

УДК 612.015

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ САПРОПЕЛЯ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ (Г. ПРИМОРСКО-АХТАРСК)

О.С. Половецкая¹, В.В. Платонов¹, А.С. Сапаров², А.А. Хадарцев³

¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н.Толстого, 300026, Тула, проспект Ленина, 126, Россия, olpolog71@mail.ru;

²КазНИИ почвоведения и агрохимии им. У.У. Успанова, 050060, Алматы, пр. Аль-Фараби, 75в, Казахстан, ab/saparov@mail.ru

³Тульский государственный университет, медицинский институт, 300028, Тула, ул. Болдина, 128, Россия, <http://khadartsev.ru>

В статье приведены результаты комплексного исследования химического состава различных экстрактов сапропеля Краснодарского края (г. Приморско-Ахтарск). Установлено, что органическое вещество экстрактов имеет достаточно сложный характер, включая соединения алифатической, гидроароматической, алициклической, ароматической, гетероциклической природы, широкий набор аминокислот, сахаров, водорастворимых карбоновых кислот, стероидных и алкалоидных компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Сапропелевые отложения – одно из характерных образований галоценового периода – самой молодой геологической эпохи, и в них ярко отразилось развитие геологических и климатических условий, изменение ландшафта, растительного покрова и животного мира после отступления ледника. Основным процессом в сапропелеобразовании является разложение исходного растительного и животного органического материала (ОМ), главным образом, под влиянием микроорганизмов, а также синтеза последними новых соединений, которые, как и продукты их метаболизма, остаются в формирующейся сапропелевой залежи. Механизмы сложных биохимических преобразований исходного биологического материала в сапропель, последующего его генезиса, а также состав сапропеля, до настоящего времени, остаются наименее изученными.

В составе ОМ сапропелей обнаружены битумы, водорастворимые, легко- и трудно гидролизуемые вещества, гуминовые, гиматомелановые и фульвокислоты, гумин, целлюлоза, лигнин, липиды, каротиноиды, ксантофиллы, спирты, альдеги-

ды, кетоны, карбоновые и аминокислоты, сахара, стерины, производные хлорофилла, фосфолипиды, углеводороды, витамины, ферменты, антибиотики, что определяет высокую биологическую активность сапропелей и препаратов на их основе.

Сапропели давно применяются в медицине и ветеринарии, оказывая положительное влияние на нервную, эндокринную, сердечно-сосудистую системы, улучшают состояние опорно-двигательного аппарата, стимулируют процессы метаболизма в печени. Присутствие в сапропелях антибиотиков и отсутствие патогенных микроорганизмов обеспечивает быстрое прекращение воспалительных процессов, хорошее излечение экзем, дерматитов, ожогов, флегмонов, маститов, фурункулезов, хронических гастритов, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки за счет усиления фагоцитарной активности лейкоцитов в крови и регенерации ткани.

В зависимости от состава и свойств сапропели могут использоваться самостоятельно, а также с минеральными добавками и компостироваться. Весьма перспективно их применение в земледелии в качестве удобрений и известковых

материалов, в животноводстве и ветеринарии в качестве кормовых добавок.

Широкое применение сапропелей должно основываться на достаточно подробном знании химического состава их органической и минеральной составляющей.

Вышеизложенное обуславливает актуальность исследований в области изучения вещественного состава сапропелей [1-7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – сапропель Краснодарского края (г. Приморско-Ахтарск). Для установления вещественного состава сапропеля использованы: технический, элементный, количественный функциональный, дифференциально-термический и дифференциально-термогравиметрический, рентгено-флуоресцентный и рентгено-фазовый, эмиссионный спектральный анализы, ИК-Фурье, УФ/ВИС, ¹H ЯМР-спектроскопия, экстракция (водная, кислотная, щелочная, органическими растворителями различной полярности), криоскопия, препаративная тонкослойная хроматография со специфическими реагентами.

Технический анализ сапропеля включал определение влажности, зольности, органолептических характеристик, степени разложения, кислотности.

