

СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКА ЕКОЛОГІЯ

УДК 543.054:543.421/424
© 2013

**В.М. СВІТОВИЙ,
О.М. ГЕРКІЯЛ,**
кандидати

сільськогосподарських наук

В.В. КРУПСКАЯ,
кандидат

геолого-мінералогічних наук

О.М. ДАНИЛЕНКО,
здобувач

*Уманський національний
університет садівництва—
Лабораторія кристалохімії
мінералів ІГЕМ РАН, Росія—
ТОВ “БрукерОптікс Україна”*

Методом ІЧ-спектроскопії досліджували якість очищення розчину гумусу методами центрифугування, відстоювання та іонного обміну. Встановлено, що центрифугування і використання іонного обміну очищає розчин гумусу від глинистих мінералів, сульфатів, оксидів алюмінію і кремнію.

Під час вивчення складу та властивостей гумусових речовин суглинкового ґрунту перед дослідниками постає складне питання очищення гумусових препаратів від домішок глинистих мінералів. Глинисті мінерали мають досить малі розміри та сильні адсорбційні властивості, що зумовлює утворення досить стійких органо-мінеральних колоїдних систем. У наукових публікаціях зустрічається опис різних методів очищення гумусових речовин від домішок глинистих мінералів. Зокрема, рекомендують використовувати відстоювання суспензій, центрифугування, коагуляцію мінеральних колоїдів, діаліз та електродіаліз, сорбційне та електросорбційне виділення на різних сорбентах, іонообмінні смоли та ін. [1–5]. Зазвичай науковці на свій розсуд змінюють умови проведення таких операцій та часто комбінують їх, що

**ХАРАКТЕРИСТИКА
МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ
ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН**

призводить до отримання гумусових препаратів, які відрізняються вмістом домішок [6]. У результаті подальшого дослідження властивостей таких препаратів порівняння їх утруднюється через вплив, який можуть справляти домішки.

Метою даної роботи було вивчення впливу застосування найбільш поширених та доступних методів очистки гумусових речовин від домішок, зокрема глинистих мінералів, із застосуванням інфрачервоної (далі – ІЧ) спектроскопії для їх виявлення. ІЧ спектроскопія була вибрана з огляду на те, що цей метод досить добре вивчено та успішно застосовується для виявлення вмісту глинистих мінералів у ґрунтах та різних функціональних групах гумусових препаратів.

Методика проведення досліджень. Гумусові речовини були екстраговані 0,1н

NaOH з чорнозему опідзоленого важко-суглинкового після його декальцинації сульфатною кислотою за загальноприйнятою методикою [5] без застосування коагулянтів і без розділення на гумінові та фульватні кислоти. Досліджували три варіанти очищення гумусових речовин. Варіант перший полягав у центрифугуванні суспензії гумусових речовин при 8000 об./хв протягом 10 хв. Варіант другий включав центрифугування при 8000 об./хв протягом 10 хв з подальшим відстоюванням суспензії протягом місяця в герметичному посуді. Варіант третій – центрифугування при 8000 об./хв протягом 10 хв з пропусканням розчину послідовно через катіоніт КУ-2 та аніоніт АВ-17-8. Після проведених операцій очищення розчин гумусових речовин висушували за температури 55 °С, а отриманий сухий препарат досліджували на Фур'є ІЧ спектрометрі “ALPHA” виробництва фірми “Bruker”. Для виявлення глинистих мінералів, які можуть бути присутні як домішки в гумусових речовинах, на ІЧ спектрометрі було досліджено також зразок ґрунту чорнозему опідзоленого.

Результати досліджень та їх обговорення. При ІЧ спектроскопії ґрунту, який використовували для екстрагування гумусових речовин, було отримано спектр з характеристичними смугами поглинання, які можна віднести до певних мінеральних компонентів (рис. 1). Шляхом порівняння отриманих спектрів з літературними даними в ґрунті можна ідентифікувати на-

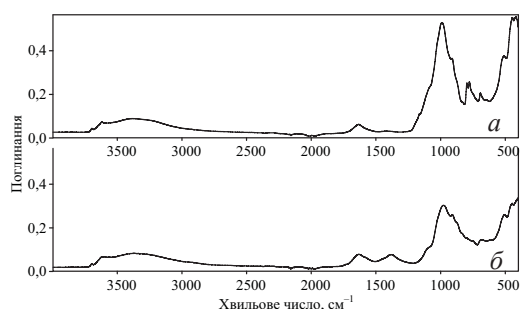


Рис. 1. ІЧ спектри ґрунту (а) та гумусових речовин (б)

явність кварцу та глинистих мінералів. Зокрема, монтморилонітів – широка смуга 2800–3700 cm^{-1} з максимумом на 3400 cm^{-1} та максимум 1635 cm^{-1} (пов'язаних з ОН-групами молекул води, присутніми в міжпластових областях монтморилоніту) [7, 8]. Ідентифіковано каолініт за максимумами 3695, 3620 та 908 cm^{-1} [9]. Присутні карбонати – 1425 cm^{-1} . Кварц визначено за триплетом 795, 775 (Si–O симетричних валентних коливань) і 695 cm^{-1} [7, 10]. До кварцу ще відносять частоту 455 cm^{-1} (Si–O асиметричні коливання) [9]. Виявлено польові шпати – 410, 990 і 646 cm^{-1} [10].

