

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА водных растворов ПРОМЫШЛЕННЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

(продолжение)

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.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения водных растворов гуминовых препаратов

Гуминовые вещества (ГВ) поглощают УФ и видимый свет, их оптическая плотность монотонно убывает при увеличении длины волны. В видимой области спектра поглощение использованных ГП мало, поэтому на *рис. 1* приведены спектры поглощения в УФ диапазоне спектра 200-500 нм.

Спектры некоторых препаратов имеют особенности в диапазоне 225-270 нм. В этой области поглощают многие низкомолекулярные фенольные соединения, продукты распада лигнина растительных тканей. Особенности в спектрах поглощения в этой области

обнаружены только для ГП из наиболее молодых, не прошедших стадии углефикации органических материалов с высоким содержанием веществ кислоторастворимой фракции (КРФ) (*табл. 1*). Это свидетельствует о том, что в технологическом процессе получения ГП из сырья, сохранившего фрагменты лигниновой структуры, в препарат переходят низкомолекулярные вещества фенольной природы. В сырье, прошедшем более глубокие стадии углефикации, эти фрагменты не сохраняются, и спектры поглощения полученных из него ГП не имеют выраженных максимумов во всем диапазоне длин волн. Поэтому спектры поглощения водных растворов ГП в УФ области, возможно, могут быть характеристическим показателем для идентификации сырьевого источника ГП. Кроме того, поскольку многие фенолкарбоновые кислоты обладают высокой физиологической активностью, то наличие пиков поглощения в УФ области также может косвенно характеризовать потенциальную эффективность ГП в качестве стимулятора роста.

Спектры флуоресценции водных растворов гуминовых препаратов

ГВ обладают способностью флуоресцировать под действием излучения УФ и видимого света. Спектр испускания флуоресценции представляет собой широкую полосу от 350 до 600 нм с максимумом в районе 450-500 нм в зависимости от происхождения ГВ. Положение максимума флуоресценции может также зависеть от длины волны возбуждающего света λ_{ex} , что будет свидетельствовать о наличии нескольких флуорофорных групп в составе вещества.

Промышленные ГП, полученные из разных источников, при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 270, 310$ или 355 нм обладают спектрами флуоресценции, изображенными на *рис. 2-4*.

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

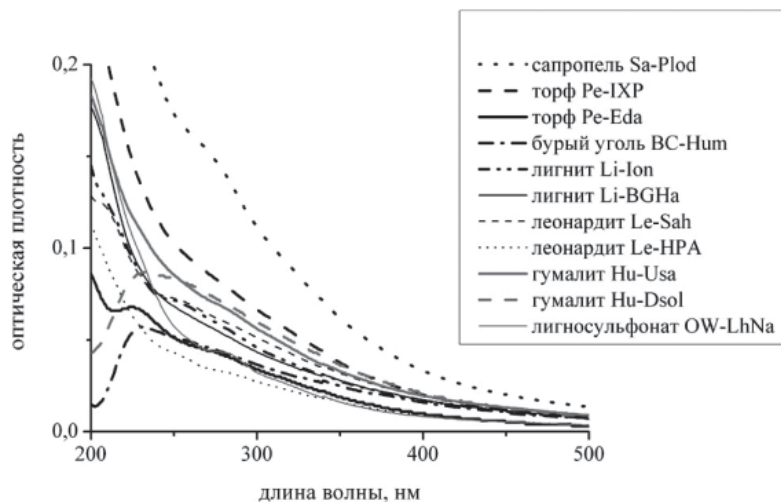


Рис. 1. Спектры поглощения промышленных гуминовых препаратов.

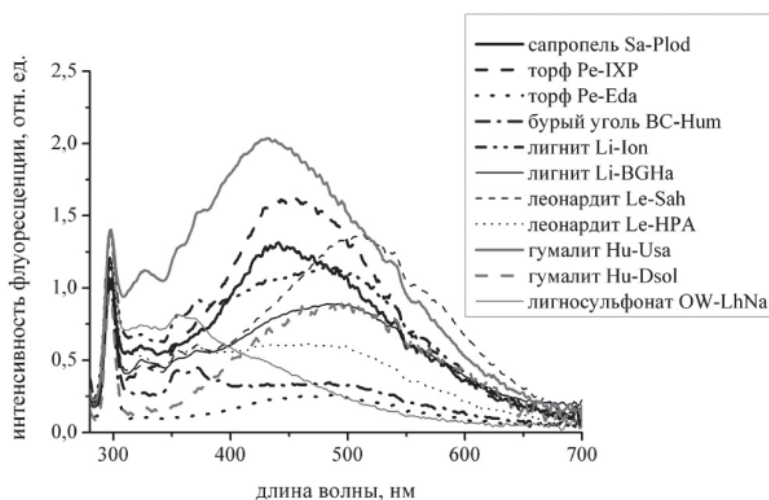


Рис. 2. Спектры флуоресценции промышленных гуминовых препаратов при возбуждении на длине волны 270 нм.

