

ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ОЧИЩЕННЯ ГУМУСОВИХ ПРЕПАРАТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

В.М. СВІТОВИЙ, О.М. ГЕРКІЯЛ,
кандидати сільськогосподарських наук
Уманський національний університет садівництва
В.В. КРУПСКАЯ, кандидат геолого-мінералогічних наук
Лабораторія кристалохімії мінералів ІГЕМ РАН, Російська Федерація
О.М. ДАНИЛЕНКО, ТОВ "Брукер Оптікс Україна"

Методом інфрачервоної спектроскопії вивчено якість очищення гумусових препаратів екстрагованих з чорнозему та комерційного препарату "Гуміфілд".

Ключові слова: гумусові речовини, глинисті мінерали, інфрачервона спектроскопія.

При підготовці гумусових речовин для вивчення їх складу та властивостей, а також при фабричному виготовленні гумусових препаратів для їх практичного використання в сільському господарстві перед дослідниками постає складне питання очищення гумусових препаратів від домішок, зокрема глинистих мінералів. Глинисті мінерали мають досить малі розміри та сильні адсорбційні властивості, що зумовлює утворення досить стійких органо-мінеральних колоїдних систем з гумусовими речовинами. Існує цілий ряд методів для очищення гумусових речовин. Зазвичай науковці на свій розсуд змінюють умови проведення операцій очищення та часто комбінують їх. Як правило, це призводить до отримання гумусових препаратів, що відрізняються вмістом домішок [1]. В результаті подальшого дослідження властивостей таких препаратів порівняння їх утруднюється через вплив, який можуть справляти домішки. А комерційні препарати можуть створювати додаткові труднощі через вплив домішок на фільтри оприскувачів, якими вони вносяться.

Метою цієї роботи було порівняти якість очищення гумусових препаратів застосуванням інфрачервоної (далі – ІЧ) спектроскопії. ІЧ спектроскопія була обрана з огляду на те, що цей метод досить добре вивчено та успішно застосовується для виявлення вмісту глинистих мінералів у ґрунтах і різних функціональних груп у гумусових препаратах.

Методика досліджень. Ґрунтові гумусові препарати було одержано з чорнозему опідзоленого важкосуглинкового після його декальцинації сульфатною кислотою за загальноприйнятою методикою [2] без застосування коагулянтів та без розділення на гумінові та фульватні кислоти. Варіант перший представляв собою препарат, який було очищено центрифугуванням суспензії гумусових речовин при 8000 обертів за хвилину протягом 10 хв. Варіант другий—препарат який очищено центрифугуванням при 8000 обертів за хвилину протягом 10 хв. з послідовним пропусканням розчину послідовно через катіоніт КУ-2 та аніоніт АВ-17 – 8. Після вказаних операцій очищення розчини ґрунтових гумусових речовин висушували за температури 55 °С. Третій варіант представляв собою комерційний гумусовий препарат "Гуміфілд" німецького виробництва. Препарати

досліджували на Фур'є ІЧ спектрометрі "ALPHA" виробництва фірми "Bruker".

Результати досліджень. У гумусових речовинах варіанта 1, очищеного тільки центрифугуванням, відсутні смуги поглинання з максимумами 410, 990 і 646 см^{-1} , які відносять до кварцу (рис.). Однак, спостерігаються смуги з максимумами, які відносять до монтморилоніту, каолініту та польових шпатів.

