

ХИМИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОРГАНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Лекция 2 Строение и элементный состав гуминовых веществ

И.В. Перминова

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

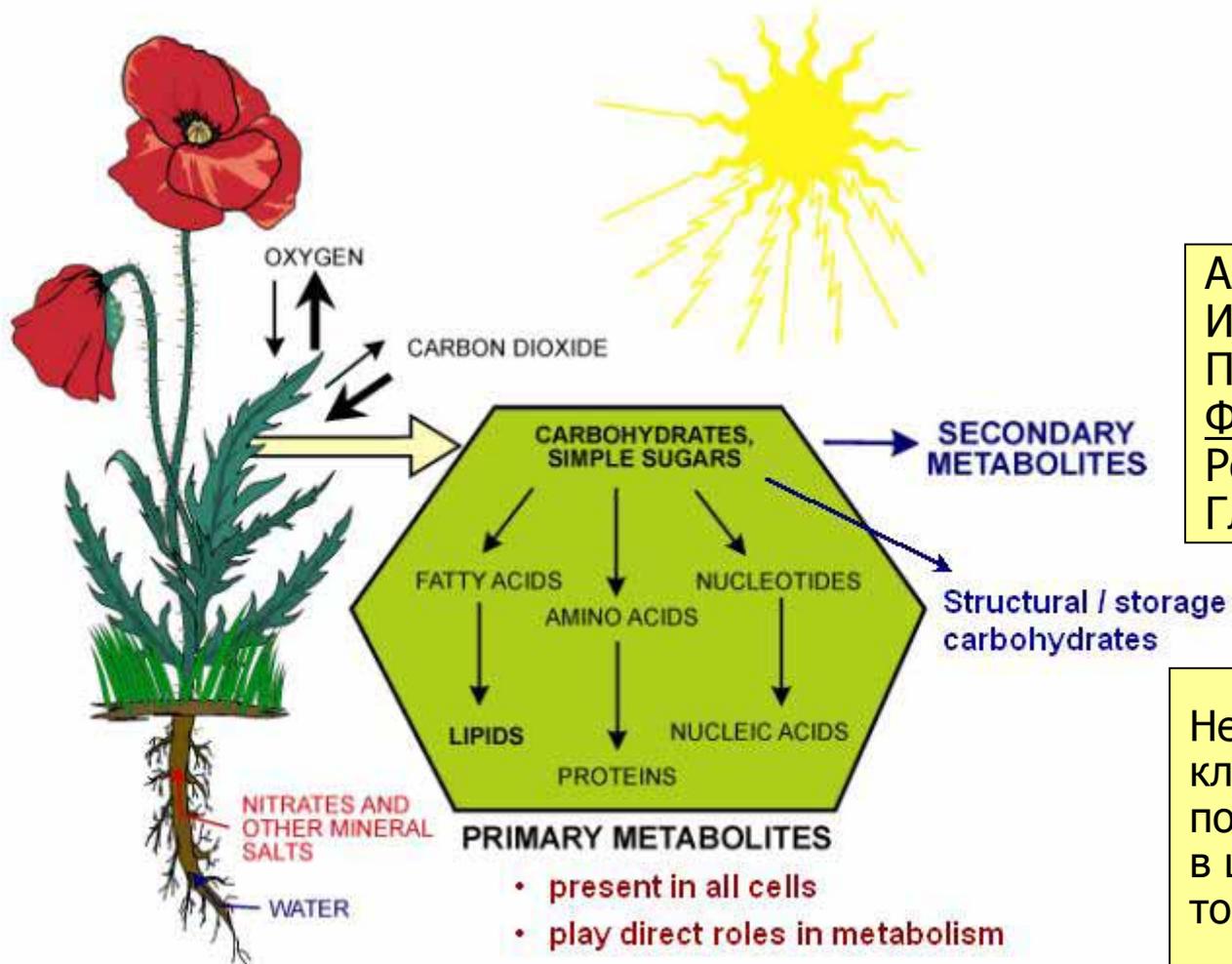


Содержание

- Элементный состав предшественников гуминовых веществ
- Средний элементный состав гуминовых веществ из различных источников
- Строение гуминовых веществ
- Использование данных по элементному составу для классификации и анализа метаморфических превращений ГВ
- Проблемы элементного анализа гуминовых веществ и способы их преодоления
- Методы определения элементного состава ГВ
- Обработка данных элементного анализа ГВ



СИНТЕЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ: ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ

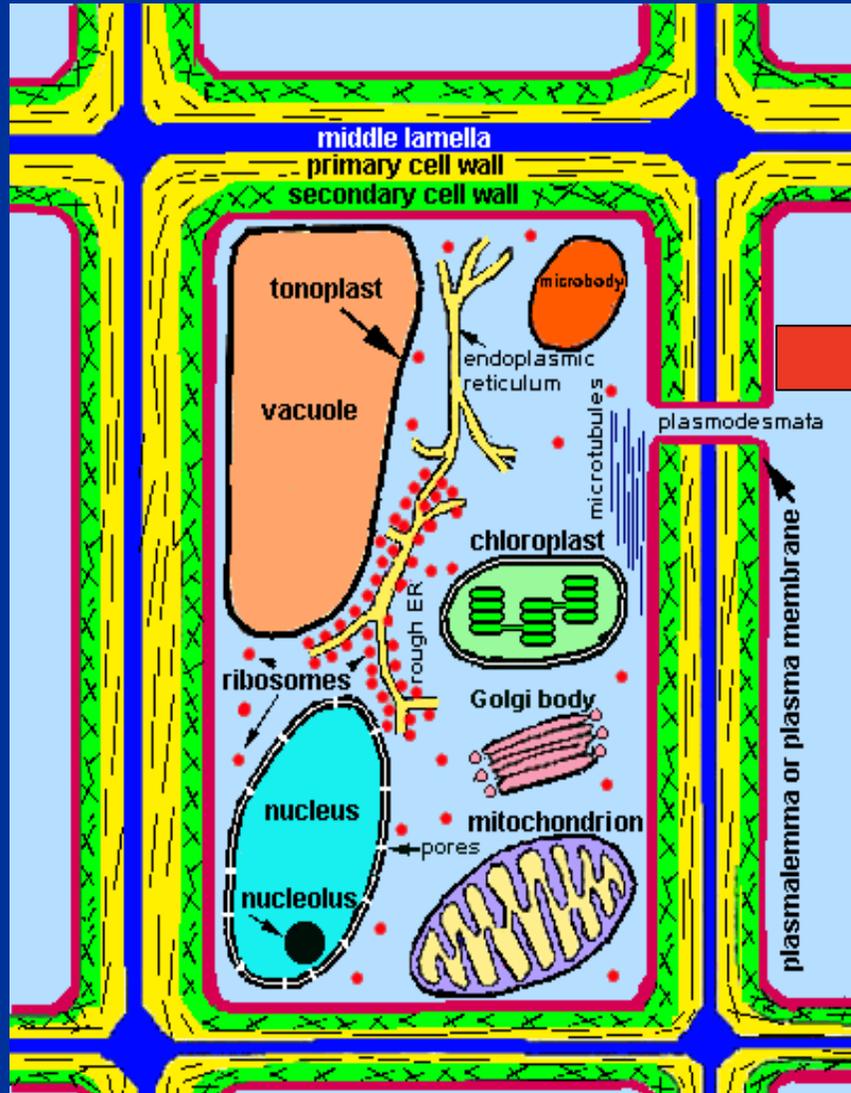


Алкалоиды
Изопреноиды/терпены
Полиизопрены/каучуки
Фенолы/лигнины
Редкие аминокислоты
Гликозиды

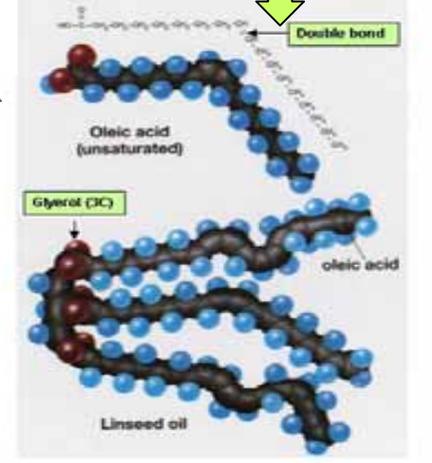
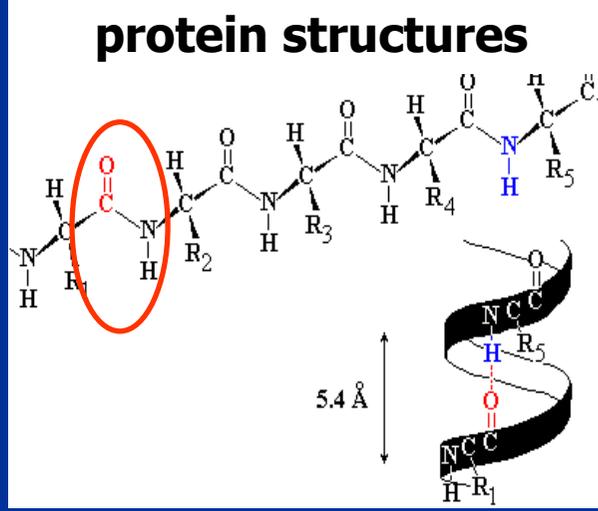
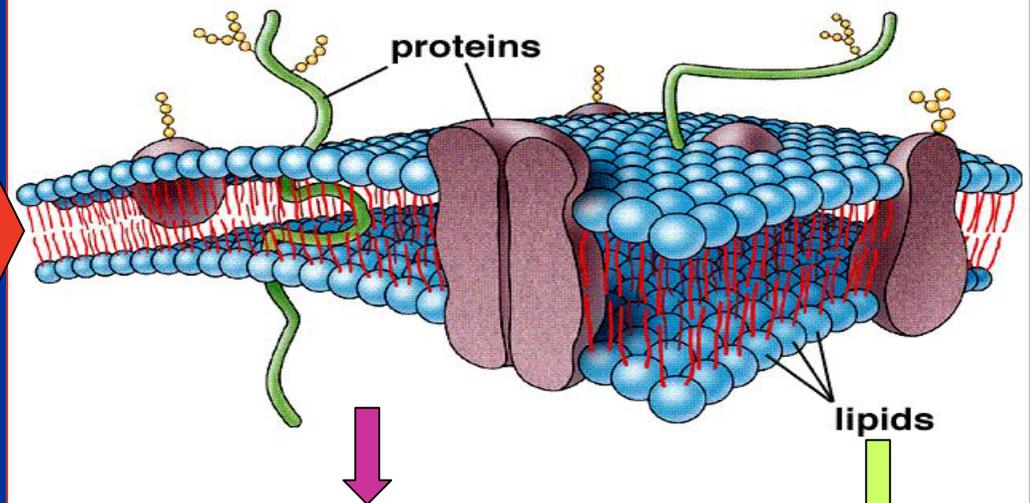
Не нужны для роста
клетки, но могут быть
полезны для растения
в целом (пигменты,
токсины, гормоны, и т.д.)



