

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА водных растворов ПРОМЫШЛЕННЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Перспективным направлением в области охраны природы является использование гуминовых веществ (природных высокомолекулярных полимеров нерегулярного строения, сформировавшихся в биосфере в результате преобразований отмершей биомассы) в сельском хозяйстве, промышленности и при восстановлении нарушенной почвы. Однако разнообразие источников сырья и технологических приемов получения промышленных гуминовых препаратов (ГП) обуславливают высокую вариабельность их свойств. В связи с этим встает проблема поиска аналитических методов для классификации ГП.

В работе исследуются спектрально-люминесцентные характеристики водных растворов ГП производства РФ, США, Канады и Китая. Показано, что промышленные ГП из торфов и сапропеля близки по спектральным свойствам к гуминовым веществам природных вод или почв. Напротив, ГП из углефицированных материалов или органического отхода имеют спектральные характеристики (положение максимума флуоресценции, квантовый выход флуоресценции и их зависимость от длины волны возбуждения), отличающие их от природных гуминовых веществ.

Введение

Требования XXI века диктуют необходимость применения экологически чистых и безопасных природных веществ в сельском хозяйстве, промышленности и при восстановлении нарушенной почвы. Одним из перспективных направлений является использование гуминовых веществ (ГВ) – природных высокомолекулярных полимеров нерегулярного строения, сформировавшихся в биосфере (почвах, торфах, углях, природных водах) в результате преобразований отмершей биомассы. Биосферные функции ГВ общеизвестны [1 – 4]. В связи с этим многие промышленные компании стали произ-

водить разнообразные коммерческие гуминовые препараты (ГП) из органического сырья по промышленным технологиям и предлагать их в качестве органических удобрений, стимуляторов роста растений, восстановителей нарушенных почв и сорбентов токсичных загрязнений, что привело к изобилию на рынке коммерческих продуктов на основе ГВ или солей гуминовых кислот (ГК) – гуматов калия или натрия.

Несмотря на накопленный положительный опыт использования промышленных ГП [5 – 9], ряд вопросов еще остается нерешенным. Разнообразие источников сырья и технологических приемов получения ГП обуславливают высокую вариабельность их свойств. Кроме того, наряду с ГП высокого качества, на рынке предлагается и большое количество «гуминоподобных» продуктов, в которых нет того комплекса свойств, который позволяет природным ГВ оптимизировать свойства почв и влиять на метаболические процессы в растениях. В связи с этим встает проблема поиска аналитических методов для стандартизации ГП, которые помимо характеристики их химических свойств дают информацию об их генезисе и в дальнейшем могут явиться основой для разработки системы показателей качества ГП.

Спектральные методы, обладающие такими неоспоримыми преимуществами, как высокая чувствительность, оперативность и возможность реализации в бесконтактном режиме, давно применяются в экологических исследованиях, в том числе для диагностики ГВ природных вод (см. сайт Международного Гуминового Общества – IHSS [10]). Природные ГВ обладают способностью светиться под действием УФ или видимого излучения [11 – 14]. Максимум их свечения приходится на синюю область видимого спектра и зависит от длины волны возбуждения. ГВ природных вод или почвенного происхождения имеют максимум флуоресценции около 450-460 нм при возбуждении на 270 нм [13]. При

Д.М. Шубина,
студентка 6 курса
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

О.С. Якименко,
к.б.н., старший
научный сотрудник
Факультета
почвоведения
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

С.В. Пацаева*,
к.ф.-м.н., старший
преподаватель
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

* Адрес для корреспонденции: spatsaeva@mail.ru

изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн. Такое смещение спектров испускания при увеличении длины волны возбуждения называют «синим сдвигом» [15].

Промышленные ГП в водном растворе также обладают способностью флуоресцировать, однако их спектрально-люминесцентные свойства пока еще мало изучены. Исследования промышленных гуматов показали, что анализ спектров флуоресценции может быть первым этапом в выявлении их структуры, поскольку особенности и характеристики полос флуоресценции несут информацию о составе, структурных особенностях и генезисе [16]. Так, спектры флуоресценции с лазерным возбуждением на длине волны 355 нм для промышленных гуматов из угля имеют характерный рисунок, совпадающий со спектром ГК угля и максимумом испускания флуоресценции на 470-480 нм. В гуматах, полученных из лигнина и торфа, максимумы спектра поглощения сдвинуты в коротковолновую область на 20-30 нм.

