sartakov M., Komissarov I. Electronic paramagnetic resonance of humic acids of peat and sapropels of the ob-irtysh interfluves // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. Sofia, 2020. Pp. 411–418. DOI: 10.5593/sgem2020/3.1/s13.053.
11. Чуков С.Н., Голубков М.С., Рюмин А.Г. Внутригоризонтная дифференциация структурно-функциональных параметров гуминовых кислот чернозема типичного // *Почвоведение*. 2010. №11. С. 1353–1361.
12. Чуков С.Н., Рюмин А.Г., Копосов А.С., Голубков М.С. Профильная организация органического вещества антропогенно преобразованных лесостепных почв // *Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Сер. 3. Биология*. 2005. №4. С. 76–89.
13. Abakumov E., Lodygin E., Tomashunas V. ¹³C NMR and ESR characterization of humic substances isolated from soils of two Siberian Arctic Islands // *Int. J. Ecology*. 2015. Vol. 2015. Pp. 1–7. DOI: 10.1155/2015/390591.
14. Chukov S.N., Ejarque E., Abakumov E.V. Characterization of humic acids from tundra soils of northern Western Siberia by electron paramagnetic resonance spectroscopy // *Eurasian Soil Science*. 2017. Vol. 50. N1. Pp. 30–33. DOI: 10.1134/S1064229317010057.
15. Schnitzer M., Skinner S.Y. Free radicals in soil humic comp // *Soil. Sci.* 1969. Vol. 108. N6. Pp. 383–390.
16. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. М., 2005. 373 с.

17. Sartakov M.P., Shpynova N.V., Osnitsky E.M., Kudrin K.Yu., Larina N.S. Mineral composition of sapropels of lakes of the left and right banks of the Ob river // AD ALTA: Journal of Interdisciplinary Research. 2020. Vol. 10. N2. Pp. 101–104. DOI:10.5539/jmbr.v9n1p77.
18. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород // Научные труды Тюменского СХИ. 1971. Т. 14. С. 10–34.

Поступила в редакцию 6 апреля 2021 г.

После переработки 14 апреля 2022 г.

Принята к публикации 28 апреля 2022 г.

Для цитирования: Сартаков М.П., Осницкий Е.М., Шпынова Н.В., Комиссаров И.Д. Электронный парамагнитный резонанс гуминовых и гиматомелановых кислот сапропелей озер Среднего Приобья // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 271–278. DOI: 10.14258/jcprm.2022029450.

Sartakov M.P.^{1*}, Osnitskiy Ye.M.¹, Shpynova N.V.¹, Komissarov I.D.² ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE OF HUMIC AND HYMATOMELANIC ACIDS IN SAPROELS OF THE LAKE OF THE MIDDLE OB RIVER

¹ Ugra State University, ul. Chekhova, 16, Khanty-Mansiysk, 628011 (Russia), e-mail: mpsmps@bk.ru

² State Agrarian University of the Northern Trans-Urals, ul. Respubliki, 7, Tyumen, 625003 (Russia)

The paper presents the results of a study of the paramagnetic activity of humic and hyamatomelanic acids extracted from sapropels of ten small lakes on the right bank of the Ob River and ten small lakes on the left bank of the Ob River (Western Siberia). Quantitative studies were carried out by two methods: the ABS spins method and the method using a double resonator with respect to TEMPO. A comparison of the two methods is presented. The values of the concentration of paramagnetic cents per gram of humic and hyamatomelanic acids, as well as the molecular weights of the conditional paramagnetic molecules of humic and hyamatomelanic acids were calculated. Based on the results obtained, a conclusion was made about the greater paramagnetic activity of humic acids relative to hyamatomelanic acids. Differences in the paramagnetic activity of humic acids and hyamatomelanic acids have been established. Three samples from lakes on the right bank of the Ob River and one sample from a lake on the left bank of the Ob River have the greatest differences in paramagnetic activity between HAs and their corresponding HMCs. The concentration of paramagnetic centers in the HAs of these samples is six times higher than in the corresponding MMCs. The contribution of the conjugated aromatic component to the structure of the macromolecules of these HAs is the greatest.