КЛЕТОЧНАЯ МЕМБРАНА: БЕЛКИ И ЛИПИДЫ



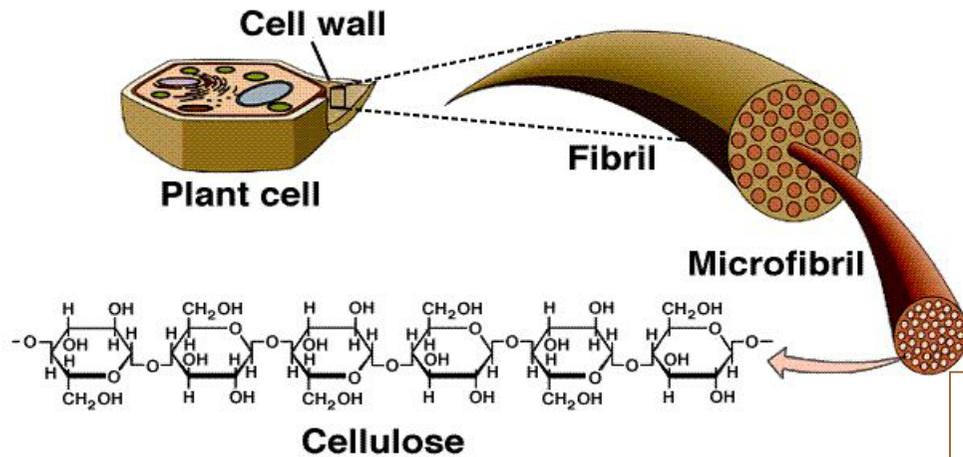
Kingsley R. Stern, Botany Visual Resource Library © 1997 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.
Small Portion of a Plasma Membrane



КЛЕТОЧНАЯ СТЕНКА: ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЛИГНИН

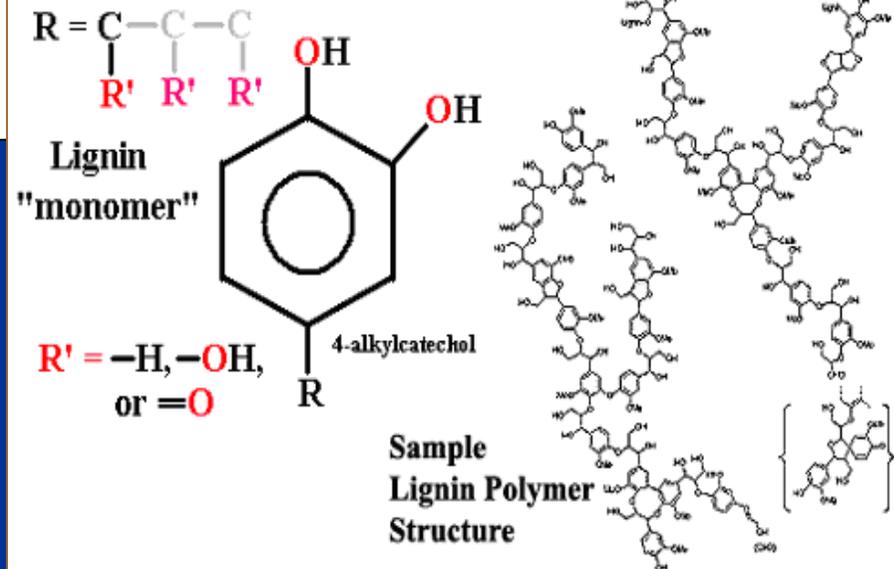
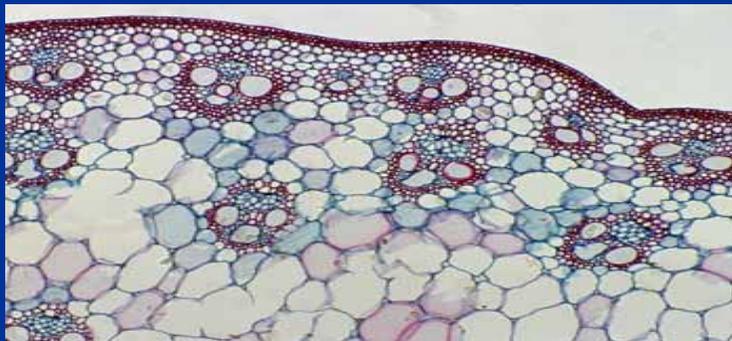
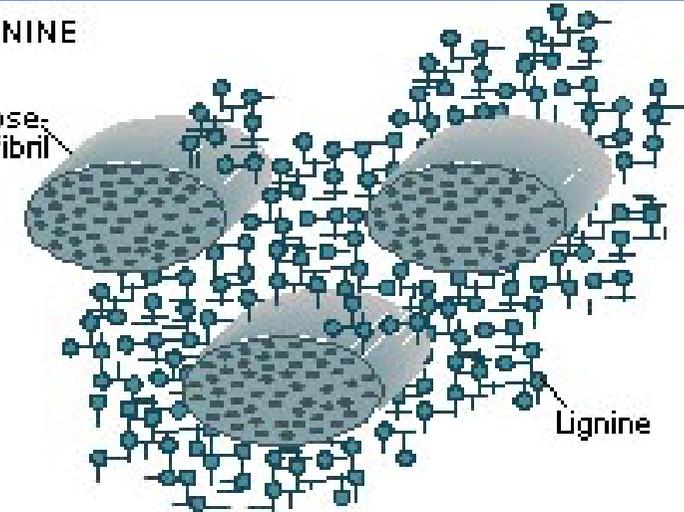
Randy Moore, Dennis Clark, and Darrell Vodopich, Botany Visual Resource Library © 1998 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Arrangement of Fibrils, Microfibrils, and Cellulose in Cell Walls