Элементный анализ выполнялся на автоматическом анализаторе фирмы «Carla Erba» модель 1100. Условия: температура в реакторе окисления, заполненного Cr₂O₃/CuO, 1100 °С; газ-носитель – гелий. Температура в восстановительном реакторе 650 °С, наполнитель – медная стружка. Температура хроматографической колонки 127 °С, стационарная твердая фаза – хромосорб-102, детектор – катарометр по теплопроводности. Окислитель – AgMnO₄, стандарт – 9-нитроантрацен.

Дифференциально-термический и дифференциально-термогравиметрический ана-

лизы выполнялись на дериватографе Q-1500 (Венгрия). Навеска пробы 500 мг. Начальная температура 20 °С, конечная – 1000 °С. Скорость подъема температуры 10 °С/мин. Масштабы: TG-500, ДТА – 500, DTG-500.

Рентгено-флуоресцентный анализ выполнялся на энергодисперсионном спектрометре «Oxford instruments ED-2000» при следующих условиях: для «средних» элементов - рентгеновская трубка с родиевым анодом, фильтр первичного рентгеновского излучения тонкий родиевый, напряжение на трубке 35 кВ, ток 31 мА, время съемки 300 с; для «тяжелых» элементов - фильтр первичного рентгеновского излучения толстый медный, напряжение на трубке 50 кВ, ток 242 мА, время съемки 300 с; для «легких» элементов - фильтр не использует, напряжение на трубке 5 кВ, ток 485 мА, время съемки 300 с.

Эмиссионный спектральный анализ выполнялся на спектрографе ИСП-30 с кварцевым трехлинзовым конденсором. Электроды угольные, безборные, выточенные в форме рюмочки (Чехия). Дуговой промежуток 1,5 мм, ширина щели спектрографа 10 мкм, пластинки спектрографические тип ЭС; проявитель – контрастный, метолгидрохиноновый, экспозиция – 10 мин. Расшифровка спектрограмм осуществлялась с помощью атласа спектров из комплекта прибора. Фотометрирование плотности почернения линий элементов для полуколичественной оценки их содержания проводилось на микрофотометре типа МФ-2.

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Impact 400d (фирма Nicolet, США) в области спектра 4000-400 см⁻¹ с образцами в таблетках KBr. Диаметр таблетки – 3 мм, количество сканирований – 16, разрешение 4 см⁻¹. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии [8].

УФ/ВИС-спектры снимались на спектрофотометре «Спекорд М40» (Германия) и СФ-46 в растворе спектрально чистого октана, четыреххлористого углерода, этанола. Концентрация растворов 10^{-3} - 10^{-4} моль/л. Кюветы кварцевые, спектральная область 200-800 нм.

Анализ водорастворимых продуктов осуществлялся методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на активированных стандартных пластинках «Silufol» размером 20x20 см. Длина пробега смеси растворителей 100 мм. В качестве «свидетеля» использовались стандартные растворы индивидуальных органических кислот, сахаров и аминокислот. Системы элюентов и проявители:

1. Аминокислоты: изопропанол : 25 %-ный раствор гидрата аммиака (7:3, об.); проявитель – 0,1 %-ный раствор нингидрина в ацетоне.

2. Органические кислоты: этанол : бензол : 25 %-ный раствор гидрата аммиака (4:2:1, об.); проявитель – бромкрезоловый пурпурный.

3. Сахара: изопропанол : метилэтилкетон : вода : 25 %-ный раствор гидрата аммиака (20:10:1:1, об.); проявитель – 0,1 н. раствор нитрата серебра : 5 н. раствор гидрата аммиака (1:1, об), сушка 10 мин при 15 °С.

Количественное содержание соединений определялось с использованием растворов с известной массовой долей стандарта.

Молекулярная масса определялась методом криоскопии по Раути в камфоре, а также в 2,4,6-трибромфеноле.

Экстракция сапропеля осуществлялась в аппарате Сокслета с использованием гексана, толуола, хлороформа, ацетона, этанола при их температурах кипения.

Извлечение водорастворимых веществ (ВРВ) проводилось в аппарате Сокслета при температуре кипения дистиллированной воды в течении 24 ч.