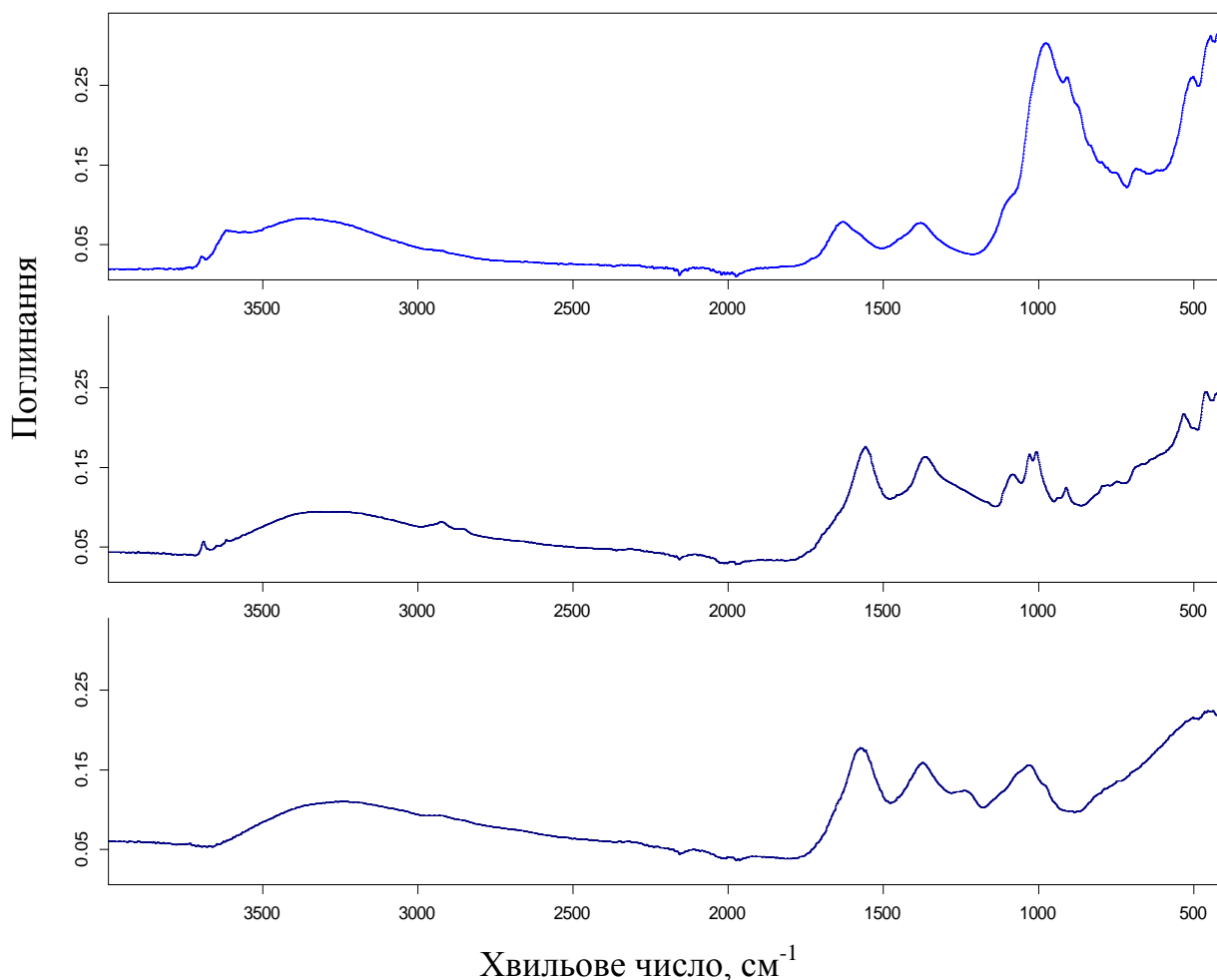


Рис. ІЧ спектри гумусових препаратів: варіанта 1 (верхній), варіанта 2 (нижній) та варіанта 3 (середній).

Зокрема монтморилоніти виявлено за широкою смугою 2800–3700 см^{-1} з максимумом на 3400 см^{-1} та максимум 1635 см^{-1} (пов'язаних з ОН-групами молекул води, присутніми в міжпластових областях монтморилоніту) [3 – 5]. Каолініт – за максимумами 3695, 3620 та 908 см^{-1} [6]. Присутні карбонати – 1425 см^{-1} . Виявлено польові шпати – 410, 990 і 646 см^{-1} [7]. Є максимум 615 см^{-1} , який варто віднести до сульфатів [8]. Також присутня смуга з максимумом на 1385 см^{-1} , яку відносять до симетричних коливань груп $-\text{CH}_3$ [9]. Це варто пов'язувати з високою концентрацією органічної речовини в гумусових препаратах.