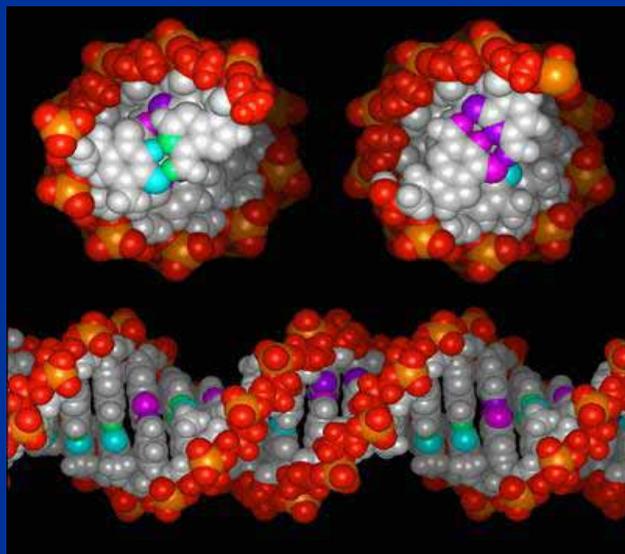


LIGNINE

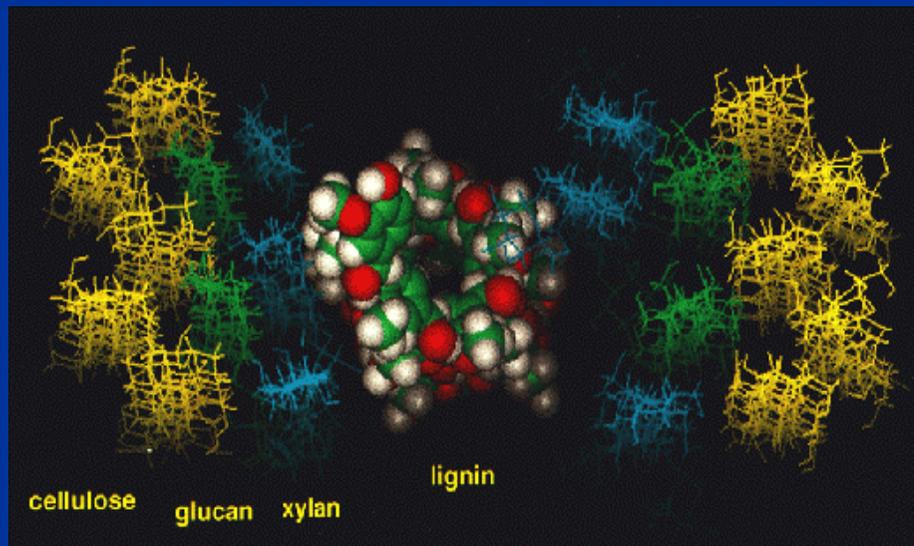
Cellulose microfibril



ОБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

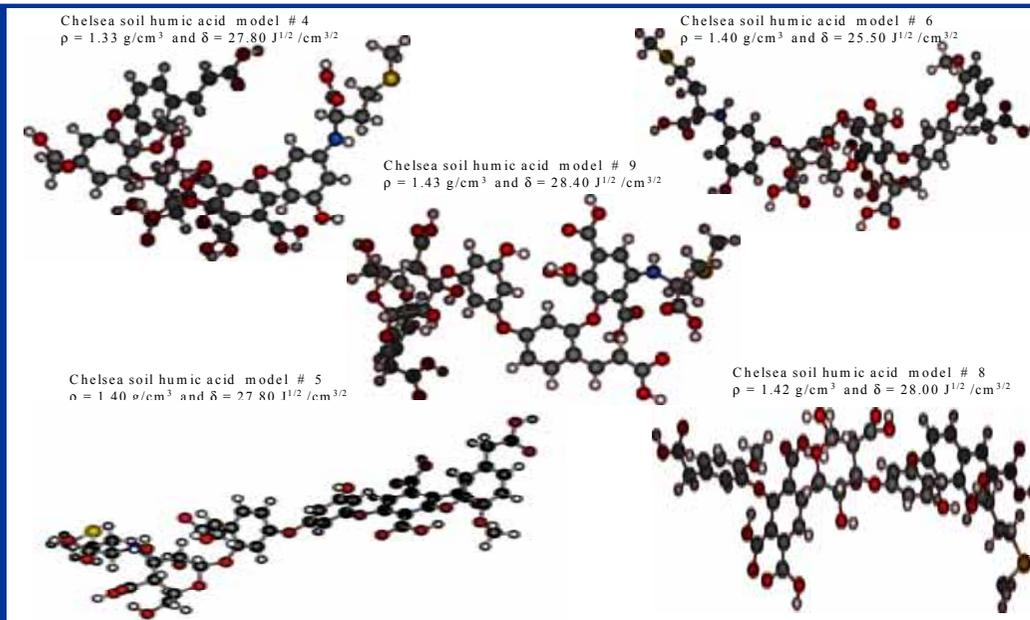


+



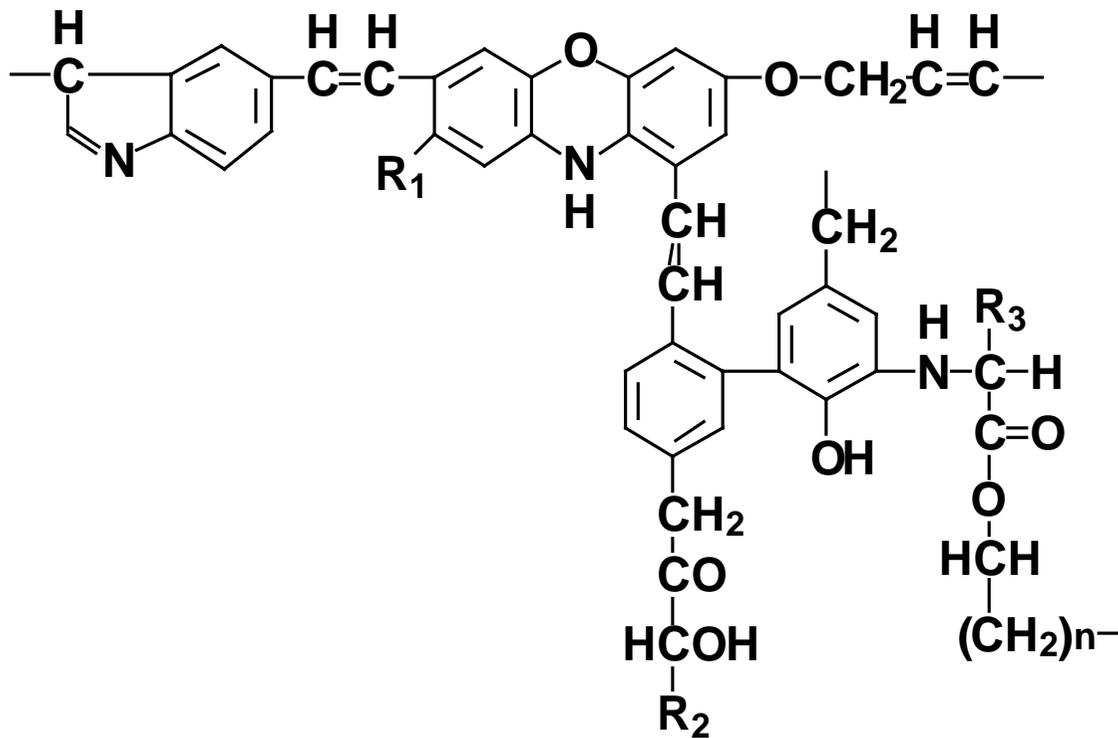
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$

+

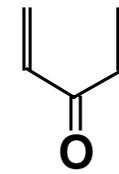
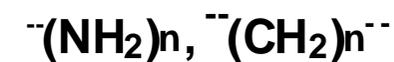
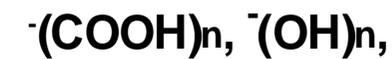


СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

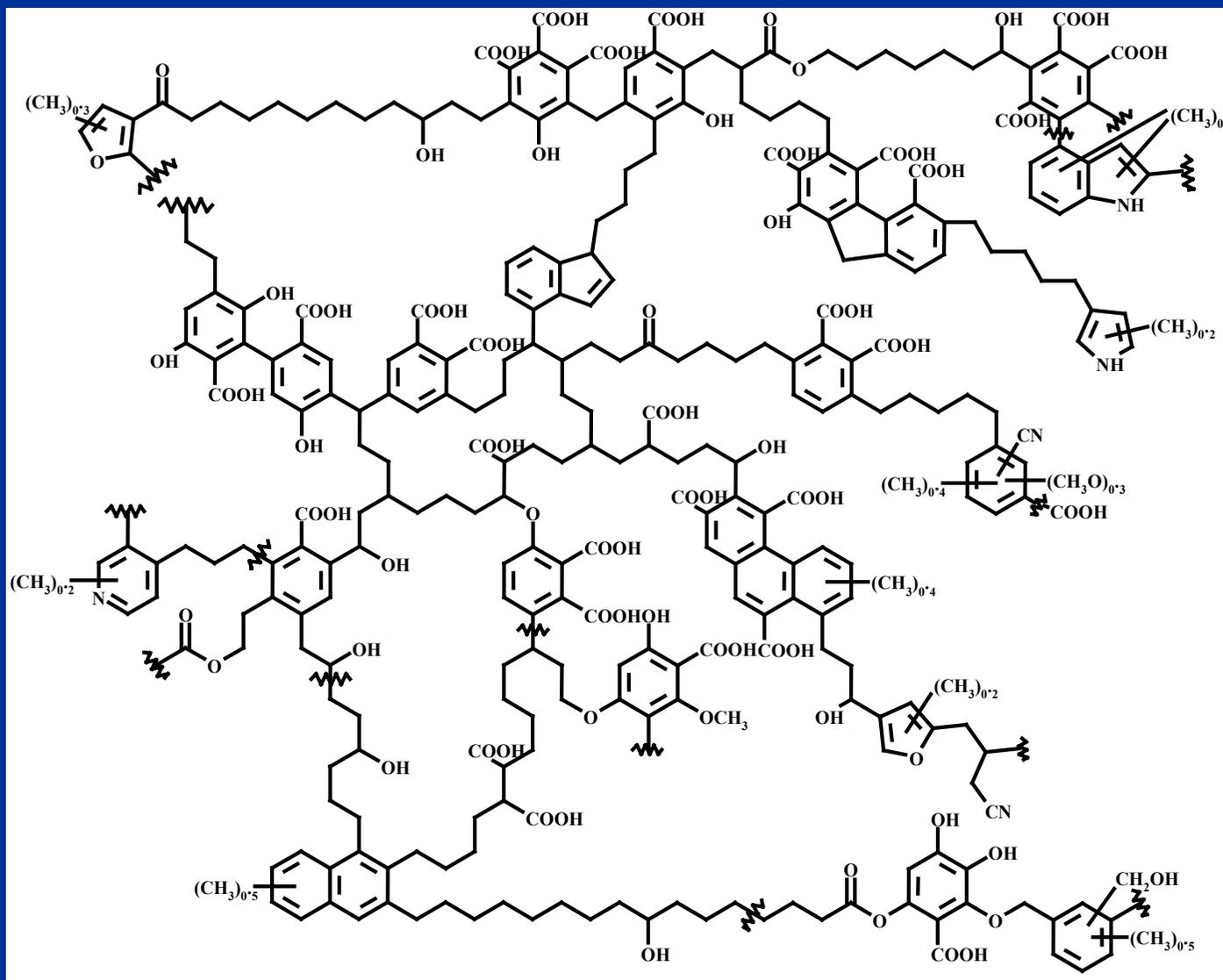
Í äãè äðî ëèçóàì àÿ ÷àñòü



Ãè äðî ëèçóàì àÿ ÷àñòü



СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

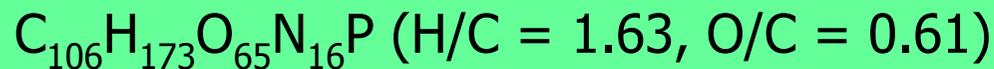


ЭЛЕМЕНТЫ И АТОМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ГВ (Perdue & Ritchie, 2003)

	H/C	O/C	N/C	S/C
Пептиды	1.554	0.392	0.283	0.004
Сахара	1.647	0.795	0.000	0.000
Лигнины	1.065	0.427	0.000	0.000
Липиды	1.889	0.111	0.000	0.000



