

СОДЕРЖАНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)	11
1.1 Элементный состав гумусовых кислот.....	15
1.1.1 Элементный состав гумусовых кислот различного происхождения.....	15
1.1.2 Методические аспекты элементного анализа гумусовых кислот	17
1.2 Структурно-групповой состав гумусовых кислот.....	21
1.2.1 Функциональный состав гумусовых кислот	21
1.2.2 Методические аспекты титриметрического анализа гумусовых кислот	25
1.2.3 Исследование структурно-группового состава углеродного скелета деструктивными методами анализа	29
1.2.4 Исследование структурно-группового состава гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР	31
1.3 Структурно-групповой состав гумусовых кислот различного происхождения по данным ¹³ C ЯМР	35
1.4 Проблемы количественной ¹³ C ЯМР-спектроскопии гумусовых кислот.....	37
1.5 Спектроскопия ПМР гумусовых кислот	45
1.6 Молекулярно-массовый состав гумусовых кислот.....	50
1.6.1 Исследование молекулярно-массового распределения гумусовых кислот методом эксклюзионной хроматографии.....	52
1.6.2 Методические аспекты определения молекулярных масс гумусовых кислот методом эксклюзионной хроматографии.....	54
1.7 Описание строения гумусовых кислот и проблемы классификации.....	56
1.7.1 Использование блок-схем и структурных формул для описания строения гумусовых кислот.....	56
1.7.2 Численное описание строения гумусовых кислот	61
1.8 Комплексообразующие и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к тяжелым металлам	64
1.8.1 Подходы к описанию стехиометрии взаимодействия гумусовых кислот с тяжелыми металлами.....	66
1.8.2 Установление концентрации металлсвязывающих центров в растворах гумусовых кислот.....	67
1.8.3 Влияние кислотной диссоциации ГФК и ионной силы раствора на константу устойчивости комплексов металл-ГФК.....	70
1.8.4 Методы исследования комплексообразования гумусовых кислот с тяжелыми металлами.....	72
1.8.5 Комплексообразование гумусовых кислот с Hg(II)	73
1.8.6 Исследование детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к тяжелым металлам методом биотестирования	76

1.9	Связывающие и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к органическим экотоксикантам.....	77
1.9.1	Связывание органических экотоксикантов гумусовыми кислотами.....	77
1.9.2	Методические аспекты определения констант связывания органических экотоксикантов гумусовыми кислотами	81
1.9.3	Исследование детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к органическим экотоксикантам.....	82
2.	ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ВЫБОРОК ПРЕПАРАТОВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ	88
2.1	Выделение препаратов гумусовых кислот из природных объектов	88
2.2	Описание использованных в работе препаратов	91
3.	ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ	97
3.1	Определение элементного состава препаратов гумусовых кислот в расчете на беззольную безводную пробу	97
3.1.1	Определение CHN, S и O	98
3.1.2	Определение влажности	100
3.1.3	Определение общей зольности и состава зольных элементов ..	101
3.1.4	Схема обработки данных элементного анализа для расчета элементного состава гумусовых кислот.....	107
3.2	Элементный состав препаратов гумусовых кислот, использованных в работе	110
4.	ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ	115
4.1	Одномерная спектроскопия ЯМР ^{13}C и ПМР	115
4.1.1	Качественная характеристика ^{13}C ЯМР- и ПМР-спектров гумусовых кислот	115
4.1.2	Выбор условий регистрации количественных ^{13}C ЯМР-спектров гумусовых кислот.....	118
4.1.3	Структурно-групповой состав исследованных препаратов гумусовых кислот по данным ^{13}C ЯМР	121
4.1.4	ПМР-определение водорода в составе скелетных фрагментов и функциональных групп гумусовых кислот	125
4.1.5	Структурно-групповой состав исследованных препаратов гумусовых кислот по данным ПМР	135
4.1.6	Определение кислотных групп гумусовых кислот титриметрическими методами	140
4.1.7	Сопоставление результатов определения кислотных групп методами ПМР-спектроскопии и титриметрии	143
4.1.8	Расчет фрагментного состава и его применение для характеристики закономерностей строения гумусовых кислот.....	145
4.2	Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C	148
4.2.1	Общая характеристика использованных в работе двумерных гомо- и гетероядерных ЯМР-экспериментов	149
4.2.2	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY-спектры	151
4.2.3	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ TOCSY спектры	153