Легкогидролизуемые (ЛГВ) и трудногидролизуемые (ТГВ) вещества выделялись последовательной обработкой сапропеля при 90 °С в течение 2 ч.: гемицеллюлоза – раствором соляной кислоты с массовой долей 2 %; уроновые кислоты – раствором соляной кислоты с массовой долей 12 %; целлюлоза – раствором серной кислоты с массовой долей 80 %. Был получен также негидролизуемый остаток сапропеля (гумин).

Щелочным гидролизом при 90 °С в течение 2 ч 0,1 н. раствором гидроксида калия и последующим действием на выделенные гуминовые вещества раствором соляной кислоты с массовой долей 10 % были извлечены фульвокислоты и гуминовые кислоты. Последующим кипячением гуминовых кислот в 50 %-ном этаноле были получены гиматомелановые кислоты и гумин.

Функциональный состав экстрактов определялся: фенольные гидроксилы модифицированным баритным методом; спиртовые гидроксилы модифицированным методом Огеа, Портера и Уиллица; кетонные и хиноидные группы по методике [9-11]; карбоксильные модифицированным хемосорбционным методом с ацетатом кальция; йодное число по методике [9-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный и количественный состав водного экстракта сапропеля характеризовался ТСХ, результаты которой приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что основу аминокислот составляют лейцин, валин, аспаргин и аспаргиновая кислота, как известно, наиболее стабильные при диagenезе. Меньший вклад вносят L-α-аланин, глицин, фенилаланин.

Сахара представлены D-галактозой и D-глюкозой; водорастворимые карбоновые кислоты – щавелевой, винной, галловой, янтарной, терефталевой, в следовых

количествах присутствуют яблочная и адипиновая кислоты.

Из сапропеля получено 5 экстрактов, характеристика каждого из них составлялась на основе комплексного исследования.

1. Гексановый экстракт

По внешнему виду экстракт – высоковязкая жидкость, при охлаждении кото-

рой образуются желтые игольчатые кристаллы со специфическим запахом сероводорода. Выход (масс. % ОМ) 1,52; средняя молекулярная масса (а.е.м.) 580; элементный состав (масс. % daf): С 75,0; Н 10,2; N 0,3; O+S 14,5; Н/Сат 1,632; СО (степень окисленности) -1,342; молекулярная формула $C_{36,25}H_{59,16}N_{0,07}O+S_{5,26}$.

Таблица 1. Качественный и количественный состав водного экстракта сапропеля

№ п/п	Компонент	Содержание, масс. % · 10 ² от сапропеля
Аминокислоты		
1	Лейцин	11,85
2	Фенилаланин	0,87
3	Валин	2,32
4	L-α-аланин	1,47
5	Глицин	1,41
6	Аспарагин	2,73
7	Аргинин	0,15
8	Лизин	0,32
9	Аспарагиновая кислота	6,15
10	Тирозин	0,18
11	Гистидин	0,15
12	Цистеин	0,57
13	Триптофан	0,18
14	Глутамин	0,23
15	Серин	0,33
16	Изолейцин	0,41
Сумма аминокислот		29,32
Сахара		
1	Арабиноза	0,23
2	Галактоза	2,48
3	Глюкоза	0,61
4	Рамноза	0,23
5	Лактоза	0,32
Сумма сахаров		3,48
Водорастворимые карбоновые кислоты		
1	Щавелевая	0,56
2	Янтарная	0,24
3	Адипиновая	0,08
4	Пимелиновая	0,02
5	Винная	0,38
6	Яблочная	0,05
7	Салициловая	0,02
8	о-Фталевая	0,02
9	Галловая	0,02
10	Феруловая	0,38
11	Ванилиновая	0,08
12	Сиреневая	0,02
13	Терефталевая	0,39
14	Метилянтарная	0,09
Сумма водорастворимых карбоновых кислот		2,35

Методами рентгено-флуоресцентного, эмиссионного и атомно-адсорбционного анализов в составе экстракта установлено присутствие: Al, Si, S, Fe, Cu, Ni, Co, Mo, Zn, Ti, Br, I, Ag, Pb, Mn.