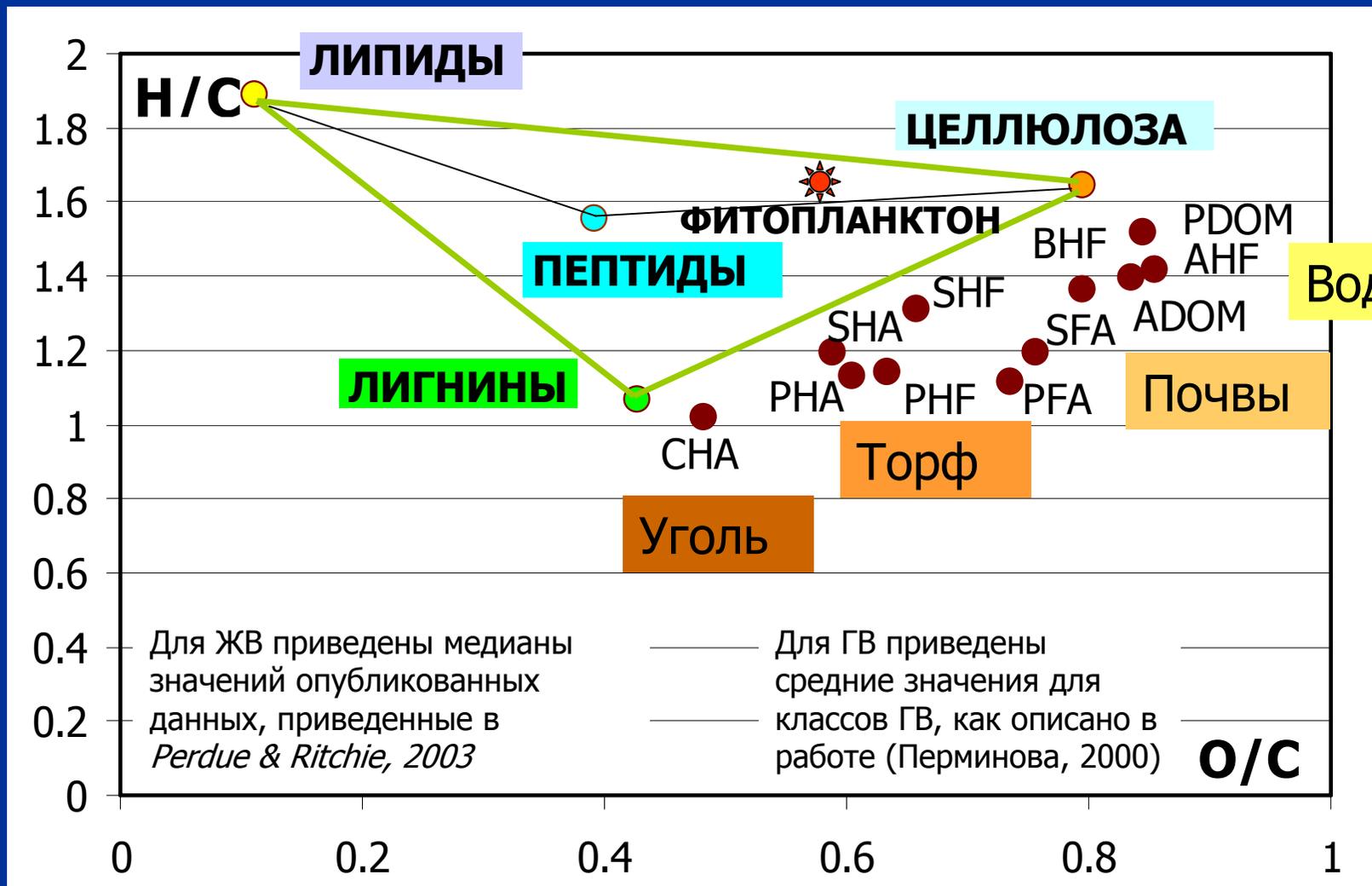
Брутто-формула биомассы морского фитопланктона:



(corrected Redfield formula) *Credit to: E.M.Perdue*



ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГВ И ЖИВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА



ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ (МЕДИАНЫ)

(Rice and MacCarthy, 1991)

Класс ГВ	C	H	O	N	S	H/C	O/C
ГК торфа	57.4	5.0	34.5	2.9	0.3	1.06	0.46
ФК торфа	54.1	5.3	38.8	2.2	0.6	1.04	0.54
ГК мор. д/о	56.4	5.5	32.1	2.9	2.6	1.2	0.43
ФК мор. д/о	45.4	6.1	44.5	4.5	-	1.62	0.73
ГК почв	56.0	4.9	35.4	3.7	0.6	1.06	0.47
ФК почв	44.2	5.0	47.1	2.8	0.9	1.33	0.79
ГК пр. вод	51.7	4.7	40.8	2.1	1.1	1.12	0.60
ФК пр. вод	46.2	4.3	46.8	1.8	1.0	1.1	0.76

Закономерное изменение содержания элементов



БРУТТО-ФОРМУЛЫ РАЗЛИЧНЫХ ГВ

(рассчитано по данным *Rice and MacCarthy, 1991*)

	H/C	O/C	Брутто-формула	М. масса
ГК торфа	1.06	0.46	$C_{510}H_{533}O_{230}N_{22}S$	10677
ФК торфа	1.04	0.54	$C_{240}H_{283}O_{129}N_8S$	5387
ГК почв	1.06	0.47	$C_{250}H_{260}O_{118}N_{14}S$	5365
ФК почв	1.33	0.79	$C_{131}H_{178}O_{105}N_7S$	3556
ГК пресных вод	1.12	0.60	$C_{125}H_{136}O_{74}N_4S$	2921
ФК пресных вод	1.1	0.76	$C_{123}H_{138}O_{94}N_4S$	3203
ГК морских д/о	1.2	0.43	$C_{58}H_{68}O_{25}N_3S$	1225
ФК морских д/о	1.62	0.73		
Морской фитопланктон	1.63	0.61	$C_{106}H_{173}O_{65}N_{16}P$	2740



РАСЧЕТ ДИАГРАММ ВАН КРЕВЕЛЕНА

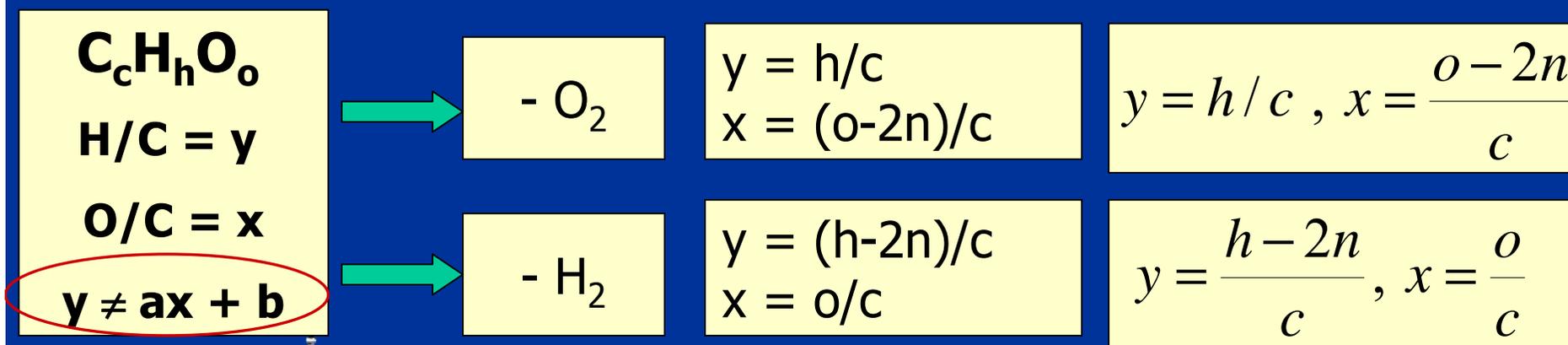
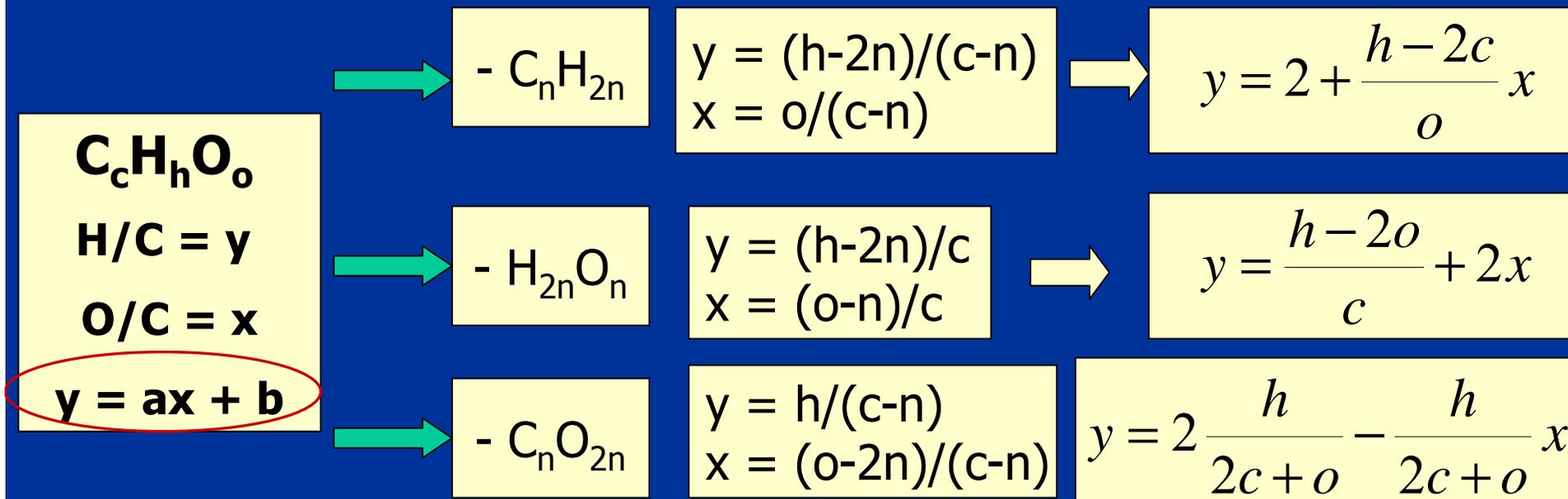


