

## О ПРИРОДЕ МЕЛАНОИДИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, УЧАСТВОВАВШИХ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ КЕРОГЕНА ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Л. НАППА

А. ФОМИНА,

доктор химических наук

Уже в начале второго десятилетия двадцатого века Майяр [1-2] обращал внимание углехимиков и почвоведов на то, что в образовании гумуса почв и вещества углей может играть значительную роль реакция меланоидинообразования, происходящая между аминокислотами и сахарами, а также между пептидами, полипептидами и сахарами с последующим образованием гуминоподобных веществ. Майяр указывал [2], что ксилоза и арабиноза реагируют с гликолем мгновенно; фруктоза, галактоза, глюкоза и манноза — достаточно быстро; лактоза и мальтоза — медленнее; а сахароза не реагирует в течение многих часов — только после определенного времени начинается медленная реакция, которая, по мнению автора, возникает за счет продуктов ее распада. Характеризуя эту реакцию, Майяр указывал, что она не требует ни окислителей, ни высоких температур и высоких давлений. Тем не менее длительное время многие углехимики не принимали во внимание этого важного открытия и исключали из углеобразователей продукты частичного распада белков и углеводов. Большое значение реакции Майяра в образовании почвенного гумуса придавали Эндерс [3] и др. К настоящему времени реакция меланоидинообразования в природных условиях экспериментально подтверждена в работах по изучению почвенного гумуса [4, 5], и — торфо- и сапропелеобразования [6].

Еще в 1938 г. В. А. Успенский [7] считал возможным объяснить высокое содержание азота в керогене диктионемового сланца образованием меланоидиновых веществ, возникших по реакции Майяра за счет хитина, содержащегося в скелетах граптолитов. Однако, экспериментальных подтверждений этого предположения в то время еще не имелось.

С. М. Манская и др. [8] и Т. В. Дроздова [9, 10] в течение последнего десятилетия экспериментально подтвердили образование меланоидинов не только из аминокислот и сахаров, но и непосредственно из глюкозамина и хитина.

Изучение гидролизатов керогена диктионемового сланца, проведенное авторами настоящего исследования, показало, что в его состав также входят аминокислоты алифатического и ароматического рядов [11].

Проведенное затем исследование гидролизата органического вещества граптолитов *Dictyoneta flabelliforme*, выделенных из диктионемового сланца С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [12], показало наличие в его составе почти всех аминокислот, идентифицированных из гидролизатов керогена диктионемового сланца, а также глюкозамина и глюкозы (?).

Авторам настоящего сообщения не удалось установить углеводы в продуктах гидролиза керогена диктионемового сланца, полученных при его обработке 6 н. соляной кислотой (при температуре 105°С в течение 24 час). Хотя в литературе имеются указания на то, что сахара могут быть обнаружены в растворе, вытекающем из ко-

лонки при очистке подобных гидролизатов аминокислот от минеральных солей на катионитах [13]. Отрицательный результат можно толковать двояко: либо сахара как таковые не присутствуют в веществе керогена, либо они успевают разложиться при гидролизе в сравнительно жестких условиях опыта. Последнее можно считать наиболее вероятным, так как глюкоза и некоторые другие углеводы при длительном нагревании уже с 12%-ой HCl расщепляются, как это было обнаружено при определении уроновых кислот по Толленсу и Лефевру [14].

Поэтому для установления углеводов в веществе керогена диктионемового сланца были выбраны более мягкие, чем для получения аминокислот, условия гидролиза. С этой целью была проведена серия опытов ступенчатого гидролиза керогена 5%-ной соляной кислотой. Полученные при этом гидролизаты использовались также и для идентификации глюкозамина.

Глюкозамин в качестве стандарта был получен из хитина панцирей раков по методике, описанной Ю. А. Ждановым и др. [15].