У гумусових речовинах першого варіанта, очищених тільки центрифугуванням, порівняно із спектром ґрунту, відсутні смуги поглинання з максимумами 410, 990 і 646 cm^{-1} , які відносять до кварцу. Однак спостерігаються смуги з максимумами, які відносять до монтморилоніту, каолініту та польових шпатів, хоча меншої інтенсивності. З'являється також смуга з максимумом на 1385 cm^{-1} , яку відносять до симетричних коливань груп $-\text{CH}_3$ [11]. Це варто пов'язувати зі значно більшою концентрацією органічної речовини в гумусових речовинах порівняно з ґрунтом.

На спектрах гумусових речовин другого і третього варіантів відсутні характеристичні смуги, які відносять до каолініту та монтморилоніту (рис. 2). Спектри цих варіантів загалом подібні, мають широку інтенсивну смугу на відрізку 3300–3500 cm^{-1} , яку слід віднести до коливань груп $-\text{OH}$, зв'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками. Є максимуми при 1580 та 1385 cm^{-1} , зазвичай смуги поглинання з максимумами 1590–1580 і 1400–1390 cm^{-1} характерні для коливань $-\text{COO}^-$ груп. У межах смуг поглинання 1625–1600 cm^{-1} знаходяться вібрації $-\text{C}=\text{C}-$ груп амідів I та гігроскопічної води. На обох спектрах є слабе плече при 1540 cm^{-1} , що відносять до амідів II, полісахариди 1045–990 cm^{-1} [12–18].

Однак існують і відмінності за смугами поглинання між варіантами. На спектрі

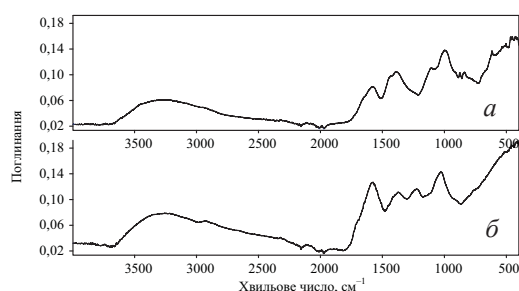


Рис. 2. ІЧ спектри гумусових речовин по варіантах: *а* – другий; *б* – третій

присутнє плече при 1436 см^{-1} (рис. 2, *а*). Зазвичай максимуми $1430\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ відносять до карбонатів, хоча деякі науковці відносять такі максимуми до коливань групи С–О ефірів та карбоксильних груп [19]. Існує також максимум при 1112 см^{-1} , який входить до Si–O–C зв'язків і максимум 873 см^{-1} , який відносять до зв'язків – Si–O–Si [20], та присутнє плече при 914 см^{-1} – до коливань груп Al–Al–OH [19], а максимум 615 см^{-1} варто віднести до сульфатів [1, 21]. Присутній максимум при 531 см^{-1} , характерний для Al–O–Si групи та максимум

467 см^{-1} – групи Si–O–Si. Спектр варіанта містить ряд смуг, зокрема 838 см^{-1} , віднесення яких до певних функціональних груп проблематичне через відсутність відповідних даних у наукових джерелах.

На спектрі третього варіанта з'явився максимум 1223 см^{-1} , деякі науковці відносять максимуми в гумусових речовинах на проміжку $1260\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ до амідів III або групи С–O–C ароматичних ефірів [11, 19]. Вирізняється і смуга з максимумами при $2924\text{--}2922$ і 2855 см^{-1} , що відносять до коливань аліфатичних С–Н зв'язків, та з'являється слабке плече при 1700 см^{-1} . Схожі спектри на проміжку $1690\text{--}1716\text{ см}^{-1}$ науковці відносять до коливань С=O зв'язків [12, 19]. Розрізняється слабке плече на 1506 см^{-1} , схожі максимуми на $1510\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ слабкої інтенсивності відносять до коливань –C=C– груп ароматичних сполук. У цілому спектр на відрізьку $400\text{--}950\text{ см}^{-1}$ більш вирівняний, ніж відповідний спектр у другого варіанта.

