

P2.11a. STUDY OF HUMIC SUBSTANCES OF DIFFERENT ORIGIN BY MEANS OF QUANTITATIVE ^{13}C AND CORRELATION 2D NMR SPECTROSCOPY

A. B. Permin, D. V. Kovalevskii, N. Hertkorn^{a)}, I. V. Perminova, V. S. Petrosyan, A. Kettrup^{a)}

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^{a)}Institute of Ecological Chemistry, National Research Center for Environment and Health (GSF), Neuherberg, Germany

Humic (HA) and fulvic acids (FA) were isolated from materials of different origin, such as high-land and low-land peats, Podzol and Chernozem soils. The carbon content related to main structural fragments was quantitatively determined by means of ^{13}C NMR [1]. The maximum percentage of aromatic carbons was found in Chernozem HA (47%) whereas the FA of Podzol soils were the most rich in carboxylic groups (20%). Based on the calculated ratio of carbohydrates to aromatic carbon content, $C_{\text{AlkO}}/(C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}})$, all the humic substances (HS) studied are classified into 4 groups, according to their origin:

High-land FA < soil FA < Podzol soil HA < Chernozem HA

The high-land peat HA show intensive cross peaks in their homo- and heteronuclear correlated 2D NMR spectra, assigned to acetal-type CH groups ("anomeric" C-1 carbon of carbohydrates) providing evidence, together with the presence of prominent poor-resolved CHOR signals, of mainly intact nature of the constituent carbohydrates. The signals related to glucose, galactose, and xylose were assigned. The other characteristic feature of the high-land peats is the presence of large amounts of rhamnose and fucose, which contribute significantly to aliphatic integral intensity of the proton spectra of the HS. On the contrary, HS of the low-land peats and soils show only minor amounts of intact carbohydrates. The original carbohydrates are extensively modified at C-1 atom during biodegradation processes in low-land peats and soils. In addition, these HS show considerable amounts of methyl ethers and/or esters.

The fulvic acids of Chernozem soils, as well as HS of low-land peats, contain notable amounts of amino acids, which were identified by the H,H-COSY/TOCSY and H,C-HSQC spectra [2]. The aromatic region, being normally not resolved in one-dimensional ^{13}C and ^1H NMR spectra, showed two well-separated correlations of CH groups having a hydroxyl in ortho-position, and CH groups in ortho-position to hydrogen (according to the presence of aromatic H,H-COSY correlations) or carbon substituents.

[1] Buddrus, J.; Burba, P.; Herzog, H.; Lambert, J. // Anal.Chem., 1989, v. 61, p. 628.

[2] Willker, W.; Engelmann, J.; Brand, A.; Leibfritz, D. // J.Magn.Res.Anal., 1996, v. 2, p. 21.

P2.11b. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ 1D И КОРРЕЛЯЦИОННОЙ 2D СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

А. Б. Пермин, Д. В. Ковалевский, Н. Херткорт^{а)}, И. В. Перминова, В. С. Петросян,
А. Кеттруп^{а)}

Химический Факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, РФ

^{а)}Институт Экологической Химии, Национальный Центр исследования окружающей среды и
здоровья, Нойхерберг, Германия

Гуминовые (НА) и фульвокислоты (ФА) были выделены из различных природных источников – верховых и низинных торфов, дерново-подзолистых и черноземных почв. Содержание углерода основных структурных фрагментов было определено при помощи ¹³C ЯМР спектроскопии [1]. Наибольшее содержание C_{Ar} найдено в НА черноземов (47%), ФА дерново-подзолистых почв отличаются высоким содержанием COOH-групп (20%). По относительному содержанию карбогидратов и ароматического углерода, C_{Alko}/(C_{Ar-O} + C_{Ar}), изученные гумусовые вещества (НС) распадаются на 4 группы, в соответствии с их происхождением:

ФА верховых торфов < ФА почв < НА подзолистых почв < НА черноземов

В Н,С- и Н,Н-COSY спектрах НА верховых торфов наблюдаются интенсивные сигналы, отнесенные к СН-группам ацетального типа (С₁- "аномерный" углерод), что, вместе с выраженной группой неразрешенных сигналов фрагментов CHOR, свидетельствует о преимущественно интактном характере карбогидратов, включенных в структуру гумусовых веществ. Сигналы соответствуют глюкозе, галактозе, ксилозе. Особенностью НС верховых тофов является значительное содержание рамнозы и фукозы, которые вносят существенный вклад в интегральную интенсивность алифатической области протонных спектров. Напротив, НА низинных торфов и почв характеризуются малым количеством интактных карбогидратов и значительным содержанием метиловых эфиров. Предположено, что исходные карбогидраты в процессе биodeградации могут быть существенно модифицированы по атому С₁.

ФА черноземных почв, а также НС низинных торфов содержат значительное количество аминокислот, идентифицированных по Н,Н-COSY и Н,С-HSQC спектрам [2]. Ароматическая область, плохо разрешенная в одномерных ¹³C и ¹H спектрах, дает две хорошо разделенные С,Н-корреляции, относящиеся к СН-группам, имеющим фенольный гидроксил в орто-положении, и СН-группам, в орто-положении к водороду (согласно наличию корреляций в Н,Н-COSY), либо углеродному заместителю.

1. Buddrus, J.; Burba, P.; Herzog, H.; Lambert, J. // Anal.Chem., 1989, Т. 61, С. 628.

2. Willker, W.; Engelmann, J.; Brand, A.; et al., // J.Magn.Res.Anal., 1996, Т. 2, С. 21.

P2.12a. STUDY OF HYDROLYSED HUMIC SUBSTANCES BY ONE AND TWO DIMENSIONAL NMR SPECTROSCOPY

А. В. Пермин, I. V. Perminova, D. V. Kovalevskii, M. V. Yudov, N. Hertkorn^{а)},
V. S. Petrosyan, A. Ketttrup^{а)}

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^{а)}Institute of Ecological Chemistry, National Research Center for Environment and Health (GSF),
Neuherberg, Germany

The composition and structure of products of mild acid hydrolysis (0.2 M HCl) of several humic (НА) and fulvic acids (ФА) was studied with quantitative ¹³C and homo-