Практически все описанные в литературе спектральные измерения проведены для коммерческих препаратов – стандартов ГВ Международного Гуминового Общества (IHSS), ГК фирмы Fluka или натриевой соли ГК фирмы Aldrich. Спектры флуоресценции ГК IHSS имеют максимум свечения в области 500-520 нм, а спектры флуоресценции фульвокислот IHSS – в области 445-465 нм [17]. Показано, что по спектрам флуоресценции, измеренным при различных значениях pH, можно отличить ГВ IHSS, выделенные из воды или выделенные из почвы [18]. Типичные значения квантового выхода флуоресценции для ГК IHSS составляют несколько процентов, для фульвокислот эти значения еще меньше [19]. Для ГК фирмы Fluka положение максимума в спектре флуоресценции изменяется в пределах 450-540 нм в зависимости от pH и от концентрации раствора [20]. Изучение ГК фирмы Fluka и натриевой соли ГК фирмы Aldrich методом флуоресцентной спектроскопии с фазовым разрешением [21] позволило выделить два типа флуорофоров с максимумами свечения 460 и 520 нм, соотношение интенсивности флуоресценции которых зависит от концентрации и pH раствора.

Промышленные ГП, полученные по индустриальным технологиям, по многим свойствам отличаются от природных ГВ, выделенных лабораторными методами [22]. Это находит отражение и в спектрально-люминесцентных свойствах. В противоположность ГВ природной воды растворы соли ГК

А.А. Изосимов,
аспирант факультета
почвоведения
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

В.А. Терехова,
д.б.н., доцент,
ведущий
научный сотрудник
Института проблем
экологии и эволюции
им. А.Н. Северцова
РАН,
заведующая
лабораторией
экотоксиколо-
гического анализа
почв факультета
почвоведения МГУ
им. М.В. Ломоносова

Е.В. Федосеева,
ведущий специалист
отдела
по управлению
отходами АНО
«Экспертно-
аналитического
центра по проблемам
окружающей среды
«Экотерра»;
сотрудник
лаборатории
экотоксикологи-
ческого анализа почв
Факультета
почвоведения МГУ
им. М.В. Ломоносова

В.И. Южаков,
к.ф.-м.н., доцент
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

Aldrich не проявляли заметного «синего сдвига» спектров испускания: положение максимума спектра флуоресценции при изменении длины волны возбуждения от 270 до 355 нм оставалось постоянным [14]. Кроме того, квантовый выход флуоресценции соли ГК Aldrich меньше типичных значений для природных ГВ и, в отличие от квантового выхода природных ГВ, не зависит от длины волны возбуждения спектров в диапазоне 270-355 нм [13-14]. Такое поведение спектров флуоресценции растворов гуматов может свидетельствовать о меньшей гетерогенности их состава по сравнению с природными ГВ.

Несмотря на публикацию спектральных характеристик некоторых коммерческих ГП, систематическое исследование спектральных свойств промышленных ГП и их сравнение со свойствами природных ГВ в научной литературе не проводилось. Целью работы явилось измерение и анализ спектров поглощения и флуоресценции водных растворов ряда промышленных ГП, полученных из различных источников сырья разными производителями, выявление особенностей спектральных характеристик в зависимости от генезиса органического вещества и состава препарата, а также оценка возможности применения спектральных методов для качественной характеристики ГП.



Промышленные препараты гуминовых веществ

Гуматы калия и натрия, на основе которых производят ГП, наиболее часто получают из углей различной степени зрелости и окисленности или торфа, более редко – озерных донных отложений (сапропелей) и промышленных органических отходов. Основной метод, которым выделяют ГВ, – щелочная экстракция растворами аммиака или гидроксидами калия или натрия. Альтернативный способ предполагает механическое измельчение бурого угля с твердой щелочью, в результате чего получается твердый, растворимый в воде гумат калия или натрия. Такие обработки переводят связанные ГВ в водорастворимые соли – гуматы калия или натрия, обладающие высокой биологической активностью.

Объектами исследования были ГП в виде солей ГК – гуматов натрия и калия, полученные отечественными и зарубежными фирмами-производителями из 7 различных групп сырьевых источников: углефицированных материалов (бурого угля, лигнита, леонардита, и гумалита), торфов, сапропеля и промышленного органического отхода (табл. 1). Бурый уголь и лигнит относятся к наиболее молодым слабоуглефицированным ископаемым углям низкого сорта, леонардит и гумалит – окисленные формы таких углей. ГП из промышленного отхода синтезирован из лигносульфоната – отхода целлюлозно-бумажного комбината.

В водных растворах ГП определяли состав органического вещества: содержание углеро-

да и подвижных ГВ – углерода ГК и углерода веществ кислоторастворимой фракции (КРФ). Содержание общего углерода в водной вытяжке измеряли бихроматным методом Тюрина после выпаривания известного объема раствора; содержание углерода ГК – тем же методом после их осаждения серной кислотой при pH 2, центрифугирования и последующего растворения в щелочи; и содержание углерода веществ КРФ в кислом фильтрате после осаждения ГК [23]. Вещества КРФ в водных растворах ГП представлены собственно фульвокислотами и неспецифическими органическими соединениями (низкомолекулярные органические кислоты, фенольные соединения, аминокислоты, углеводы). Состав водорастворимого органического вещества представлен в табл. 1.