В ИК-Фурье спектре идентифицированы полосы поглощения (п.п.) следующих структурных фрагментов (ν , см^{-1}):

- очень интенсивные п.п. C-H , C-H_2 и C-H_3 -групп алкановых и циклоалкановых структур (2961, 2926, 2854, 2750, 2862, 1469, 1450, 1382, 1315, 1350, 1230, 1260, 730, 720, 980); расщепление п.п. (720) указывает на присутствие изоалканов;

- слабые п.п. ароматических ядер (3100-3000, 1600-1500), серия п.п. (1200-900, 900-650);

- средней интенсивности п.п. карбоксильной групп кислот, кетонов, хинонов (1725-1700, 1320-1280, 2740-2680, широкие 3100-2500, 960-875), а также несущественной примеси ненасыщенных двойных связей (1622-1610, 1640, 990, 960, 680);

- п.п. (2830-2815) валентных колебаний $-\text{OCH}_3$ групп; (1270-1230) – C-O -колебания арилалкиловых и ароматических эфиров;

- валентные колебания $-\text{OH}$ групп спиртов и фенолов (3500-3450, 3590-3420), связанных меж- и внутримолекулярными водородными связями;

- валентные N-H колебания пиррольных циклов (3440-3400), пиридиновых и пуриновых циклов, первичных и вторичных аминов (3500-3300, 3060-3010), валентные C-H и деформационные C-H (1000-960, 825-775), валентные C-C и C-N (1580-1320);

- п.п. тиофеновых циклов (1535-1515, 1455, 1430, 1345-1330), сульфидов и дисульфидов (575-500).

В УФ/ВИС-спектрах ($\lambda_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$): 250, 272, 430, 530, 596, 756 (нм). Максимумы поглощения (250, 277, 430 нм) указывают на наличие в экстракте кетонов или кар-

боновых кислот циклического или ненасыщенного типа, не исключено стероидного или тритерпеноидного типа.

Согласно данным количественного функционального анализа основу экстракта составляют (мг-экв/г): кетонные (2,15) и карбоксильные (0,63) группы. Идентифицированы витамины, хлорофиллы и флавоноиды.

2. Толуольный экстракт

Выход (масс. % ОМ) 0,76; средняя молекулярная масса (а.е.м.) 783; элементный состав (масс. % daf): С 81,6; Н 10,7; N 0,5; O+S 7,2; Н/С_{ат} 1,574; СО -1,441; молекулярная формула $\text{C}_{53,43}\text{H}_{84,07}\text{N}_{0,28}\text{O}+\text{S}_{3,37}$.

В ИК-Фурье спектре идентифицированы п.п. структурных фрагментов (ν , см^{-1}):

- очень интенсивные п.п. C-H , C-H_2 и C-H_3 -групп алкановых и циклоалкановых фрагментов (2960, 2920, 2875, 2750, 2854, 2740, 1469, 1469, 1440, 1382, 1265, 730, 720, 960); широкая интенсивная п.п. (1382) свидетельствует о преимущественном связывании C-H_3 -групп с неароматическими структурами; интенсивная п.п. (720) – о присутствии длинных алкильных цепей $(\text{C-H}_2)_n$, где $n > 5$, средняя длина которых оценивается серией п.п. (1077, 1050, 1031) и составляет C_{20} ;

- п.п. ароматических циклов (3100, 3080, 3030), дублет (1600-1500), более высокая интенсивность п.п. (1600) указывает на преобладание неконденсированных ароматических циклов (серия п.п. 900-650 и 1200-905);

- средней интенсивности п.п. простых эфиров (1077, 1123, 1173, 1250, 1265, 2815, 2990), кетонных групп (1690, 1700, 1713, 1720, 1745), первичных и вторичных алифатических аминов (3350-3310, 1469, 1490, 1580, 1360-1265, 1265-1173), двойной связи (1680, 1659, 895, 888, 805, 680), возможно, терпенов;

- малоинтенсивные п.п. хиноидных групп (1675, 1645), сложных эфиров и лактонов (1740, 1750, 1780), включая и мети-