На спектрах гумусових речовин варіанта 2 відсутні характеристичні смуги, які відносять до каолініту та монтморилоніту. На спектрі є широка інтенсивна смуга на відрізку 3300–3500 см^{-1} , яку слід віднести до коливань груп $-\text{OH}$ зв'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками; є максимуми при 1580 та 1385 см^{-1} , зазвичай смуги поглинання з максимумами 1590 – 1580 і 1400 – 1390 см^{-1}

відносять до коливань -COO^- груп, при цьому зазначається, що в межах смуг поглинання $1625 - 1600 \text{ см}^{-1}$ знаходяться вібрації -C=C- груп амідів I та гігроскопічної води; є слабке плече при 1540 см^{-1} , що відносять до амідів II; є полісахариди $1045 - 990 \text{ см}^{-1}$ [10–16]. На спектрі варіанта 2 з'явився максимум 1223 см^{-1} , деякі науковці відносять максимуми в гумусових речовинах на проміжку $1260 - 1200 \text{ см}^{-1}$ до амідів III або групи C-O-C ароматичних ефірів [9, 17]. Також вирізняється смуга з максимумами при $2924 - 2922$ і 2855 см^{-1} , що відносять до коливань аліфатичних C-H зв'язків та з'являється слабке плече при 1700 см^{-1} . Схожі спектри на проміжку $1690 - 1716 \text{ см}^{-1}$ науковці відносять до коливань C=O зв'язків [10, 17]. Розрізняється слабке плече на 1506 см^{-1} , схожі максимуми на $1510 - 1500 \text{ см}^{-1}$ слабкої інтенсивності відносять до коливань -C=C- груп ароматичних сполук.

Спектр варіанта 3 в цілому подібний до спектру варіанта 2. Однак існують відмінності. На спектрі варіанта 3 присутній каолініт з максимумами $3695, 3620$ та 908 см^{-1} [6]. Є слабо виражені максимуми $795, 775$ і 695 см^{-1} , які відносять до Si-O симетричних валентних коливань кварцу [3, 7]. Присутній максимум при 531 см^{-1} , який відносять до Al-O-Si групи та максимум 467 см^{-1} групи Si-O-Si [18]. Більш виражено вирізняється смуга з максимумами при $2924 - 2922$ і 2855 см^{-1} , що відносять до коливань аліфатичних C-H зв'язків.

В цілому спектр варіанта 2 на відрізьку $400 - 950 \text{ см}^{-1}$ більш вирівняний у порівнянні із відповідним спектром варіанта 3.

Спектри досліджених варіантів подекуди містять ряд смуг, зокрема 838 см^{-1} , віднесення яких до певних функціональних груп проблематичне через відсутність відповідних даних в наукових джерелах.

Висновок. Гумусові препарати, очищені центрифугуванням на швидкості 8000 обертів за хвилину протягом 10 хвилин, містять домішки глинистих мінералів. Гумусові речовини додатково очищені пропусканням через катіоніт і аніоніт звільняються від глинистих мінералів, сульфатів, оксидів алюмінію та кремнію. Комерційний препарат "Гуміфілд" містить незначні кількості каолініту, слідові кількості кварцу, оксиди алюмінію та кремнію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жилин Д. М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II): дис. к. х. н./ Жилин Денис Михайлович. — М., 1998. — 191 с.
2. Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Н.Л. Ерошичева. — М.: Издательство МГУ, 1969. — 159 с.
3. Estimation of the firing temperature of archaeological 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.
4. Clarence Karr. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals/ Clarence Karr. — Newyork: Academic Press, 1975. — 375 p.
5. 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.