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался флотационный концентрат диктионемового сланца, содержащий 48,6% керогена. Для ступенчатого гидролиза была взята навеска концентрата, эквивалентная 253 г керогена. Гидролиз осуществлялся на кипящей водяной бане 5%-ной соляной кислотой, взятой к керогену в отношении 5:1. Длительность каждой ступени гидролиза — 2 час. Всего было проведено 4 ступени гидролиза, с суммарным временем 8 час. Продукты гидролиза каждой ступени собирались отдельно. Выделение и очистка нелетучих с водяным паром продуктов гидролиза производились по ранее описанной методике [14]. Водный раствор гидролизатов, вытекающий из колонки с катионитом КУ-2 (в H форме) использовался для идентификации углеводов, а глюкозамин вместе с аминокислотами определялся из элюата. Для разделения и идентификации как углеводов, так и глюкозамина, использовалась бумажная хроматография.

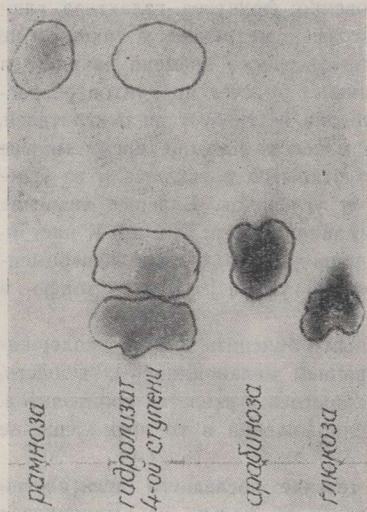


Рис. 1. Восходящая хроматография.

Растворитель: *n*-бутиловый спирт; ледяная уксусная кислота, вода.

Проявитель: *o*-фталевая кислота и анилин в спирте.

В качестве растворителя применялась смесь *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и бидистиллированной воды в соотношении 4:1:5 [16]. Проявителями для углеводов служили раствор *n*-аминофенола в спирте [17], а также специфический реактив для идентификации гексоз и пентоз, *o*-фталевая кислота и анилин в спирте [18].

В гидролизатах первой и второй ступеней (после 4 час) углеводы не были обнаружены. В гидролизате третьей ступени (после 6 час) была установлена только глюкоза и лишь в гидролизате четвертой ступени (суммарно после 8 час) были идентифицированы глюкоза, арабиноза и, по-видимому, рамноза (рис. 1).

Для хроматографического анализа на глюкозамин в качестве растворителя применялась та же смесь, что и для углеводов. Проявителем служил 1%-ный раствор нингидрина в ацетоне.

В гидролизате первой ступени не оказался ни аминокислот, ни глюкозамина. В гидролизате второй ступени были обнаружены следы аминокислот. В гидролизатах третьей и четвертой ступеней, наряду с аминокислотами, был установлен и глюкозамин (рис. 2).

### Обсуждение результатов

Следует отметить, что ступенчатый гидролиз слабой соляной кислотой одновременно дополнительно подтвердил, что углеводы и аминокислоты не случайные примеси, а являются структурными элементами, органически входящими в кероген. Это подтверждается тем, что гидролизаты первых двух ступеней не содержали углеводов, а аминокислоты установлены только в виде следов в гидролизате второй ступени. Если бы они были в адсорбированном виде или слабо связанном состоянии, то они как хорошо растворимые в воде соединения, присутствовали бы уже в первом гидролизате.

Таким образом, смягчение условий гидролиза как по концентрации кислоты, так и по времени контакта с ней, позволило установить, что в керогене диктионемового сланца, помимо аминокислот и глюкозамина, присутствуют в качестве структурных элементов глюкоза, а также и другие сахара, встречающиеся в продуктах распада растительных слизей [19].

Палакас, Свейн и Смит [20], исследовавшие гидролизаты битуминозных пород, от миоцена до ордовика включительно, на присутствие сахаров (5%-ной серной кислотой на кипящей водяной бане в течение 8—10 час), установили в трех образцах разных формаций ордовика глюкозу, в одном — галактозу (?), в одном (в двух под вопросом) — арабинозу и в двух образцах (в одном под вопросом) — ксилозу. Преобладающей во всех трех гидролизатах была глюкоза. Гертнер и Фишер [21] идентифицировали в гидролизатах сидониевых сланцев целлобиозу, немного глюкозы и оксиметилфурфурол.