Keywords: humic acids, hyamatomelanic acids, sapropel, electron paramagnetic resonance, middle taiga, Western Siberia.

References

1. Chukov S.N., Gurov A.F. *Modelirovaniye pochvoobrazovatel'nykh protsessov gumidnoy zony*. [Modeling of soil-forming processes in the humid zone]. Leningrad, 1984, pp. 138–149. (in Russ.).
2. Barancikova G., Senesi N., Brunetti G. *Geoderma*, 1997, vol. 78, no. 3–4, pp. 251–266. DOI: 10.1016/S0016-7061(97)00033-5.
3. Vasilevich R.S., Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Abakumov E.V. *The Science of the Total Environment*, 2018, vol. 615, pp. 1229–1238. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.053.
4. Chukov S.N. *Strukturno-funktional'nyye parametry organicheskogo veshchestva pochv v usloviyakh antropogennogo vozdeystviya*. [Structural and functional parameters of soil organic matter under anthropogenic impact]. St. Petersburg, 2001, 216 p. (in Russ.).
5. Komissarov I.D., Loginov L.F. *Nauchnyye trudy Tyumenskogo SKhI*, 1971, vol. 14, pp. 99–116. (in Russ.).
6. Babanin V.F., Il'in N.P., Orlov D.S., Fedotova T.V., Yablonskiy O.P. *Pochvovedeniye*, 1977, no. 1, pp. 65–72. (in Russ.).
7. Lodygin Ye.D., Beznosikov V.A., Chukov S.N. *Pochvovedeniye*, 2007, no. 7, pp. 807–810. (in Russ.).
8. Lodygin Ye.D., Beznosikov V.A., Vasilevich R.S. *Pochvovedeniye*, 2018, no. 8, pp. 985–993. DOI: 10.1134/S0032180X18080075. (in Russ.).
9. Chukov S.N., Yekhark'yu Ye., Abakumov Ye.V. *Pochvovedeniye*, 2017, no. 1, pp. 35–39. DOI: 10.7868/S0032180X17010051. (in Russ.).
10. Osnitsky E., Sartakov M., Komissarov I. *20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020*, Sofia, 2020, pp. 411–418. DOI: 10.5593/sgem2020/3.1/s13.053.
11. Chukov S.N., Golubkov M.S., Ryumin A.G. *Pochvovedeniye*, 2010, no. 11, pp. 1353–1361. (in Russ.).

* Corresponding author.

12. Chukov S.N., Ryumin A.G., Kuposov A.S., Golubkov M.S. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo un-ta. Ser. 3. Biologiya*, 2005, no. 4, pp. 76–89. (in Russ.).
13. Abakumov E., Lodygin E., Tomashunas V. *Int. J. Ecology*, 2015, vol. 2015, pp. 1–7. DOI: 10.1155/2015/390591.
14. Chukov S.N., Ejarque E., Abakumov E.V. *Eurasian Soil Science*, 2017, vol. 50, no. 1, pp. 30–33. DOI: 10.1134/S1064229317010057.
15. Schnitzer M., Skinner S.Y. *Soil. Sci.*, 1969, vol. 108, no. 6, pp. 383–390.
16. Shtin S.M. *Ozernyye sapropeli i ikh kompleksnoye osvoyeniye*. [Lake sapropels and their integrated development]. Moscow, 2005, 373 p. (in Russ.).
17. Sartakov M.P., Shpynova N.V., Osnitsky E.M., Kudrin K.Yu., Larina N.S. *AD ALTA: Journal of Interdisciplinary Research*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 101–104. DOI:10.5539/jmbr.v9n1p77.
18. Komissarov I.D., Vilenskiy I.I., Fedchenko O.I. *Nauchnyye trudy Tyumenskogo SKhI*. 1971, vol. 14, pp. 10–34. (in Russ.).

Received April 6, 2021

Revised April 14, 2022

Accepted April 28, 2022

For citing: Sartakov M.P., Osnitskiy Ye.M., Shpynova N.V., Komissarov I.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 271–278. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2022029450.