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Pospíšilová Ľubica. Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Originated in Soils and Lignite /Ľubica Pospíšilová and Naděžda Fasurová //Soil & Water Res. – 2009. – № 4. – P. 168 – 175.
11. Hyun-Shang Shin, Jean Marc Monsallier, Gregory R. Choppin. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid/Talanta. – 1999. – Vol. 50 (3). – P. 641 – 647.
12. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge / Amir, S. [et al.] //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2005. – Vol. 55 (4). – P. 239–246.
13. 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. Edited by N. Senesi and T.M. Miano. – 1994. – P. 213–218.
14. Preparation and characterization of humic acid cross-linked with organic bridging groups/ Tatjana Schneckenburger [et al.] //Organic Geochemistry/ – 2012/ – № 47. – P. 132 – 138.
15. 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.
16. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR,13C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy /Martha González Pérez [et al.] //Geoderma. – 2004. – № 118. – P. 181 – 190.
17. 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.
18. Hanan ElHaes, Osama Osman and Ihab M. Elkashef. Molecular Spectroscopic investigation of Ismaillia Canal Sediment (Egypt)/ Abdel Aziz Mahmoud [et al.] //Journal of Applied Sciences Research. – 2012. – Vol. 8(8)/ – P. 4045 – 4050.

Одержано 16.05.13

Аннотація

Свитовый В.М., Геркиял А.М., Крупская В.В., Даниленко А.Н.

Определение качества очистки гумусовых препаратов при помощи ИК-спектроскопии

Методом ИК- спектроскопии исследовали качество очистки гумусовых препаратов от примесей. Установлено, что центрифугирование на скорости 8000 оборотов в минуту в течение 10 минут очищает раствор гумуса от кварца и уменьшается содержание глинистых минералов. Центрифугирование и использование ионного обмена очищает раствор гумуса от глинистых минералов, сульфатов, оксидов алюминия и кремния. Коммерческий препарат гумусовых веществ содержит незначительные количества каолинита, следовые количества кварца, оксиды алюминия и кремния.

Ключевые слова: гумусовые вещества, глинистые минералы, инфракрасная спектроскопия.

Annotation

Svitovyy V., Gerkiyal O., Krupskaya V., Danylenko O.

Estimation of quality of cleaning of the humus matters by means of FTIR spectroscopy.

The purpose of this work was a study of influence of application of the most widespread and accessible methods of cleaning of humus matters from the admixtures of clay minerals. Small enough sizes and strong adsorption properties have clay minerals, which predetermine education durable organo-mineral colloid systems. Before research there was a task of cleaning of humus preparations from the admixtures of clay minerals. Scientists change the conditions of lead through such operations. As a result got humus preparations which differ in content of admixtures. Subsequent research of such preparations becomes complicated by influence of admixtures. FTIR spectroscopy is successfully used for the detection of content of clay minerals in soils and different functional groups in humus preparations. Three variants of cleaning of humus matters were probed. With the help of the method of FTIR spectroscopy was studied the quality of cleaning of humus matters from admixture by the methods of centrifugation, standing and ionic interchange. It is set that centrifugation on speed of 8000 turns in a minute within 10 minutes, purges humus solution from quartz and diminishes content of clay minerals, however in solution there are groups of Al–O–Si, Si–O–Si, Al–Al–OH and sulfates. Centrifugation and the use of the ionic interchange purge humus matters from clay minerals, sulfates, oxides of aluminum and silicon.

Key words: humus matters, clay minerals, FTIR spectroscopy.

УДК 595.631.52

ГЕНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СГІ-НЦНС ВІД «ЛИСЕНКІВЩИНИ» ДО СЬОГОДЕННЯ

А.Ф. СТЕЛЬМАХ, доктор біологічних наук

Селекційно-генетичний інститут — Національний центр насіннезнавства і сортовивчення

Саме зі СГІ розпочинався 30-річний період панування у радянській науці «мічурінської біології» (=«лисенківщини»), він характеризувався запереченням положень хромосомної теорії спадковості та обструкцією прибічників класичної генетики. Відродження останньої започатковано з середини 60-х років і згодом інститут знову стає провідною науковою установою країни.