ДИАГРАММА ВАН КРЕВЕЛЕНА - ПРОЦЕССЫ

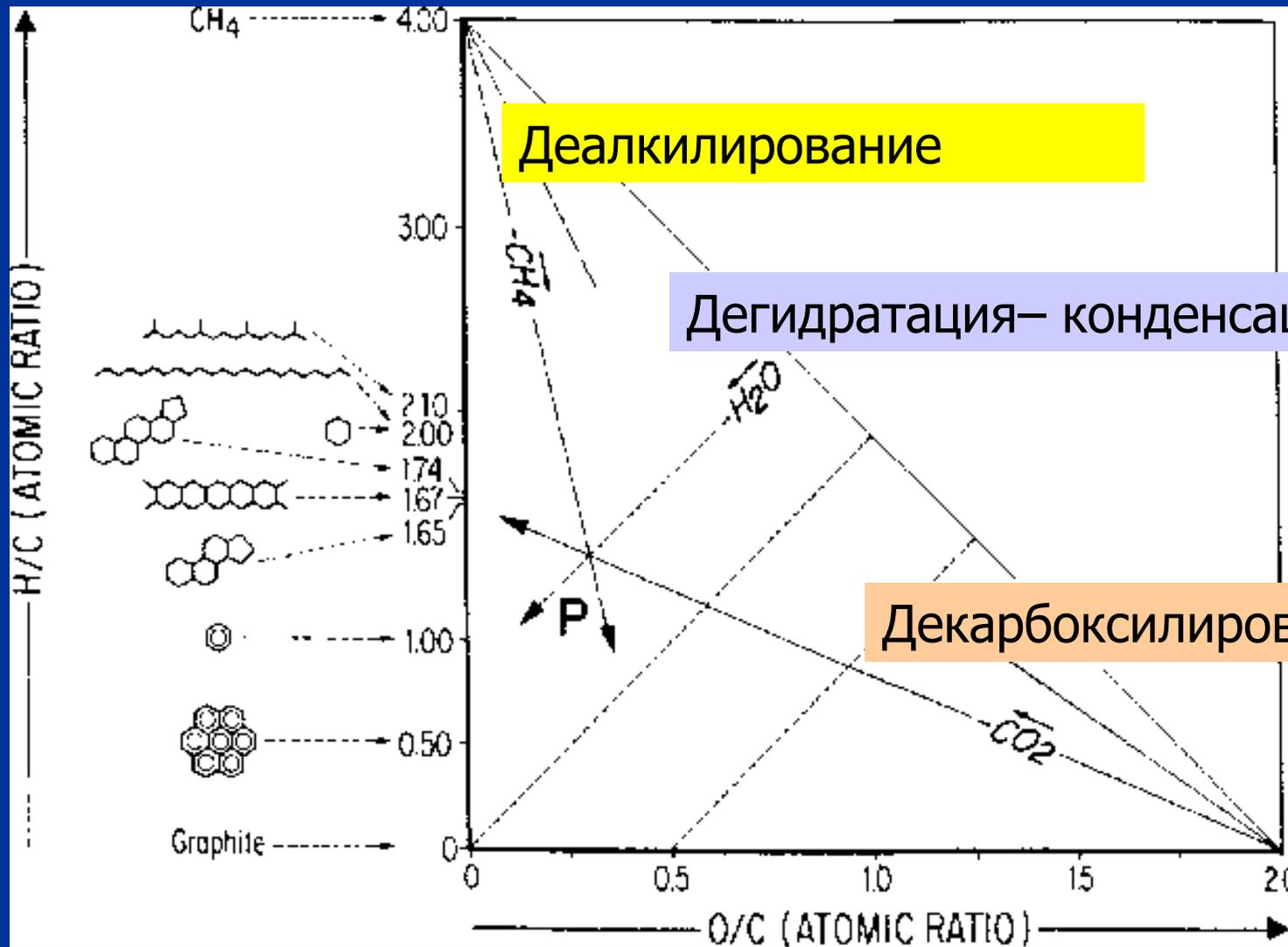


ДИАГРАММА ВАН КРЕВЕЛЕНА ДЛЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОКИСЛОТ ПОЧВ

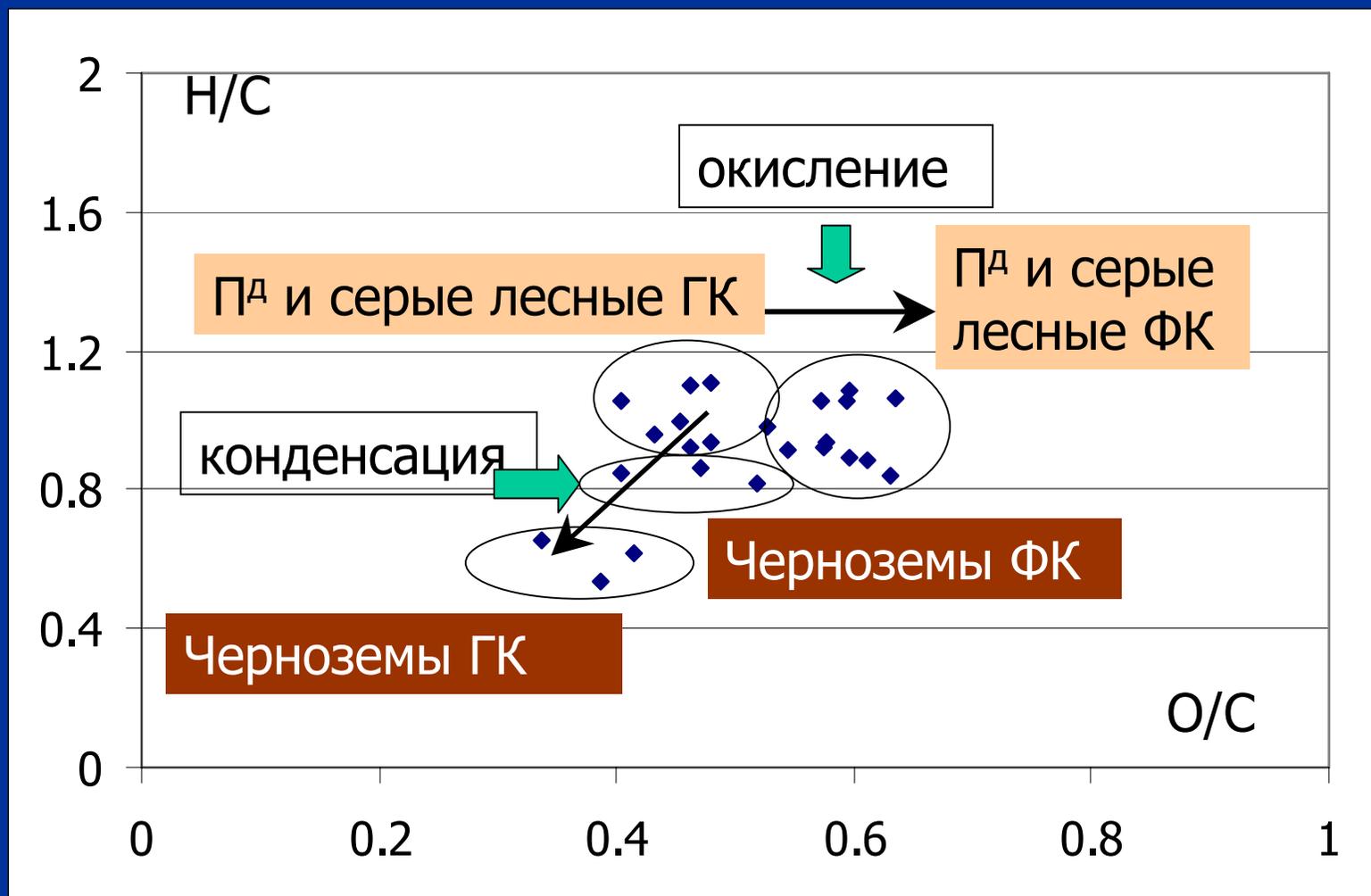
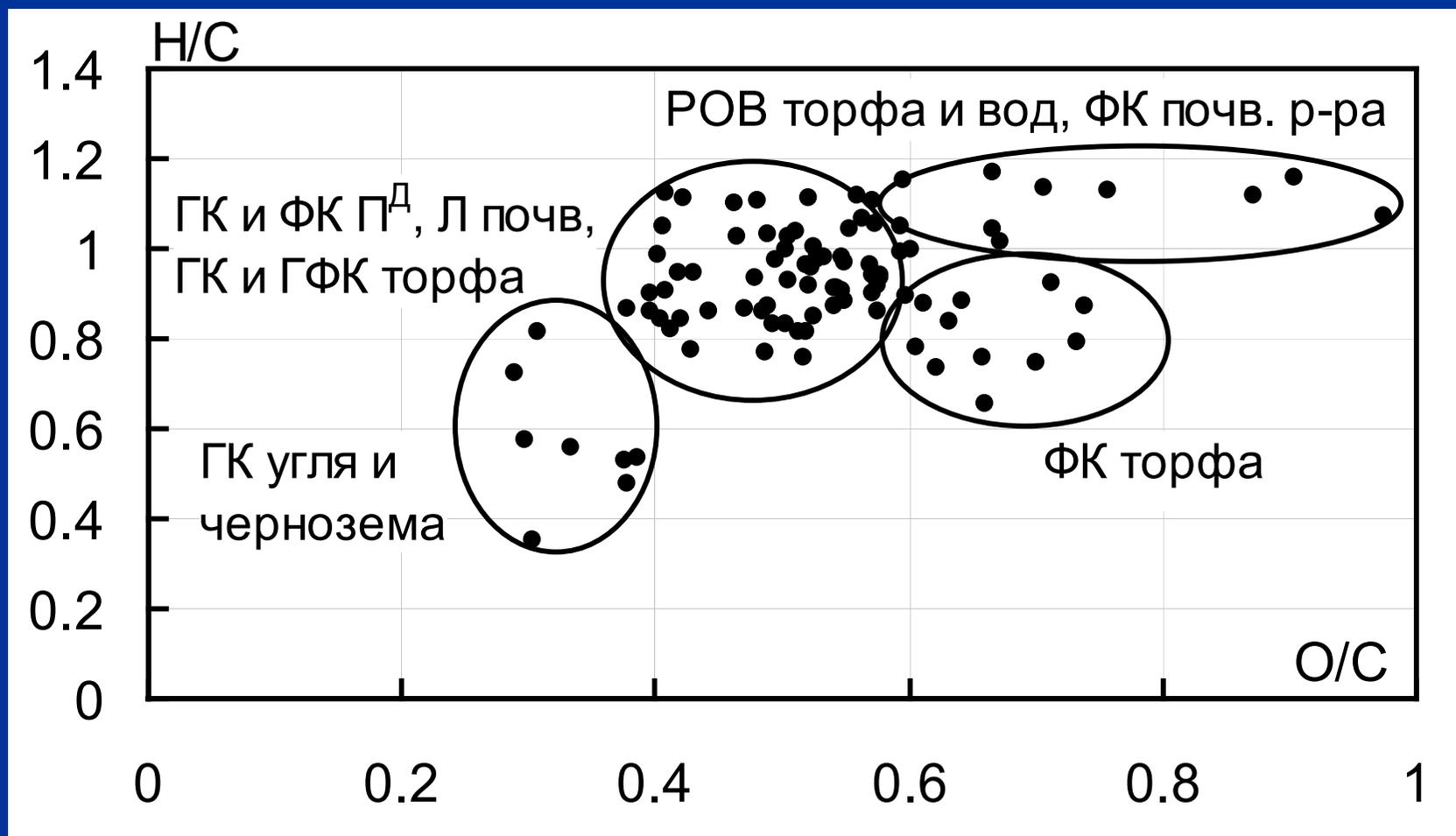