Как видно из рисунков, для большинства образцов ГП максимум флуоресценции (λ_{\max}) расположен в районе 500 нм (табл. 2). Для растворов ГП из сапропеля, торфа, некоторых препаратов из гумалита максимум флуоресценции приходится на более коротковолновую область 430-480 нм, а максимум флуоресценции ГП из лигносульфоната расположен в УФ диапазоне (360 нм). Помимо основного пика флуоресценции в видимой области для большинства ГП характерны три небольших пика на 327, 355 и 371 нм при возбуждении на 270 нм.

Для ГП растительного происхождения, из торфов и сапропелей, а также для лигносульфоната характерно преобладание веществ КРФ (табл. 1) – фульвокислот, а также низкомолекулярных карбоновых и фенолкарбоновых кислот, которые вносят существенный вклад в спектры испускания. Поэтому для таких ГП максимум флуоресценции смещается от длинноволновых значений, характер-

ных для ароматических флуорофоров ГК, к более коротковолновым, характерным для фульвокислот.

Определяющее значение, вероятно, имеет не только количество, но и качественный состав КРФ. Так, в ГП из торфа Pe-Eda, несмотря на относительно низкую долю КРФ в его составе (14% по углероду), описанная закономерность прослеживается для $\lambda_{\text{ex}} = 310$ и 355 нм, в то время как в ГП из лигнита Li-BGHa с содержанием КРФ 91% она не выявлена. Этот факт свидетельствует о том, что в отличие от ГП из торфа в составе данного препарата (как в ГК, так и в КРФ) отсутствуют вещества, способные флуоресцировать в коротковолновой области.

ГВ природных вод или почв имеют максимум флуоресценции около 450-460 нм при возбуждении на 270 нм [13]. По характеру спектров флуоресценции к ним наиболее близки ГП растительного происхождения, их максимумы флуоресценции приблизительно совпадают. Возможно, это связано со сходным составом органического вещества и довольно высоким содержанием фульвокислот и индивидуальных органических соединений. В отличие от них у гуматов из углефицированных материалов (бурого угля, лигнита, леонардита и некоторых препаратов из гумалита) максимум флуоресценции сдвинут относительно максимума флуоресценции растворимого органического вещества морского и почвенного происхождения в длинноволновую область на 40-50 нм и расположен около 500 нм.

Квантовый выход флуоресценции

Одной из основных оптических характеристик вещества является квантовый выход

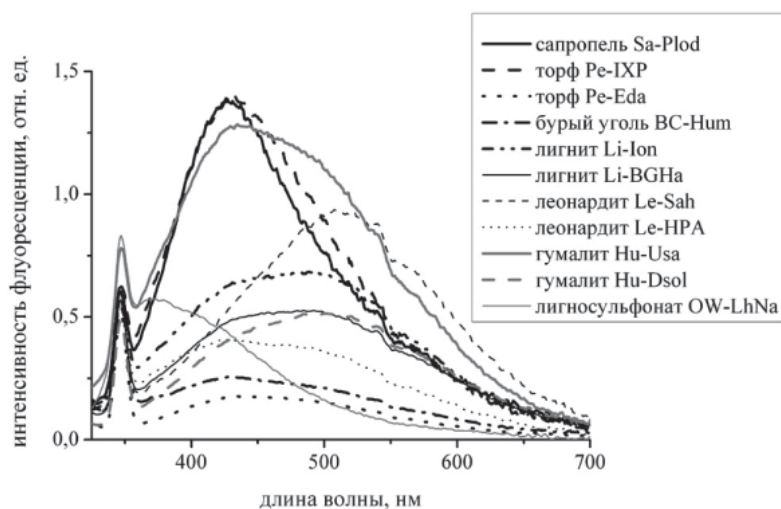


Рис. 3. Спектры флуоресценции промышленных гуминовых препаратов при возбуждении на длине волны 310 нм.