Спектральные измерения и расчет квантового выхода флуоресценции

В работе использовали растворы ГП концентрации 0,02 г/л в дистиллированной воде, величины pH составляли 5,9 – 6,2. Спектры поглощения в диапазоне от 200 до 700 нм измеряли на двухлучевом спектрофотометре Unicо в кварцевых кюветах с длиной оптического хода 1 см. Спектры испускания флуоресценции регистрировали с шагом 1 нм на флуориметре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветах для флуориметрии при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм.

Расчет квантового выхода флуоресценции Φ проводили методом эталонного соединения, примененному ранее для проб природной воды [14]. В качестве эталонного соединения

Таблица 1

Описание и состав исследованных гуминовых препаратов

Сырьевой источник, страна-производитель	Название препарата	$C_{\text{водн}}$, % сухой массы препарата	Доля СКРФ от $C_{\text{водн}}$, %	Доля SGK от $C_{\text{водн}}$, %
Сапропель, РФ	Sa-Plod	18	48	52
Торф, РФ	Pe-IXP	7	61	40
Торф, РФ	Pe-Eda	24	17	83
Бурый уголь, РФ	BC-Hum	30	12	88
Лигнит, США	Li-Ion	18	35	65
Лигнит, США	Li-BGHa	19	95	5
Лигнит, Китай	Li-Sol80	30	9	91
Леонардит, РФ	Le-Sah	15	21	79
Леонардит, США	Le-HPA	22	29	71
Леонардит, США	Le-Sp100	26	23	77
Гумалит, США	Hu-Usa	16	15	86
Гумалит, Канада	Hu-Dsol	21	24	76
Гумалит, США	Hu-Bsol	12	45	55
Лигносальфонат, РФ	OW-LhNa	25	91	9

использовался раствор сульфата хинина, поскольку по форме спектральной линии и положению максимума флуоресценции он близок к ГВ. Была выбрана следующая схема измерений:

1. Производится измерение спектров испускания флуоресценции и значений оптической плотности $D(\lambda_{\text{ex}})$ на длине волны возбуждения λ_{ex} для растворов всех исследуемых соединений и для нескольких концентраций раствора эталонного соединения.

2. По спектрам испускания флуоресценции рассчитываются значения интегральной интенсивности флуоресценции $I_{\text{fluor}}(\lambda_{\text{ex}})$ как площадь под контуром спектра без учета пика комбинационного рассеяния света (КР) молекулами воды.

3. При наличии спектров флуоресценции и поглощения, измеренных для нескольких концентраций одного и того же образца, строится зависимость интегральной интенсивности флуоресценции I_{fluor} от оптической плотности $D(\lambda_{\text{ex}})$ на длине волны возбуждения;

4. Экспериментальные зависимости аппроксимируются проходящими через 0 прямыми; вычисляются коэффициенты наклона прямых K_x для каждого из исследуемых соединений и K_{et} для эталонного соединения.

5. Искомый квантовый выход флуоресценции находится по формуле

$$\Phi_x = \Phi_{\text{et}} \times K_x / K_{\text{et}}.$$

6. Если для некоторых соединений были измерены спектры только для одной концентрации, то квантовый выход флуоресценции рассчитывается по формуле

$$\Phi_x = \Phi_{\text{et}} \times I_{\text{fluor}} / (K_{\text{et}} D).$$

Квантовый выход флуоресценции может зависеть от длины волны возбуждения, поэтому рассчитывается по спектральным характеристикам, измеренным для одной и той же λ_{ex} . Так как эталонное соединение, как правило, имеет высокую эффективность свечения, измерение его спектров флуоресценции можно проводить при меньших спектральных щелях флуориметра, чем для слабо флуоресцирующих образцов. В таком случае при расчете квантового выхода флуоресценции необходимо произвести соответствующую коррекцию интенсивности. В наших экспериментах при измерении спектров испускания природных ГВ и промышленных ГП на флуориметре использовались спектральные щели 5 нм, а при измерении раствора сульфата хинина – 2 нм. Чтобы пересчитать интенсивность флуоресценции, измеренную для щелей 5 нм, вводились поправочные коэффициенты, полученные исходя из соотношений интенсивности полосы КР дистиллированной воды, измеренной при разных щелях монохромато-

Ключевые слова:

гуминовые
вещества,
промышленные
гуминовые
препараты,
флуоресценция,
оптическая плотность



ра. Относительная погрешность определения квантового выхода флуоресценции описанным выше методом составила не более 10%. Погрешность определения величины «синего сдвига» спектров испускания – не более 3 нм.