ловые эфиры (1440-1435, 1382, 1362, 1123, 790-750);

- п.п. (3550-3450, 3590-3420) - валентные колебания -ОН групп спиртов и фенолов, связанных меж- и внутримолекулярными водородными связями;

- п.п. (3700-3440) - валентные колебания N-H пиррольных, (3700-3500) пиримидиновых и пуриновых циклов, первичных и вторичных аминов;

- п.п. (1530-1510, 1470-1455, 1382-1350) - тиофеновые циклы, (575-500) - сульфиды и дисульфиды;

- п.п. в области (2800-2700) могут быть отнесены к хинолизину, морфолину или N-этилпиперидину.

Наличие в УФ/ВИС-спектре ($\lambda_{\max}/\epsilon_{\max}$) максимума поглощения 450 нм может быть обусловлено каротиноидами, производными витамина А, а также - α , β -дикетонами, или ненасыщенными кетонами; 545 нм - флавоноидами; 603 нм - пиррольными пигментами.

Основу функциональных групп составляют (мг-экв/г): хиноидные (1,55), кетонные (1,23) и фенольные (0,65).

3. Хлороформный экстракт

Выход (масс. % ОМ) 0,65; средняя молекулярная масса (а.е.м.) 1015; элементный состав (масс. % daf): С 75,3; Н 9,7; N 0,7; O+S 14,3; Н/С_{ат} 1,546; СО -1,261; молекулярная формула C_{63,69}H_{98,45}N_{0,51}O+S_{9,07}.

В ИК-Фурье спектре идентифицированы п.п. (ν , см⁻¹):

- очень интенсивные п.п. СН, СН₂ и СН₃-групп алкановых и циклоалкановых фрагментов (2930, 2915, 2849, 2740, 1440, 1417, 1382, 1291, 1265, 720, 751, 950); наличие расщепленной полосы (751-720) обусловлено присутствием разветвленных алкановых цепей или алкильных заместителей; широкая интенсивная п.п. (1382) указывает на преимущественное связывание СН₃-групп с неароматическими фрагментами; интенсивная п.п. (720) - на присутствие длинных алкильных

цепей (СН₂)_n, где n > 5, средняя длина которых оценивается серией п.п. (1017, 1030, 1041, 1077) и составляет С20;

- п.п. ароматических циклов (3100, 3080, 3060, дублет 1600-1500) с доминированием неконденсированных ароматических циклов (серия п.п. 900-650 и 1200-905);

- средней интенсивности п.п. простых эфиров (1077, 1128, 1179, 1250, 1265, 2815, 2990), кетонных групп (1690, 1700, 1715, 1734); первичных и вторичных алифатических аминов (3350-3310, 1474, 1490, 1580, 1370-1265, 1179-1291), двойных связей (1668, 1637, 895, 805, 680, 697); валентные колебания С-О (димер) жирных кислот с длинной цепью;

- средней интенсивности п.п. хиноидных групп, находящихся в различных циклах (1668, 1637, 1645), кетонных групп, сопряженных с фенильным фрагментом (1685-1635), а также сложных эфиров и лактонов (1734, 1780), включая и метиловые эфиры (1440-1410, 1382, 1370, 1128, 790-751);

- п.п. в областях (2600-2500) и (2800-2700) могут быть отнесены на присутствие ангидридов карбоновых кислот, хинолизина, морфина, N-этилпиперидина;

- п.п. (3550-3450, 3590-3420) обусловлены валентными колебаниями -ОН групп спиртов и фенолов, связанных меж- и внутримолекулярными водородными связями;

- п.п. (1637) - вторичные амиды (I-амидная полоса) и 1655-1620) первичные амиды (II-амидная полоса);

- п.п. (3440-3400, 1550, 1500) - пиррольные, (1535-1510, 1455-1430 и 1382-1345) тиофеновые гетероциклы;

- п.п. (575-500) - сульфиды и дисульфиды.

В УФ/ВИС-спектре ($\lambda_{\max}/\epsilon_{\max}$) экстракта максимум поглощения 450 нм - каротиноиды, производные витамина А, α -, β -дикетоны, ненасыщенные кетоны; 545 нм

– флавоноиды; 603 нм – пиррольные пигменты.

