

Образовательная магистерская программа
«Химия альтернативного органогенного сырья».
Часть 1. Химия гуминовых веществ

Основные разделы курса

№ пп	Наименование раздела	Лекции (ч)	Дата
1.	Введение. «Зеленая химия» и биоэкономика. Происхождение и основные виды органогенного сырья. Нефть и нефтепереработка. Биомасса и концепция БПЗ. Гумифицированная биомасса. Определение и классификация гуминовых вещества.	2	10.03.2011
2.	Представления о химическом пространстве гуминовых веществ и других природных соединений. Элементный состав ГВ и способы его определения.	2	17.03.2011
3.	Структурно-групповой состав ГВ и методы его определения. ЯМР спектроскопия гуминовых веществ.	2	24.03.2011
4.	Молекулярно-массовый состав ГВ и методы его определения. Способы разделение сложных смесей гуминовых веществ.	2	31.03.2011
5.	Основы масс-спектрометрии	2	08.04.2011
	Масс-спектрометрия сверхвысокого разрешения и ее применение для анализа гуминовых веществ	2	14.04.2011
6.	Биологическая активность гуминовых веществ и способы ее количественной оценки .	2	21.04.2011
	Зачет	4	28.04.2011
	Всего	18	

Форма итогового контроля: Зачет с оценкой

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

1. Введение

Цели, задачи и предмет курса. По мере роста мировой потребности в нефти при истощении ее ресурсов острую актуальность приобретает разработка и внедрение новых принципов и технологий производства топлива и химических продуктов на основании альтернативного и возобновляемого органического сырья.

Альтернативное органическое сырье представлено ископаемыми и техногенными ресурсами. К альтернативному ископаемому относится оксигенированное органогенное сырье, не нашедшее широкого применения в производстве топлива и химических продуктов. К такому сырью относятся гумолиты (кора выветривания бурого угля), торфа, сапропель, горючие сланцы, и др. Техногенными источниками альтернативного сырья являются органические отходы промышленности (активный ил, отработанные щелока целлюлозно-бумажных комбинатов, отходы кожевенной и текстильной промышленности, и др.) и сельского хозяйства (компосты). Основным органическим компонентом указанного сырья являются гуминовые и гуминоподобные соединения, образующиеся в процессе химического и микробиологического разложения растительной и животной биомассы.

Возобновляемым называется сырье, полный цикл получения которого можно осуществить за краткий (в шкале человеческой жизни) промежуток времени, не превышающий нескольких лет. К такому сырью относится свежая растительная биомасса, включая быстрорастущие виды деревьев. Основными органическими компонентами биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. При этом целлюлоза и гемицеллюлоза имеют наибольшее значение для производства биотоплива, основанного на процесс ферментации глюкозы в этанол. В то же время лигнин и продукты его разложения, не используемые для производства биотоплива, представляют собой ценное гуминоподобное сырье для получения различных химических продуктов.

Происхождение и основные виды альтернативного органогенного сырья: гумолиты, торф, сапрпель, горючие сланцы, компосты. Гуминовые вещества как продукты разложения биомакромолекул, входящих в состав растительной и животной биомассы (целлюлозы, лигнины, белки, липиды). Гумификация как самопроизвольный процесс абиотическо-микробной трансформации отмершего органического вещества в окислительных условиях. Гипотезы гумификации. Состав гуминовых веществ из различных источников и его взаимосвязь с условиями и предшественниками гумусообразования. Принципы выделения ГВ из различных источников: почвы, вод, торфа.

2. Элементный состав гуминовых веществ и их предшественников. Способы определения элементного состава ГВ и методы визуализации данных. Характеристика элементного состава ГВ по сравнению с биомакромолекулами – предшественниками. Диапазон содержаний основных конституционных элементов (С, Н, N, О, S) в составе ГВ. Специфика элементного состава ГВ: наличие органической и неорганической части. Этапы элементного анализа гуминовых веществ. Принцип автоматического полумикроанализа гуминовых веществ (С, Н, N, S, О). Подготовка пробы гуминовых веществ к элементному анализу. Влияние присутствия гигроскопической воды на результаты анализа. Расчет элементного состава на беззольную, безводную пробу. Расчет атомных соотношений. Диаграммы Ван Кревелена. Принципы расчета линий на диаграмме Ван Кревелена, соответствующих процессам конденсации, дезалкилирования, декарбоксилирования, окисления и восстановления. Понятие о химическом пространстве гуминовых веществ.

