

Анализ структурных особенностей гумусовых кислот методом ИЦР МС с использованием обобщенной статистики разности масс

Э.В. Куненков^{1*}, А.С. Кононихин², И.В. Перминова¹, А.В. Гармаш¹,
И.А. Попов², Е.Н. Николаев²

¹ Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия.

² Институт биохимической физики Российской Академии Наук, 117977, Москва, Россия.

*E-mail: erast@mail.sponge.org

Гуминовые вещества (ГВ) – сложные системы, образующиеся в процессе разложения из растительных и животных останков. ГВ играют важную роль в формировании структуры почвы, являются природным резервуаром органического углерода и обладают биологической активностью. Наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ являются гумусовые кислоты, к которым относятся растворимые в щелочах, но нерастворимые в кислотах гуминовые кислоты (ГК) и растворимые как в кислотах, так и в щелочах фульвокислоты (ФК). Масс-спектрометрия сверхвысокого разрешения является мощным методом анализа сложных систем и может быть использована для описания гумусовых кислот на молекулярном уровне. Однако высокая гетерогенность ГВ приводит к тому, что получаемые масс-спектры содержат тысячи близких друг к другу по интенсивности пиков в относительно узком диапазоне масс. Интерпретация таких сложных спектров требует применения статистической обработки. Одним из методов такой обработки является метод обобщенной статистики разности масс (total mass difference statistics, TMDS). Этот метод позволяет выявлять статистически значимые различия между отдельными ионами и находить повторяющиеся структурные фрагменты. Целью данной работы являлся анализ структурных особенностей гумусовых кислот с помощью TMDS.

Использовались препараты гумусовых кислот различного происхождения (речные и торфяные) и фракционного состава (ФК и ГК). Ионизация электрораспылением (ESI) осуществлялась из водно-ацетонитрильного раствора с соотношением воды и ацетонитрила 1:4, концентрация препарата составляла 25 мг/л. Масс-спектры ИЦР были получены с помощью 7T LTQ FT (Thermo Fisher). Идентификация ионов и анализ спектров методом TMDS осуществлялся с помощью разработанного программного обеспечения FIRAN.

Применение метода TMDS показало, что большинство ионов в масс-спектрах гумусовых кислот, по-видимому, образовано вокруг общего «ядра» в результате случайных процессов и отличаются друг от друга следующими простыми структурными модификациями: а) добавлением группы $-CH_2-$; б) изменением кратности связей; в) введением атома кислорода. Кроме того, удалось выявить три характерных повторяющихся структурных фрагмента гумусовых кислот: $C_5H_{10}O_5$, $C_6H_8O_5$ и $C_{10}H_{10}O_5$. Поиск вероятных структур этих фрагментов подтверждает возможность их образования из органических веществ – предшественников ГВ: сахаров, целлюлозы и лигнина.