Основу функциональных групп составляют (мг-экв/г): хиноидные (2,82), кетонные (1,90) и фенольные (1,10).

4. Ацетоновый экстракт

Выход (масс. % ОМ) 0,80; средняя молекулярная масса (а.е.м.) 1125; элементный состав (масс. % daf): С 71,5; Н 8,1; N 1,2; O+S 19,2; Н/Сат 1,360; СО -0,957; молекулярная формула $C_{70,41}H_{95,72}N_{1,01}O+S_{14,18}$.

В ИК-Фурье спектре идентифицированы п.п. ($\nu, \text{см}^{-1}$):

- ароматических циклов (3100-3000, 1600-1500, серия 1200-900, 900-650), причем неконденсированных (900-650 и 1200-905), в основном нафталиновые, сопряженные –С=С-связи (1605);

- п.п. СН, СН₂- и СН₃-групп алкановых и циклоалкановых структур (2974, 2918, 2952, 2874, 2851, 2748, 2760, 2775, 2791, 1450, 1466, 1383, 1320, 1248, 1260, 978, 721), присутствие углеводов циклического характера подтверждается совокупностью п.п. (3416-3340, 2953, 2918, 2851, 2860, 2874, 1466, 1450, 1383, 1080, 1060, 1103, 721), которые содержат алкильные заместители различной длины (3080-3024, 3069, 1641, 1600, 978, 887, 876, 827, 815), включающими двойные связи (2974, 1600, 1641, 3080, 1415, 1466, несколько п.п. в области 800-650, 978, 1664, 1680), возможно за счет терепнов; широкая интенсивная п.п. (1383) свидетельствует о том, что СН₃-группы преимущественно связаны с неароматическими фрагментами, например, с циклоалкановыми, п.п. (721) – наличие алкильных цепей (СН₂)_n при n > 4 (2974, 2874, 1466, 1383, 721, 700), п.п. (1171, 2918, 2851 – СН₂; 1466, 1450 – СН₃ – разветвленные цепи);

- кетоны (1664, 1722), в том числе: ненасыщенные (1675) и α-гидроксикетоны (1722-1745, 1664-1623, 1560-1530); арилкетоны, семичленные

кетоны, дикетоны (1685, 1722, 1745), фенолы (3620-3589, 3252-3200, 3396, 3406, 1215, 1515-1415, 1248-1171); спирты (1150-950, 1300-1150) стеринны (3024, 3034, 1664, 978, 934, 827, 798), в частности п.п. (3452-3406, 1060, 1080, 978, 858, 805) – β-ситостерин; вторичные циклические спирты (3601-3549, 1120-1030, 1360-1350, 3700, 3676-3670), связанные меж- и внутримолекулярными водородными связями;

- карбоновые кислоты (3589-3506, 1800-1722, 1383-1248, 1170-1080), широкая п.п. (3333-2847) и интенсивная п.п. С=О (1722) – подтверждают наличие алифатических карбоновых кислот; α, β-ненасыщенных (1219-1171) и ароматических кислот (1310-1250) – следы, простые эфиры (1129-1103);

- пиррольные (3489-3396, 3406, 1560, 1500), пиридиновые, хинолиновые (3080-3024, 3024, 1641-1580, 1510-1480, 1219, 1103-1080, 900-670, 696), пиримидиновые (3080-3034, 1580-1520, 1000-960, 827-760), тиофеновые гетероциклы (3155-3051, 1530, 1060, 1080, 750-696, 858), сульфиды (705-561) и дисульфиды (425, 463);

- сопряженные пиррольные циклы порфиринов, хлорофилла (3489, 3518, 3549, 3051, 3155, 1590, 1030, 1080, 750-696); NH-группы карбазолов, индолов, пирролов (3452, 3472, 3483, 1248, 1280, 1330, 1664); водородные связи – NH- и –ОН-групп (широкая п.п. 3500-3100), амиды и амины (1621, 1641, 1560-1520).