ДИАГРАММА ВАН КРЕВЕЛЕНА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ГВ

(Перминова, 2000)



ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



Орг. в-во,
70-95 %

Зола,
1-30 %

H₂O,
5-10 %

C, H, N, O, S

M₂SiO₃, M_xO_y

H, O (H₂O)

Содержание элементов в расчете на
беззольную, безводную навеску



ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ГВ

Отсутствие адекватных образцов сравнения:
не существует других органических соединений со столь низким содержанием азота и серы



Правильность

Низкое содержание азота и серы:
определение на пределе чувствительности



Воспроизводимость

Присутствие неорганической части в пробах:
необходимость определения зольности и гигроскопической влажности



Коррекция данных



СХЕМА CHN и S - АНАЛИЗА

C, H, N

$m = 1.2-1.5$ мг

S

пиролиз при $T = 950^{\circ}\text{C}$
в среде He + O₂



CO_x, H₂O, CON_x, NO_x

доокисление на
(CuO + CeO₂) –катализаторе



CO₂, H₂O, NO₂

восстановление на медном контакте
при $T=650^{\circ}\text{C}$



CO₂, H₂O, N₂

разделение: селективная
адсорбция-десорбция или газовая
хроматография



детектирование катарометром и
интегрирование сигнала

пиролиз при $T = 950^{\circ}\text{C}$
в среде He + O₂



SO₂, SO₃, COS, H₂O, NO_x

доокисление
на WO₃–катализаторе



SO₂, SO₃, CO₂, H₂O, NO₂

восстановление на медном
контакте при $T=820-880^{\circ}\text{C}$



SO₂, CO₂, H₂O, N₂

газо-хроматографическое
разделение



SO₂

детектирование катарометром и
интегрирование сигнала



СХЕМА ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

$m = 1.2-1.5 \text{ мг}$

пиролиз при $T = 1050-1120^\circ\text{C}$
в среде $\text{He} + \text{H}_2$ (или $\text{N}_2 + \text{H}_2$)

↓ $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$

восстановительная конверсия
при $T = 1120^\circ\text{C}$ на газовой саже



детектирование CO катарометром
или
недисперсионным ИК-спектрометром

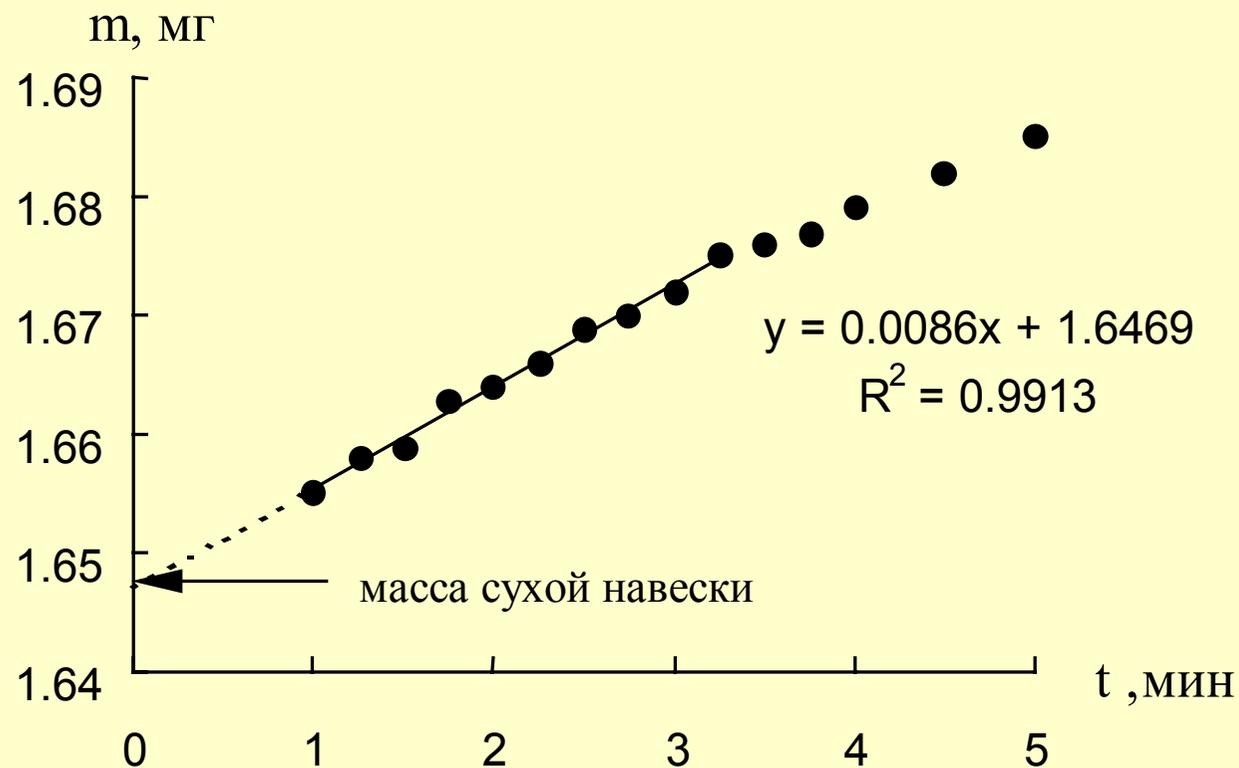


ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРЯМЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Элемент	Внутрилабораторная относительная дисперсия, $s_r^{\text{лаб}}, \%$			$s_r^{\text{межлаб}}, \%$
	МГУ	ТУК	ИВС	
C	1.9	0.9	1.7	2.4
H	3.8	1.6	2.5	7.1
N	4.6	4.6	5.5	19.7
O	2.0	-	-	-
S	9.3	-	-	-



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ



Условия: навеска образца ГВ - 1.5 – 2.0 мг,
вакуумная сушка при $T = 45^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч



СОДЕРЖАНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

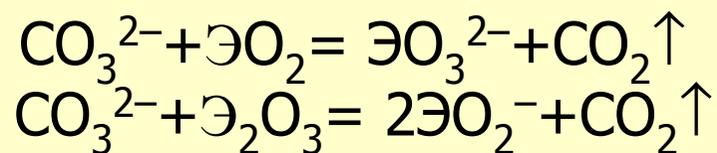
	H ₂ Odir, %	H _{H2O} , % mass	H, % mass	H _{H2O} от H
PHF-T1	8.0	0.89	5.05	18
PHF-T4	7.2	0.80	5.11	16
PHF-T5	7.9	0.88	5.03	17
PHFT6	7.4	0.82	4.75	17
PHF-T7	9.2	1.02	4.83	21
PHF-T10	7.9	0.88	4.74	19
PHF-TTL	8.3	0.93	4.50	21
PHF-HTL	9.2	1.02	4.76	21
SHA-Pg94	9.4	1.04	4.29	24
SHA-Pp94	11.2	1.24	4.87	25
SHA-Pw94	11.3	1.25	4.74	26
SHA-Gp94	11.5	1.28	4.62	28
SHA-Gw94	9.8	1.08	4.78	23
SHA-Cm94	11.0	1.23	4.23	29
SHA-Ct94	11.1	1.23	3.65	34
AHF-WM3X	6.3	0.70	3.71	19
ADOM-M8	9.6	1.06	3.78	28
AHF-ME4	11.1	1.23	3.91	31
AHF-MX8	6.3	0.70	4.54	15
SHF-Co94	7.2	0.80	4.64	17
Среднее	8.6			21.4

НУЖНА КОРРЕКЦИЯ НА Н ВОДЫ!