Висновки

1. Центрифугування на швидкості 8000 об./хв протягом 10 хвилин очищає розчин гумусових речовин від кварцу та зменшує вміст глинистих мінералів.
2. Центрифугування протягом 10 хв і відстоювання протягом місяця в основному очищає розчин гумусових речовин від глинистих

мінералів, однак у розчині залишаються групи Al–O–Si, Si–O–Si, Al–Al–OH та сульфати.

3. Центрифугування та пропускання розчину через катіоніт та аніоніт очищає гумусові речовини від глинистих мінералів, сульфатів, оксидів алюмінію та кремнію.

Бібліографія

1. Коваленко А.Н. Получение и характеристика гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами: дипломная работа / А.Н. Коваленко. – М., 2004. – 73 с.
2. Абрамов Е.Г. Электросорбционное выделение гумусовых веществ / Е.Г. Абрамов, А.А. Беззубов // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 226–237.
3. Ненахов Д.В. Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного / Д.В. Ненахов, В.В. Котов, К.Е. Стекольников // Сорбционные и хроматографические про-

цессы. – 2009. – Т. 9, вып. 2. – С. 301–307.

4. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56–63.

5. Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса / Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. – М. : Изд-во МГУ, 1969. – 159 с.

6. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II): дис. ... канд. хим. наук / Жилин Денис Михайлович. – М., 1998. – 191 с.

7. Estimation of the firing temperature of

- arachaeological pottery excavated from Thiruverkadu, Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopy / *R. Ravisankar* [et al.] // *Scholars Research Library Archives of Physics Research*. – 2011. – Vol. 2 (4). – P. 108–114.
8. Attenuated total reflection as an in situ infrared spectroscopic method for mineral identification / *T.D. Glotch* [et al.] // 38th Lunar and Planetary Science Conference (Lunar and Planetary Science XXXVIII), held March 12–16, 2007 in Texas. – League City : LPI Contribution, 2007. – № 1338. – P. 1731.
9. Determination of firing temperature of some ancient potteries of Tamil Nadu, India by FT-IR Spectroscopic technique / *R. Ravisankar* [et al.] // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2010. – Vol. 9 (3). – P. 1016–1019.
10. FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India / *S. Sivakumar* [et al.] // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. – 2012. – № 1. – P. 40–46.
11. Gerasimowicz W.V. Carbon-13 Cpmas Nmr and Ftir Spectroscopic-Studies of Humic Acids / *W.V. Gerasimowicz, D.M. Byler* // *Soil Science*. – 1985. – Vol. 139 (3). – P. 270–283.
12. Pospíšilová *Lubica*. Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Originated in Soils and Lignite / *Lubica Pospíšilová and Naděžda Fasurová* // *Soil & Water Res*. – 2009. – № 4. – P. 168–175.
13. *Hyun-Shang Shin*. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid / *Hyun-Shang Shin, Jean Marc Monsallier, Gregory R. Choppin*. – *Talanta*, 1999. – Vol. 50 (3). – P. 641–647.
14. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge / *S. Amir* [et al.] // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2005. – Vol. 55 (4). – P. 239–246.
15. *Almendros G*. Spectroscopic characteristics of derivatized humic acids from peat in relation to soil properties and plant growth / *G. Almendros* [et al.] // *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. – 1994. – P. 213–218.
16. Preparation and characterization of humic acid cross-linked with organic bridging groups / *Tatjana Schneckenburger* [et al.] // *Organic Geochemistry*. – 2012. – № 47. – P. 132–138.
17. Biotechnology of humified materials obtained from vermicomposts for sustainable agroecological purposes / *Andrés Calderín García* [et al.] // *African Journal of Biotechnology*. – 2013. – Vol. 12(7). – P. 625–634.
18. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, 13C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy / *Martha Gonza'lez Pe'rez* [et al.] // *Geoderma*. – 2004. – № 118. – P. 181–190.
19. Characterization of Brazilian peat samples by applying a multi-method approach / *F. Girardelloa* [et al.] // *Spectroscopy Letters : An International Journal for Rapid Communication*. – 2013. – Vol. 46 (3). – P. 201–210.
20. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / *Е.Н. Офицеров* [и др.] // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13, №4 (2). – С. 42–48.
21. *Ena Smidt*. The Application of FT-IR Spectroscopy in Waste Management / *Ena Smidt, Katharina Böhm and Manfred Schwanninger* // *Fourier Transforms – New Analytical Approaches and FTIR Strategies* Edited by Prof. Goran Nikolic. – 2011. – P. 405–430.

Рецензент – доктор сільськогосподарських наук, професор *П.Г. Копитко*