Согласно УФ/В И С-спектру ($\lambda_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$) в экстракте присутствуют (нм): кетоны (305, 332), хлорофиллы и их производные (665-635, 670); стероидные производные типа холестадиена и эргостена, эргостерин, тахистерин, производные нафталина, кумаринов (410-415); каротиноиды, производные витамина А, феофетин, предельные и непредельные кетоны, дикетоны (390-415), хромоны (630. 635), гиперидин (660).

5. Этанольный экстракт

Выход (масс. % ОМ) 9,55; средняя молекулярная масса (а.е.м.) 1380; элементный состав (масс. % daf): С 60,1; Н 5,4; N 1,6; O+S 32,9; Н/С_{ат} 1,078; СО -0,257; молекулярная формула C_{69,12}H_{75,51}N_{1,57}O+S_{28,37}*

В ИК-Фурье спектре идентифицированы п.п. (ν , см⁻¹):

- ароматические ядра (3080-3034, 1600-1500, 1580-1500, 1530-1464, 1175-1125, 1113-1000, 1080-1000, 773-720, 719-680), которые неконденсированные, в основном, бензольные и нафталиновые;

- СН, СН₂ и СН₃-групп алканов и циклоалканов (2995, 2918, 2851, 2748, 2731, 1464, 1383, 1260, 970, 939, 719), присутствие циклических структур подтверждается совокупностью п.п. (3412-3350, 2918, 2851, 2748, 2731, 1464, 1383, 939, 773, 719), которые замещены алкильными цепями различной длины, включая двойные связи (3011, 3030, 3034, 3060, 1500-1464, 1580-1480, 920-650, 1637, 880, 815, 800-650); слабая интенсивность п.п. (1383) указывает на то, что СН₃-группы связаны как с нафтеновыми, так и с ароматическими циклами; цепи только н-строения, включая двойные связи (2982, 2995, 1618, 1637, несколько п.п. в областях 800-650, 900, 975, 1415, 3080);

- кетоны (1690, 1707, 1740), в том числе: α -гидроксикетоны, арилкетоны (1690, 1707, 1740, 1650-1637), фенолы (3637-3580, 3250-3192, 1200, 1410-1310, 1280-1175); в т.ч.: «свободная» гидроксильная группа фенолов и спиртов (3655-3580) и связанные меж- и внутримолекулярными водородными связями (3541-3192), мономеры спиртов и фенолов (3620) и полимеры (3308-3320), карбоновые кислоты (3580-3481, 1800-1740, 1383-1280, 1190-1080); широкая п.п. (3308-2314) подтверждает наличие алифатических кислот (1707); сложные эфиры алифатических (1250, 1205, 1175) и ароматических

карбоновых кислот (3080, 1740, 1600, 1530, 1464, 1480, 1260, 1200, 1175, 975, 410); хиноны (1637, 1618, 1680) или кетонные группы, сопряженные с двойными связями; стеринны 93011, 3034, 1670, 975, 830, 800);

- пиррольные (3495-3412, 3481, 1565, 1500), пиридиновые и хинолиновые (3080-3034, 1652-1580, 1510-1464, 1200, 1113-1000, 900-675, 719), пиримидиновые (3055-3011, 1580-1530, 1000-960, 830-785) и тиофеновые гетероциклы (3140-3034, 1530, 1040, 750-690, 860), сульфиды (705-580, 605-655) и дисульфиды (460, 420, 442); карбазолы, индолы, пирролы (3481, 1637, 1655, 1383, 1280);

- сопряженные пиррольные циклы порфиринов, хлорофилла (3520, 3541, 3481, 3140, 3034, 1580, 1040, 750-675); амиды (3354, 3367-3319, 3410-3109, 1680-1637, 1560-1520, 773-630, 630-526) и амины (3481-3290, 3412-3100, 1650-1560, 1540-1250, 1350-1280, 1220-1015).