3. Строение и структурно-групповой состав гуминовых веществ. Применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C и ^1H для структурного анализа ГВ. Способы описания строения гуминовых веществ. Понятие о структурной ячейке. Средние структурные формулы. Структурно-групповой состав гуминовых веществ. Явление ядерного магнитного резонанса. Понятие о химическом сдвиге: качественный анализ ЯМР спектров. Количественный анализ ЯМР-спектров: интегрирование. Понятие о релаксации. Сложности получения количественного спектра для ^{13}C ЯМР спектроскопии. Применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения строения гуминовых веществ. Подготовка пробы к анализу ГВ методом спектроскопии ЯМР. Основные диапазоны отнесений в ^1H и ^{13}C -ЯМР спектрах гуминовых веществ. Ароматические и углеводные фрагменты. Условия получения количественного ^{13}C ЯМР спектра для гуминовых веществ. Изменение содержания углеводного и ароматического углерода в ряду гуминовые вещества вод – почв - торфа – угля. Проблема подвижных протонов. Условия регистрации ПМР спектра гуминовых веществ, позволяющие наблюдать как скелетные, так и подвижные протоны.

4. Молекулярно-массовый состав гуминовых веществ и способы его определения. Гель-хроматография: достоинства и недостатки метода в применении к анализу гуминовых веществ. Молекулярно-массовое распределение полимеров и способы его характеристики. Средние молекулярные массы. Методы определения среднечисленной молекулярной массы. Методы определения средневзвешенной молекулярной массы. Гель-хроматография – принципы метода и его ограничения. Понятие о неэксклюзионных эффектах: ионная сверхэксклюзия и сорбция. Способы компенсации неэксклюзионных эффектов. Условия гель-хроматографического анализа гуминовых веществ. Калибровочные

вещества, используемые для анализа гуминовых веществ. Калибровочная кривая. Расчет кривой молекулярно-массового распределения. Характеристики молекулярно-массового состава ГВ в зависимости от источника и способа фракционирования.

5. Основы масс-спектрометрии. Определение масс-спектрометрии. Эксперимент Томсона. Конструктивная схема масс-спектрометра. Понятие о разрешении. Способы ионизации молекул: электронный удар, химическая ионизация, электроспрей, лазерная десорбция/ионизация из матрицы. Ионная оптика масс-спектрометров. Ионная ловушка. Анализаторы масс. Принципы ГХ-МС и ВЭЖХ-МС. Интерпретация масс-спектра. Определение массы. Изотопы

6. Основы масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения и ее применение для анализа гуминовых веществ. Масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР). Понятие об ультравысоком разрешении. Принцип работы ИЦР МС. Обработка информации в масс-спектрометрии с преобразованием Фурье (МС ПФ). Гармонизация поля в ИЦР ячейке. Применение ИЦР МС для анализа гуминовых веществ. Принципы обработки получаемых многомерных данных. Алгоритм статистики разности масс. Графические методы визуализации ИЦР данных: диаграмма Кендрика, диаграмма ван Кревелена, графы.

7. Биологическая активность гуминовых веществ и способы ее оценки. Основные составляющие биологической активности ГВ: прямое воздействие на живые организмы и косвенное воздействие посредством изменения условий их обитания. Использование ГВ в качестве биологических агентов для сельского хозяйства, ветеринарии и медицины. Гипотезы о природе биологической активности ГВ: ГВ как источник питания, фитогормональные свойства ГВ, взаимодействие с ферментами, антиоксидантная активность. ГВ как редокс-соединения. Использование меченных тритием ГВ для оценки поступления ГВ в живые организмы. Метод введения тритиевой метки в ГВ. Достоинства тритиевой метки. Исследование липидной фракции. Токсичность ГВ. Антивирусная активность ГВ. Антимикробная активность. Токсичность для человека. Основные тренды в изучении биологической активности ГВ.

Основная литература

1. Зоркий, П.М. Структурная химия на рубеже веков. Российский химический журнал. 2001. XLM, № 2, с. 1-8
2. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов. Дисс. ... докт. биол. наук. 2008. М., МГУ. (www.humus.ru)
3. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М., Бином. Лаборатория знаний. 2003. - 493 с.
4. Лунин В.В., Е.С.Локтева «Зеленая» химия в России. В сб. *Зеленая химия в России*. Под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.:2004. Изд-во МГУ, с. 146-162.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., Изд-во МГУ, 1990.- 361 с.
6. Перминова И.В., Жилин Д.М. 2004. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии. *Зеленая химия в России*. Сб. статей. Под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.: Изд-во МГУ, с. 146-162. (www.humus.ru)
7. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых веществ. Дисс. ... докт. хим. наук. 2000. М., МГУ. (www.humus.ru)
8. Ragauskas, A. J., et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science* 2006, 311, 484-489.

Дополнительная литература

1. Дебабов В. Г.. Химия без нефти. Химия и жизнь. 2005. №4.
2. Литвинов М.. Укрощение лигнина. Химия и жизнь. 2006. №2.

3. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века. Химия и жизнь. 2008. №1. С. 50-55. (www.humus.ru)
4. Перминова И.В. Гуминовые вещества – альтернатива биомассе. Химия и жизнь. 2008. №12. С. 4-9. (www.humus.ru)

Программу подготовили:

д.х.н. И.В. Перминова (разделы 1-4),
к.ф.-м.н. А.С. Кононихин (разделы 5-6),
д.б.н. Н.А. Куликова (раздел 7).