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬНОСТИ

Присутствие щелочных металлов может приводить к образованию термостойких карбонатов
=> недоопределение углерода

Присутствие соединений кремния (SiO₂) и других кислотных оксидов (TiO₂, B₂O₃, Al₂O₃) может приводить к разложению карбонатов с выделением CO₂:

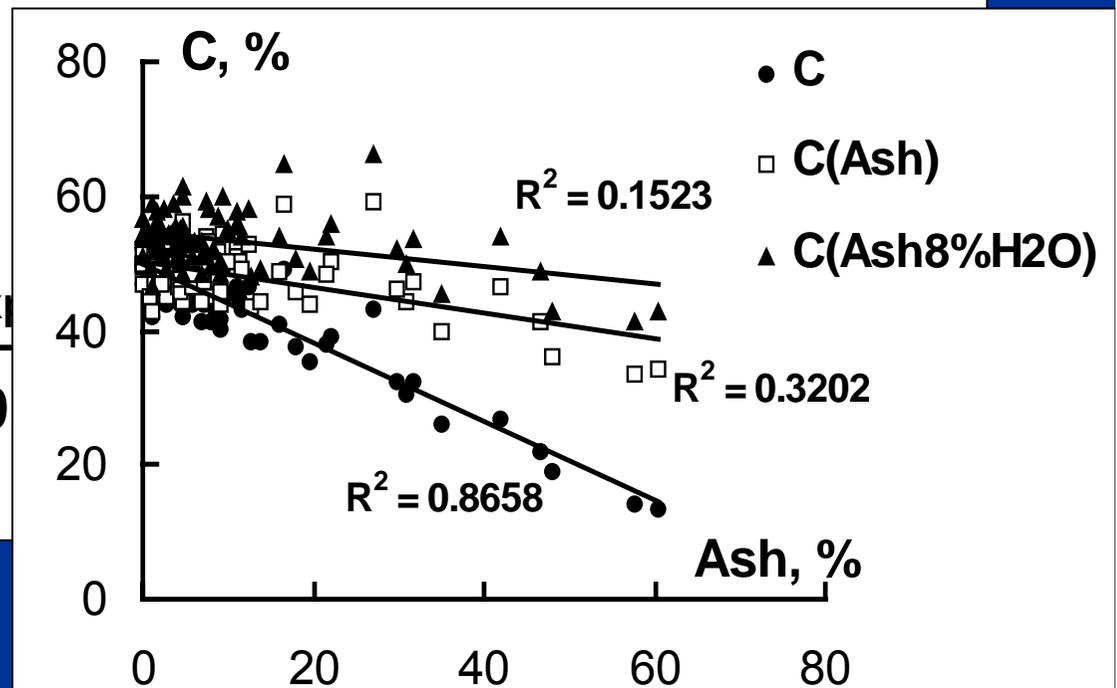
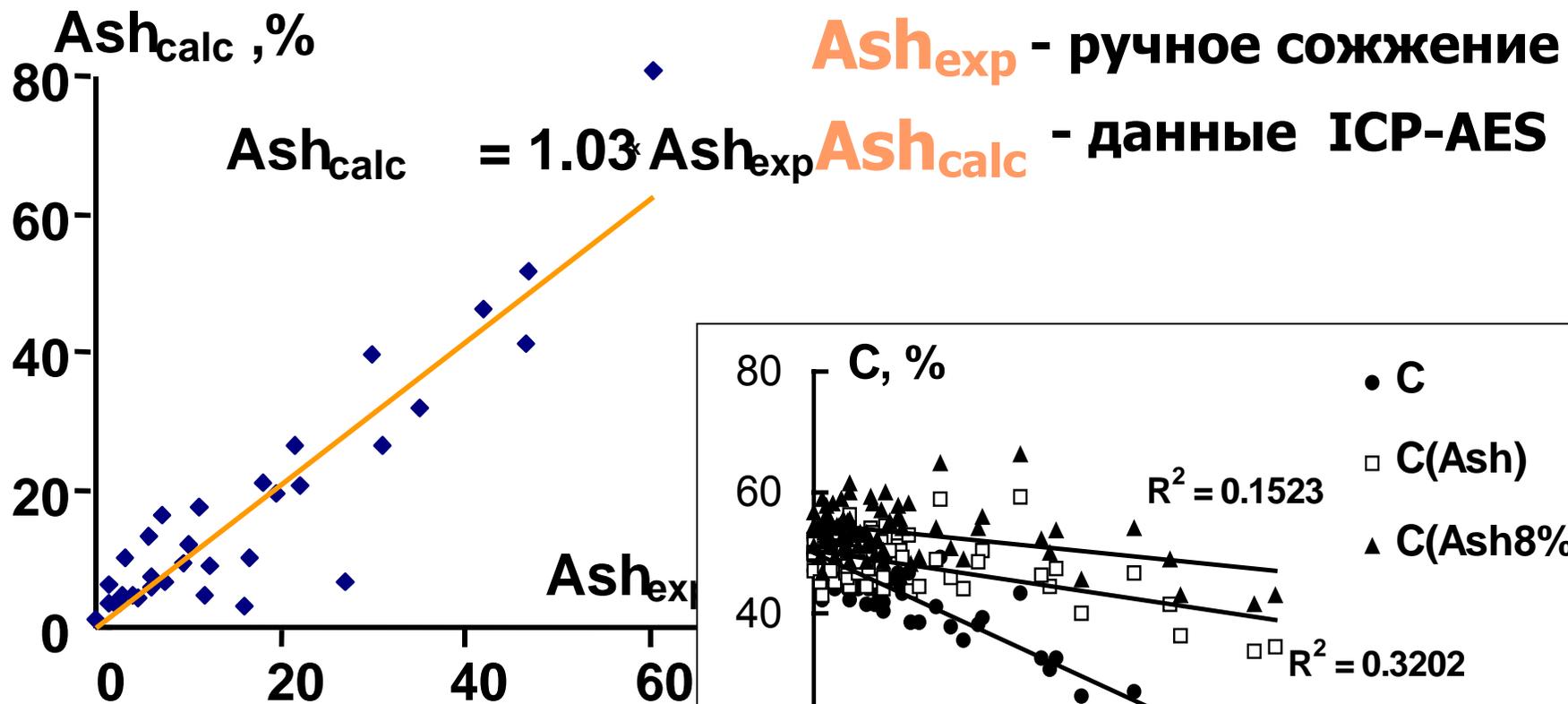


ICP-AES определение зольных элементов в растворах ГВ и расчет содержания зольных форм в 43 препаратах

Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Ti	Mn	Zn	B	Cu
Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO ₂	ZnO	B ₂ O ₃	CuO