Продолжение статьи в № 3

Литература

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации // М. Изд-во МГУ. 1990. 325 с.
2. Stevenson F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions (2nd edition) // NY: John Wiley & Sons. 1994. P. 496.
3. Горová А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль / А.И. Горová, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко // Киев. Наукова Думка. 1995.
4. Tan K.H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies // CRC Press. 2003. P. 386.
5. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал. 1996. №3. С. 65-74.
6. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50-55.
7. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов // Дисс. доктора биологических наук. М. МГУ. 2008.
8. Якименко О.С. Промышленные гуминовые препараты: перспективы и ограничения использования // Материалы 2-й Международной научно-практической конференции «Дождевые черви и плодородие почв». 17-20 марта 2004. г. Владимир. Россия. С. 249-252.
9. Lobartini J.C. The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter / J.C. Lobartini, K.H. Tan, J.A. Rema, A.R. Gingle, C Pape, and D.S. Himmelsbach // The Science of the Total Environment. 1992. V. 113. 1/3. P. 1-15.

10. <http://ihss.gatech.edu/ihss2/spectra.html>
11. Пацаева С.В. Влияние температуры и УФ излучения на спектрально-люминесцентные характеристики растворенного органического вещества / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1991. Т.32. № 6. С. 71-75.
12. Zsolnay A. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying / A. Zsolnay, E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, F. Sacco-mandi // Chemosphere. 1999. Vol. 38. № 1. P. 45-50
13. Горшкова О.М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / Горшкова О.М., Пацаева С.В., Федосеева Е.В., Шубина Д.М., Южаков В.И. // Вода: Химия и экология. 2009. №11. С. 31-39.
14. Милуков А.С. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде / А.С. Милуков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горшкова, Е.М. Працкина // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2007. № 6. С. 34-38.
15. Donard O.F.X. High-sensitivity fluorescence spectroscopy of mediterranean waters using a conventional or a pulsed laser excitation source / O.F.X. Donard, M. Lamotte, C. Belin, M. Ewald // Marine Chemistry. 1989. Vol. 27. № 1-2. P. 117-136.
16. Якименко О.С. Флуоресцентные свойства промышленных гуминовых препаратов // О.С. Якименко, П.А. Волков // Труды IV Международной конференции Гуминовые Вещества в Биосфере. Изд. СПбГУ. 2007. С. 548-552.
17. Senesi, N. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy / N. Senesi, T.M. Miano, M.R. Provenzano, G. Brunetti // Soil Science. 1991. Vol. 152. № 4. P. 259-271.
18. Mobed J.J. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction / J.J. Mobed, S.L. Hemmingsen, J. L. Autry, L.B. McGown // Env. Sci.& Technol. 1996. Vol. 30. № 10. P. 3061-3065.
19. Alberts J.J. Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms // J.J. Alberts, M. Takács // Organic Geochemistry. 2004. Vol. 35. № 3. P. 243-356.
20. Fu P. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of a commercial humic acid / P.Fu, F.Wu, C.Liu // Chinese J. of Geochemistry. 2004. Vol. 23. №. 4. P. 309-318.
21. Hemmingsen S.L. Phase-Resolved Fluorescence Spectral and Lifetime Characterization of Commercial Humic Substances / S.L. Hemmingsen, L.B. McGown // Applied Spectroscopy. 1997. Vol. 51. № 7. P. 921-929.
22. Malcolm R.L. Limitations in the use of commercial HA in water and soil research / R.L. Malcolm and P. MacCarthy // Env. Sci.& Technol. 1986. Vol. 20. P. 904-911.
23. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина // М.: Изд-во МГУ. 1981. 271 с.



D.M.Shubina, O.S. Yakimenko, S.V. Patsaeva, A.A. Izosimov, V.A. Terekhova, E.V. Fedoseeva, V.I. Yuzhakov

SPECTRAL PROPERTIES OF HUMIC WATER SOLUTIONS

Humic substances are natural high molecular weight polymers of irregular structure, which were formed in biosphere as a result of biomass utilization. Using of such substances in agriculture, industry and while restoring the damage to the soil, is very promising in the field of environmental protection. But because of the variety of raw material resources and methods of producing commercial humates

have different properties. That's why there is a challenge to find an analytical method for humic substances classification. Spectral-luminescent properties of humic water solutions produced in Russia, USA, Canada and China were investigated. It was shown that spectral properties of commercial humates obtained from peat and sapropel are closed to those of humic substances from natural water or soil.

On the contrary humic substances from carbonized materials or organic waste have spectral properties (fluorescence maximum and quantum efficiency according to excited wave-length) different from natural humic substances have.

Key words: humic substances, commercial humates, fluorescence, absorbance