Ранее в гидролизатах керогена диктионемового сланца были идентифицированы 11 аминокислот, широко распространенных в протеинах животного и растительного мира; глицин, аланин, лейцин, изолейцин, валин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота, серин, глутаминовая кислота, аргинин, пролин и фенилаланин [22]. Все эти соединения являются аминокислотами, необходимыми для синтеза меланоидинов, также как и продукт ферментативного или кислотного гидролиза хитина — глюкозамин. Идентифицированные моносахариды — глюкоза, арабиноза и рамноза являются вторым необходи-

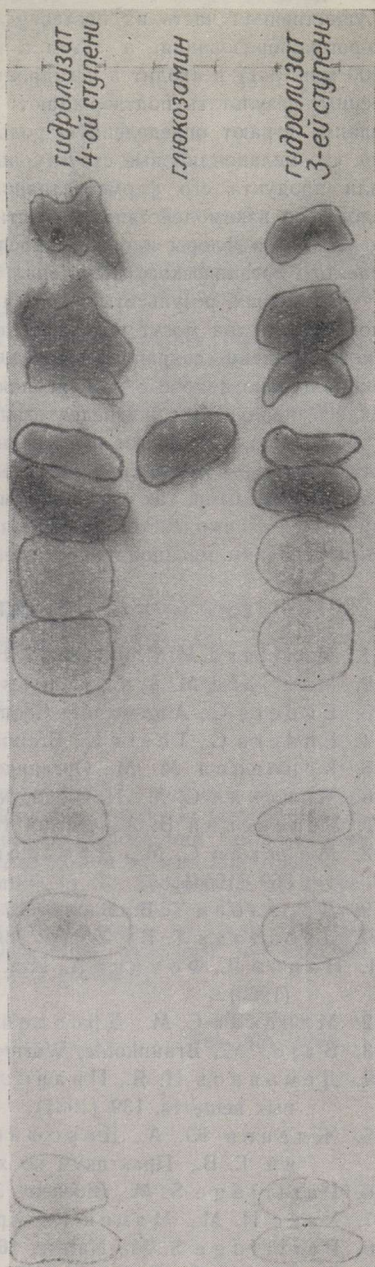


Рис. 2. Нисходящая хроматография.

Растворитель: *n*-бутиловый спирт; ледяная уксусная кислота, вода. Проявитель: 1%-ный раствор нингидрина.

мым компонентом в реакции Майяра. Эти моносахариды также широко распространены в природе, в том числе и в растительных слизях. Несомненно, не все аминокислоты и моносахариды, входящие в вещество керогена, идентифицированы (остались неидентифицированные пятна). Часть их могла разложиться в процессе ступенчатого гидролиза. Существенная часть их претерпела структурные превращения в комплексе процессов керогенообразования, а затем в течение длительного пребывания в залежи (более 400 млн. лет) и входит в негидролизуемое органическое вещество. Тем не менее, полученные результаты подтверждают: во-первых, что в структуре керогена диктионемового сланца играют определенную роль вещества меланоидинового характера. Во-вторых, то, что меланоидиновые структурные элементы керогена возникли не только из хитина или продукта его ферментативного распада — глюкозамина, а в результате более сложного взаимодействия с участием продуктов ферментативного распада протеинов и углеводов флоры и фауны, послуживших источником для образования этого ископаемого органического полимера.