УФ/ВИС-спектр ($\lambda_{\max}/\epsilon_{\max}$) отвечает за присутствие в экстракте (нм): насыщенных карбоновых кислот и их производных (220-200); бензольных циклов (260, 200); полициклических ароматических соединений, в основном, нафталинового ряда (310, 275, 220), предельных и ненасыщенных кетонов (385, 300, 275-290); эргостерина (295, 280, 270, 260), производных флавонолов (370, 250, 245); ненасыщенных лактонов и сложных эфиров (240, 222, 200), производных хинолина, изохинолина (315, 265, 228, 218); акридина (358, 250); пиррола (240-210); α -, β -амидов и лактамов (220-200).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С привлечением физико-химических методов анализа выполнено комплексное детальное исследование химического состава различных экстрактов сапропеля Краснодарского края (г. Приморско-Ахтарск).

2. Установлено, что последовательная экстракция исходного сапропеля растворителями в порядке возрастания полярности весьма эффективная, позволяет получить узкие фракции значительно различающиеся значением средней молекулярной массы, элементарным и функциональным составом, набором соединений.

3. На основании исследования экстрактов сапропеля выявлены перспективы использования сапропеля в бальнеотерапии, медицине и ветеринарии в качестве исходной основы для получения разнообразных лекарственных и профилактических препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкина И.С. Сапропель Оренбургской области: биологическая активность и пути применения // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. СПб. 2000. 20 с.

2. Охочинская О.Д. Химический состав и биологическая активность сапропеля Астраханской области // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. СПб. 2000. 20 с.

3. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Проскураков В.А., Клейн В.А., Половецкая О.С., Пономарева М.А. Сапропелевые биологически активные препараты // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Гуминовые препараты и их применение в растениеводстве и животноводстве» Рязань, (17-19 мая 2005 г.). Рязань. 2005. С. 135-142.

4. Платонов В.В., Половецкая О.С., Хадарцев А.А. Особенности химического состава и биологической активности сапропелей // Вестник новых медицинских технологий (электронное издание). 2012. № 1. № 2-24.

5. Платонов В.В., Лебедева Г.Ф., Линяева Т.В., Швыкин А.Ю., Половецкая О.С., Медведева С.В. Особенности вещественного состава и биологическая активность сапропелей различных месторождений // Сб. трудов I Междунар. научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (под общей ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко). СПб. 2005. Т. 1. С. 194-196.

6. Платонов В.В., Чуносков С.Н., Половецкая О.С. «ЭДАГУМ СМ» в решении проблемы устойчивого развития АПК в современных условиях // Материалы международной научной конференции «Проблемы устойчивого развития агропромышленного комплекса стран СНГ в современных условиях». Ашхабад. 2009. С. 405-407.

7. Казаков Е.И. Генезис и химическая природа пресноводных сапропелей // Труды ин-та горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР. 1950. Т. 2. С. 253-266.

8. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П., Евдокимова Г.А. ИК-спектроскопическое исследование сапропелей // ХТТ. 1985. № 3. С. 9-15.

9. Глебо Л.И., Максимов О.Б. Новые методы исследования гуминовых кислот. Владивосток. 1972. 214 с.

10. Глебо Л.И., Кошелев Л.П., Максимов О.Б. Функциональный анализ гуминовых кислот. Владивосток. 1974. 104 с.

11. Глебо Л.И. Определение функциональных групп в гуминовых кислотах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. М. 1971. 19 с.

ТҮЙІН

Мақалада Краснодар өлкесінің (Приморско-Ахтарск қ.) шөкпелерінің әр түрлі сығындылырының химиялық құрамын кешенді зерттеудің нәтижелері келтірілген. Сығындылардың органикалық заты, алифатикалық, гидроароматикалық, аромати-

калық және гетероциклді табиғаттағы қоспаларды, амин қышқылдар жинағын, қанттарды, суда еритін карбон қышқылдарын стероидты және алкалоидты қоса алғанда күрделі сипатта болатыны анықталды.

RESUME

The article presents the results of the complex study of chemical composition of various extracts of sapropel Krasnodar Krai (d. Primorsko-Russia). It is established, that the organic matter extracts has a rather complicated character, including compounds of aliphatic, гидроароматической, алициклической, ароматической, гетероциклической nature, a wide range of amino acids, sugars, water-soluble carboxylic acids, steroids and алкалоидных components.