4.2.4	^1H , ^{13}C HSQC спектры.....	156
4.2.5	Сравнительный анализ результатов двумерных ЯМР-экспериментов	160
4.3	Определение структурно-группового состава негидролизующей и гидролизующей части гумусовых кислот	162
4.3.1	Одномерная спектроскопия ЯМР ^{13}C	163
4.3.2	Двумерная спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C	166
4.3.3	Определение углеводного состава гидролизующей части гумусовых кислот методом ВЭЖХ.....	167
5.	ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ	173
5.1	Выбор оптимальных условий анализа	173
5.2	Обоснование выбора образца сравнения для определения молекулярных масс гумусовых кислот.....	178
5.3	Характеристика молекулярно-массового состава исследованных препаратов гумусовых кислот	182
6.	ГЛАВА 6. КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ПО ПРОИСХОЖДЕНИЮ И ФРАКЦИОННОМУ СОСТАВУ	195
6.1	Характеристика полученного массива данных.....	195
6.2	Классификация с использованием интегральных дескрипторов состава.....	201
6.3	Классификация с использованием расширенного набора дескрипторов молекулярно-массового состава.....	206
6.3.1	Классификация по методу <i>K</i> -ближайших соседей	207
6.3.2	Классификация с использованием нейросетей	212
7.	ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАЮЩИХ И ДЕТОКСИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ.....	217
7.1	Исследование комплексообразующих свойств гумусовых кислот по отношению к Hg(II)	218
7.1.1	Определение содержания ртути-связывающих центров в гумусовых кислотах	222
7.1.2	Определение кажущихся констант устойчивости комплексов гумусовых кислот с Hg(II)	226
7.2	Исследование связывающих свойств гумусовых кислот по отношению ПАУ и атразину	235
7.2.1	Определение констант связывания гумусовых кислот с ПАУ.....	236
7.2.2	Определение констант связывания пирена гидролизованными препаратами гумусовых кислот.....	240
7.2.3	Зависимость констант связывания ПАУ гумусовыми кислотами от pH и ионной силы среды	241
7.2.4	Определение констант связывания гумусовых кислот с атразином	247
7.3	Концепция константы детоксикации как количественной характеристики детоксицирующих свойств гумусовых кислот	250
7.4	Исследование детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к Hg(II)	253
7.4.1	Выбор условий биотестирования для изучения детоксикации Hg(II) гумусовыми кислотами	253

7.4.2	Определение констант детоксикации Hg(II) гумусовыми кислотами.....	258
7.5	Исследование детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к ПАУ.....	262
7.5.1	Выбор условий биотестирования для изучения детоксикации ПАУ гумусовыми кислотами.....	263
7.5.2	Определение констант детоксикации ПАУ гумусовыми кислотами.....	264
7.5.3	Сравнение связывающих и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к ПАУ.....	266
7.6	Исследование детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к атразину.....	268
7.6.1	Выбор условий биотестирования для изучения детоксикации атразина гумусовыми кислотами.....	268
7.6.2	Определение констант детоксикации атразина гумусовыми кислотами.....	271
7.6.3	Сравнение связывающих и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к атразину.....	273
8.	ГЛАВА 8. ПРОГНОЗ СВОЙСТВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕСКРИПТОРОВ СОСТАВА.....	276
8.1	Корреляционная взаимосвязь дескрипторов состава и прогнозируемых свойств.....	277
8.2	Прогностические модели, полученные методом множественной регрессии.....	281
8.3	Прогностические модели, полученные методами многокомпонентного анализа.....	284
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	295
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	298
	ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ.....	300
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	301
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	319