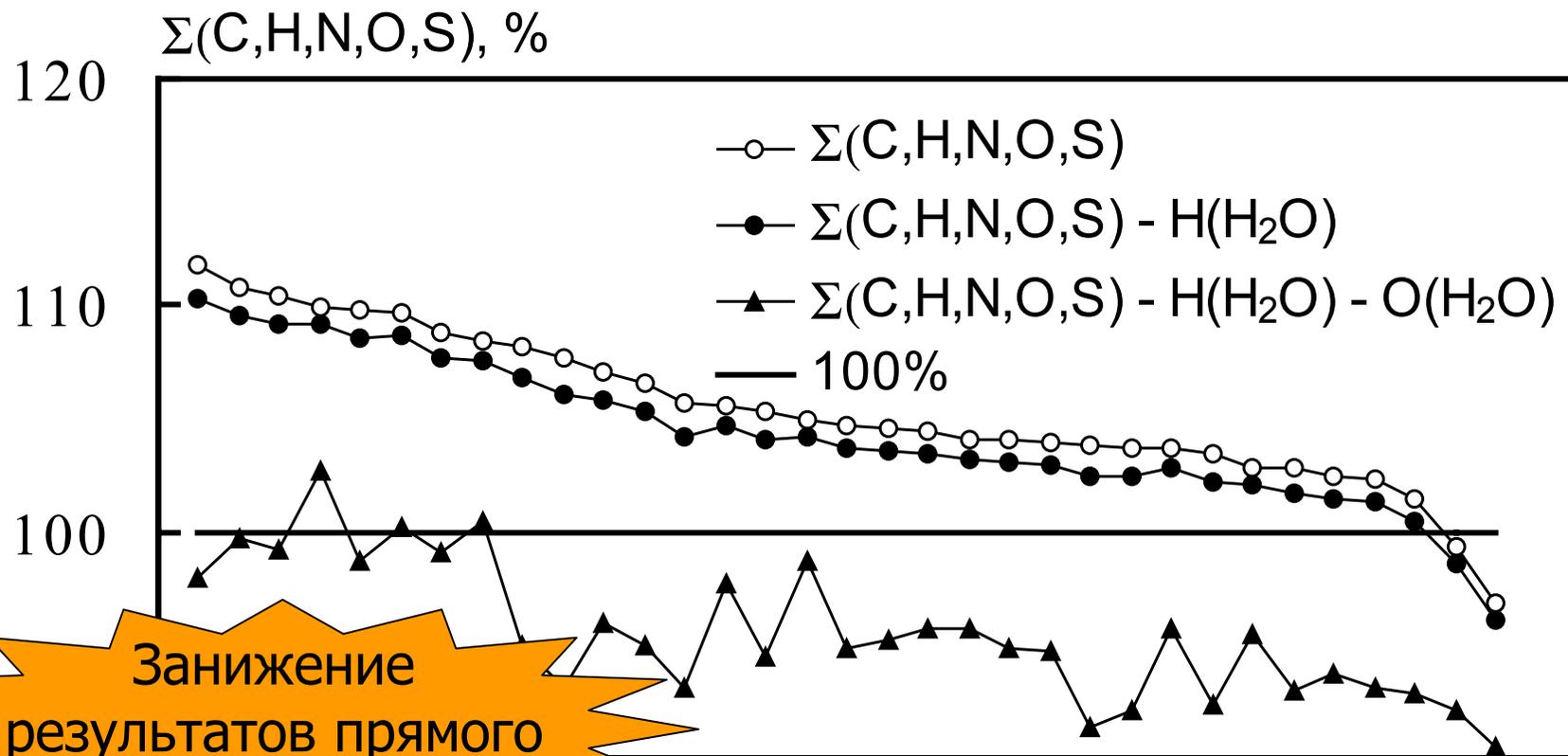


СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЗОЛЬНОСТИ



ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ АНАЛИЗА

$$100 \% = C \% + H \% + N \% + O \% + S \% + H_2O \% + Ash \%$$



Занижение
результатов прямого
определения O

препараты гумусовых кислот



ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

$$O_{\Delta} = 100 \% - \Sigma(\% C, \% H, \% N, \% S, \% H_2O, \% Ash)$$

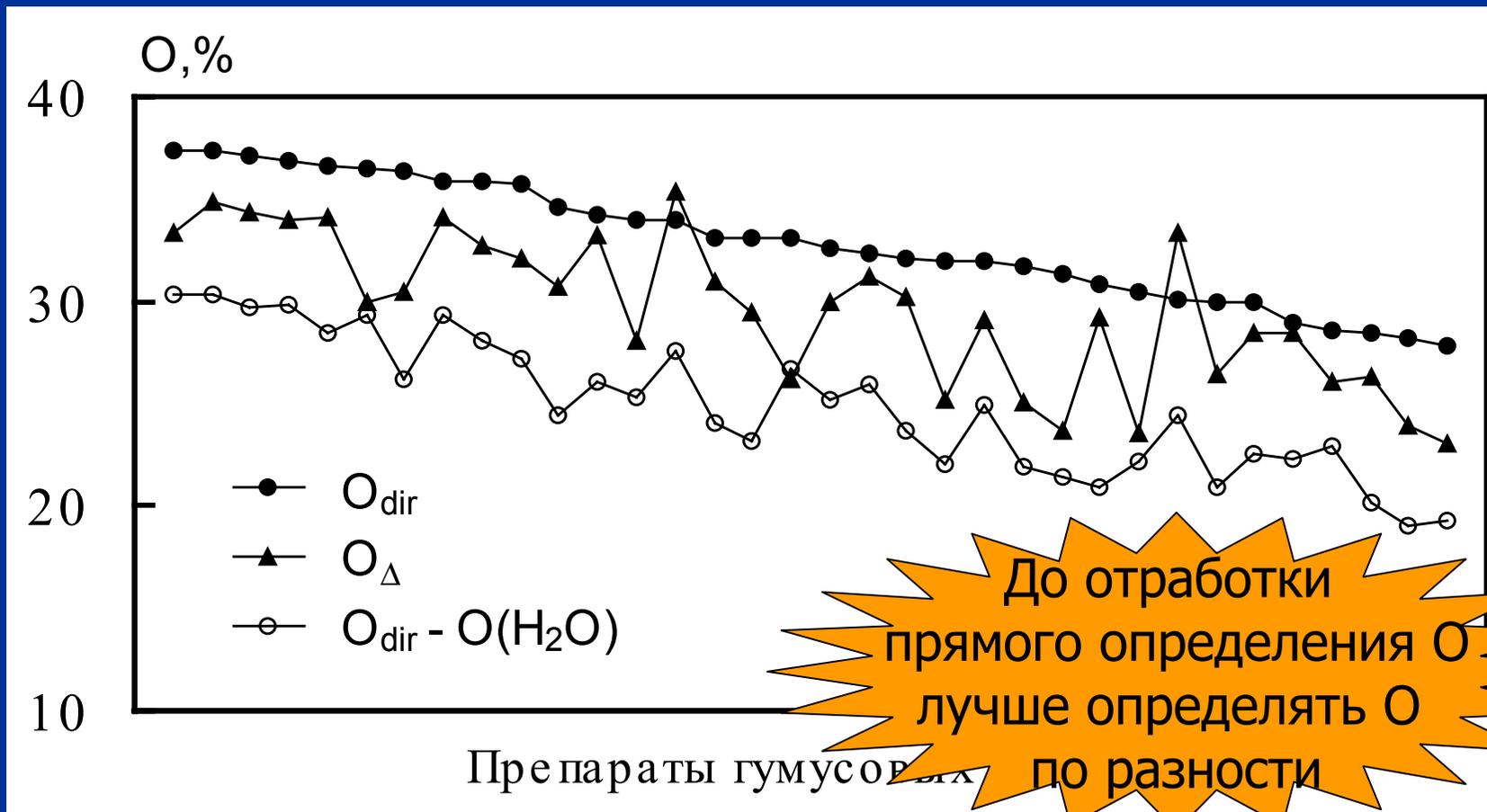


СХЕМА КОРРЕКЦИИ ДАННЫХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

$$X_{\text{corr}} = \frac{X_{\text{dir}}}{100 - \text{Ash} - \text{H}_2\text{O}} \times 100\%$$

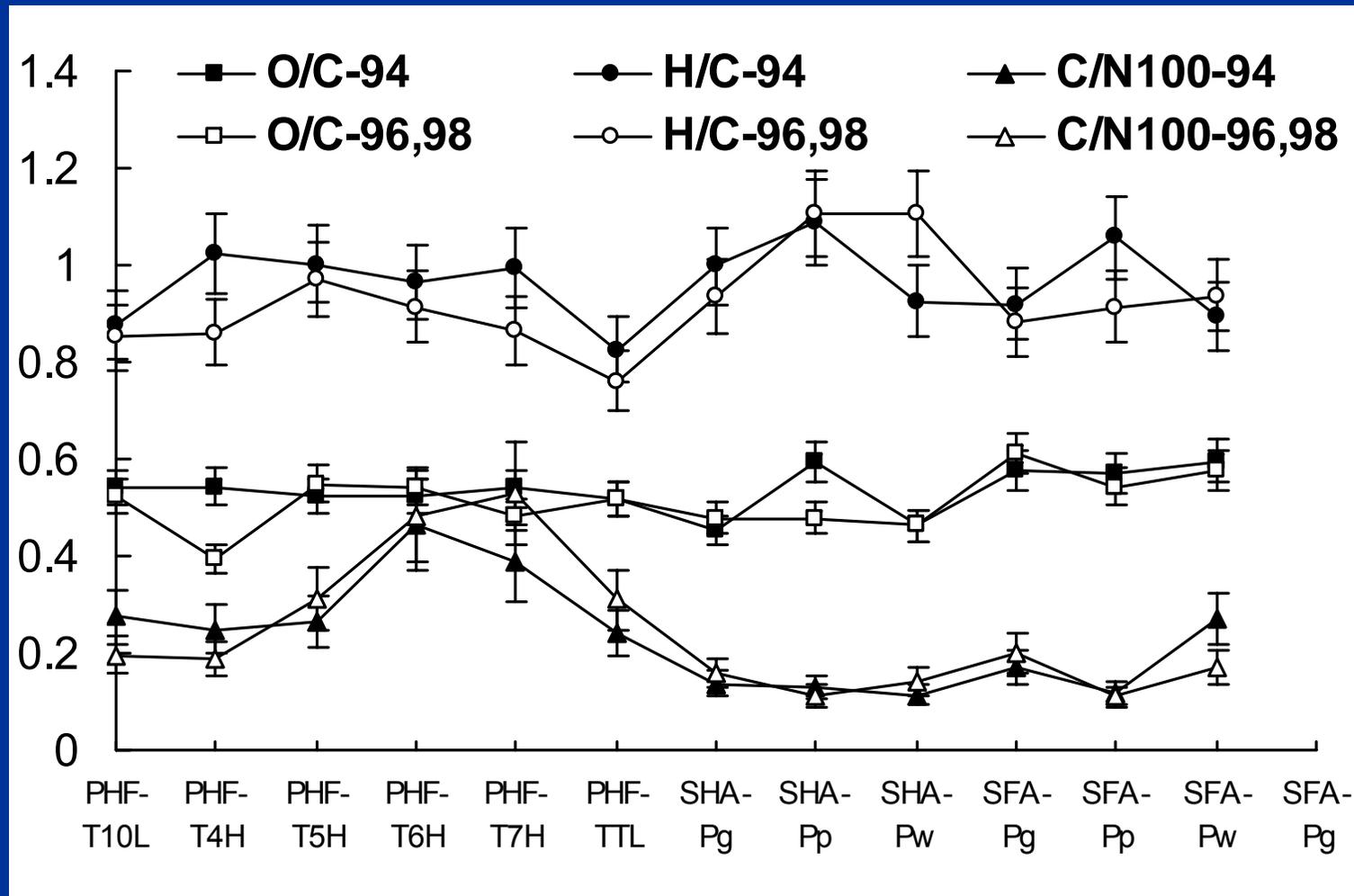
$X = \text{C}, \text{N}, \text{S}$

$$H_{\text{corr}} = \frac{H_{\text{dir}} - H_{\text{H}_2\text{O}}}{100 - \text{Ash} - \text{H}_2\text{O}} \times 100\%$$

$$O_{\Delta} = 100\% - C_{\text{corr}} - H_{\text{corr}} - N_{\text{corr}} - S_{\text{corr}}$$



ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ДАННЫХ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ГВ, ВЫДЕЛЕННЫХ В РАЗНЫЕ ГОДЫ



ВЫВОДЫ

1. Гуминовые вещества характеризуются элементным составом, принципиально отличным от живого органического вещества.
2. Данные по элементному составу могут быть использованы для классификации и выяснения генетической взаимосвязи различных классов гуминовых веществ.
3. По нашим данным, гуминовые и фульвокислоты почв и торфов различаются только содержанием кислорода.
4. Определение элементного состава гуминовых веществ – сложная аналитическая задача из-за отсутствия адекватных стандартов и присутствия неорганической части в пробе.
5. Самым узким местом в определении элементного состава является определение кислорода.



РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов, Д.С. 1990. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: Изд-во МГУ.
2. Rice, J. and MacCarthy, P. 1991. Statistical evaluation of elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* 17, 635-648.
4. Huffman, Jr. E.W.D. and Stuber, H.A. 1985. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. In: *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation, characterization*. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P. (eds.) Wiley, new York, pp. 433-455.
5. Steelink, C. 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation, characterization*. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P. (eds.) Wiley, new York, pp. 457-475.
6. Van Krevelen, D.W. 1961. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel.* 29, 269-284. (Есть на русском языке – «Ван Кревелен – наука об угле» 1960.
7. Visser, S.A. 1983. Application of graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. *Environ. Sci. Technol.* 17, 412-417.
8. Kim, S., Kramer, R.W., and Hatcher, P.G. 2003. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. *Anal. Chem.* 75, 5336-5344.
9. Perdue, E.M. and Ritchie, J.D. 2003. Dissolved Organic Matter in Freshwaters (Review). *Treatise in Geology.* 5, 273-318.
10. Перминова, И.В. Элементный анализ гуминовых веществ. Глава 3. 2000. В: «Анализ, прогноз и классификация гуминовых веществ». Докт. Дисс. МГУ.



СПАСИБО ВСЕМ!

Следующая лекция:

*Структурно-групповой состав гуминовых
веществ*

24.03.2011, 15:30, ауд. 446



21 марта 2011 в 17:00 – семинар