В-третьих, результаты указывают на то, что в определенных условиях меланоидиновые вещества могут пребывать в залежах в течение весьма длительного геологического времени, сохраняя исходные структурные элементы. Сейчас трудно решить окончательно вопрос о том, первичны ли аминокислоты и моносахариды, или они являлись продуктами жизнедеятельности микробов, перерабатывавших останки флоры и фауны. Но, в синтезе несомненно участвовал первичный продукт распада хитина — глюкозамин — химическое соединение, которое в одинаковой мере могло реагировать как с первичными, так и вторичными соединениями, подчиняясь единственно закону химического взаимодействия, приводящему к образованию более устойчивых к окружающим условиям меланоидиновых веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maillard M. L. C., Comptes Rendus, **155**, 1554 (1912); **156**, 1159 (1913).
2. Maillard M. L. C., Comptes Rendus, **154**, 66 (1912).
3. Enders C., Angewandte Chemie, **56**, Nr. 41/42, 281 (1943).
4. Enders C., Theis K., Brennstoff-Chemie, **19**, 360, 403, 439 (1938).
5. Коновова М. М., Органическое вещество почвы, М., 1963.
6. Манская С. М., Природа, № 1, 26 (1957).
7. Успенский В. А., Химия твердого топлива, **9**, 7 (1938).
8. Манская С. М., Дроздова Т. В., Тобелко К. И., Докл. АН СССР, **96**, 569 (1954).
9. Дроздова Т. В., Биохимия, **22**, 487 (1957).
10. Дроздова Т. В., Успехи совр. биол., **47**, 277 (1959).
11. Наппа Л., Фомина А., Изв. АН ЭССР, Серия физ.-матем. и техн. наук, № 3, 320 (1963).
12. Манская С. М., Дроздова Т. В., Геохимия, № 11, 953 (1962).
13. Vajog M., Braunkohle, Wärme und Energie, Nr. 10, 472 (1960).
14. Демьянов Н. Я., Прянишников Н. Д., Общие приемы анализа растительных веществ, 139 (1934).
15. Жданов Ю. А., Дорофинко Г. Н., Корольченко Г. А., Богданова Г. В., Практикум по химии углеводов, 62, Росвузиздат, 1963.
16. Partridge S. M., Biochem. J., **48**, 238 (1948).
17. Хайс И. М., Мацек К., Хроматография на бумаге, М., 1962.
18. Partridge S. M., Nature, **164**, 443 (1949).
19. Толленс Б., Эльснер К., Краткий справочник по химии углеводов, Л.-М., 1938.
20. Palacas, J., Swain F., Smith F., Nature, **185**, 234 (1960).
21. Gaertner H. R., Fischer K., Brennstoff-Chemie, **37**, Nr. 21/22, 377 (1956).
22. Фомина А., Наппа Л., Геохимия, № 2, 163 (1964).

DIKTÜONEEMAKILDA KEROGEENI TEKKIMISPROTSESSIST OSAVOTNUD  
MELANOIDIINIIDE OLEMUSEST

L. Nappa

A. Fomina,

keemiadoktori

Resüme

Diktüoneemakilda hüdrolüüsil pehmetes tingimustes (4-astmeline hüdrolüüs, hüdrolüüsi aeg 2 tundi, happeks 5%-line soolhape) identifitseeriti kolmanda astme hüdrolüüsaa-dis glükoos, neljanda astme hüdrolüüsaa-dis glükoos, arabiin ja ramnoos. Kolmanda ja neljanda astme hüdrolüüsaa-dis identifitseeriti ka glükoosamiin.

Aminohapete, suhkrute ja glükoosamiini olemasolu diktüoneemakilda hüdrolüüsaa-dis lubab oletada, et diktüoneemakilda orgaanilise aine tekkeprotsessil etendasid olulist osa melanoidiinid, millele sünteesist võtsid osa nii hitiin ja selle fermentatiivne lagunemisprodukt glükoosamiin kui ka süsivesikute ja proteiinide fermentatiivsed lagunemisproduktid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia InstituutSaabus toimetusse  
8. II 1964ON THE NATURE OF MELANOIDS TAKING PART IN THE  
FORMATION OF DICTYONEMA-SHALE KEROGEN

L. Nappa, A. Fomina

Summary

At a hydrolysis in mild conditions (4-stage hydrolysis with a duration of 2 hours of each, acid — 5% hydrochloric acid) of kerogen of dictyonema shale, in the hydrolysate of the 3rd stage glyucose, and of the 4th stage glyucose, arabinose and rannose were identified. In the hydrolysate of the 3rd and 4th stage, glycosamine was identified.

The presence of amino acids, sugars and glycosamine in the hydrolysate of dictyonema shale allows to suppose that in the formation process of organic matter in dictyonema shale, an important part was played by melanoids, in whose synthesis not only chitin and its fermentative decomposition product, glycosamine, took part, but also the fermentative decomposition products of hydrocarbons and proteins.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,  
Institute of ChemistryReceived  
Feb. 8th, 1964