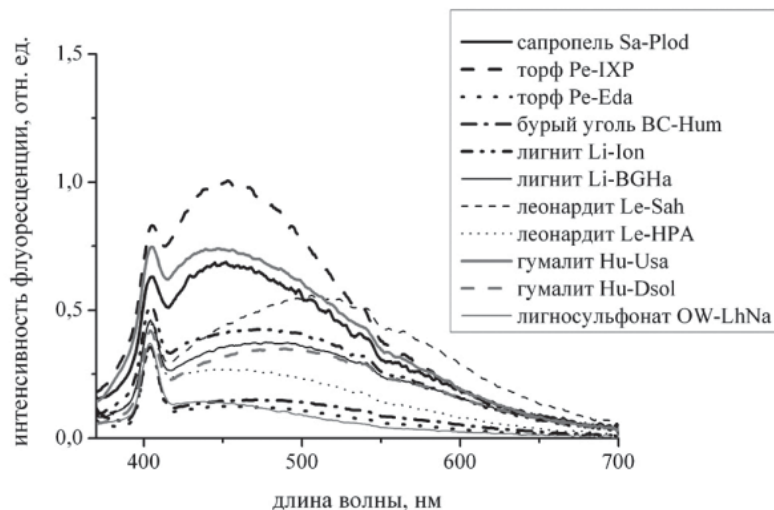


Рис. 4. Спектры флуоресценции промышленных гуминовых препаратов при возбуждении на длине волны 355 нм.

флуоресценции, который определяется как отношение числа испущенных фотонов флуоресценции к числу поглощенных фотонов возбуждающего излучения. При отсутствии взаимодействия флуорофоров квантовый выход флуоресценции не зависит от концентрации вещества, поэтому, в отличие от интенсивности флуоресценции или оптической плотности, является индивидуальной характеристикой молекул, а не их концентрации. На практике квантовый выход флуоресценции рассчитывают по интегральной интенсивности флуоресценции, отнесенной к значению оптической плотности на длине волны возбуждения. Для флуорофоров одного типа квантовый выход флуоресценции не

Ключевые слова:
гуминовые вещества, промышленные гуминовые препараты, флуоресценция, оптическая плотность

зависит от длины волны возбуждения, поэтому обнаружение в эксперименте нарушения этого правила говорит о гетерогенности состава флуоресцирующих молекул.

Квантовый выход флуоресценции промышленных ГП не превышает нескольких процентов и составляет 0,5–3,2% для возбуждения на длинах волн $\lambda_{ex} = 270, 310$ или 355 нм (табл. 2, рис. 5).

Для сравнения: квантовый выход флуоресценции ГВ морской и речной природной воды составляет от 2 до 5%, ГВ почвенного происхождения – от 0,1 до 0,3% [13,14] при возбуждении на тех же длинах волн УФ диапазона.

На рис. 5 представлены величины квантового выхода флуоресценции для различных образцов ГП для трех разных длин волн возбуждения. Для большинства ГП квантовый выход флуоресценции убывает при возрастании λ_{ex} в УФ диапазоне. Исключение составляют ГП, источником которых являлись торф и сапрпель – квантовый выход для этих ГП практически не изменяется (препарат из сапрпеля Sa-Plod и из торфа Pe-Eda) или монотонно увеличивается с ростом λ_{ex} от 270 до 355 нм (препарат из торфа Pe-IXP).

Для ГВ природных вод или почв наблюдается зависимость квантового выхода от длины волны возбуждения, противоположная той, что обнаружена для большинства промышленных ГП, а именно: квантовый выход флуоресценции с ростом λ_{ex} увеличивается, причем иногда весьма значительно. Например, для ГВ природной воды из озера Беломор-

Таблица 2

Положение максимума испускания флуоресценции и спектральные характеристики для растворов ГП в воде

Название ГП	Источник	Положение максимума флуоресценции λ_{max} , нм			«Синий сдвиг» флуоресценции		Квантовый выход флуоресценции		
		$\lambda_{ex}=270$ нм	$\lambda_{ex}=310$ нм	$\lambda_{ex}=355$ нм	Δ_1 , нм	Δ_2 , нм	$\lambda_{ex}=270$ нм	$\lambda_{ex}=310$ нм	$\lambda_{ex}=355$ нм
Sa-Plod	Сапрпель	440	428	448	12	20	1,1%	1,3%	1,1%
Pe-IXP	Торф	452	431	452	21	21	2,0%	2,1%	2,4%
Pe-Eda	Торф	476	437	455	39	18	0,6%	0,6%	0,6%
BC-Hum	Бурый уголь	479	430	472	49	42	1,1%	0,8%	0,6%
Li-Ion	Лигнит	481	483	473	-2	-10	2,4%	1,8%	1,5%
Li-BGHa	Лигнит	489	487	478	2	-9	1,9%	1,5%	1,4%
Li-Sol80	Лигнит	474	486	485	-12	-1	0,7%	0,5%	0,5%
Le-Sah	Леонардит	509	512	507	-3	-5	2,3%	2,0%	1,7%
Le-NPA	Леонардит	464	430	452	34	22	2,4%	1,7%	1,6%
Le-Sp100	Леонардит	492	499	478	-7	-21	1,4%	1,4%	1,4%
Hu-Usa	Гумалит	431	433	н/о *	-2	-	3,2%	2,6%	2,0%
Hu-Dsol	Гумалит	493	499	485	-6	-14	1,2%	1,0%	1,0%
Hu-Bsol	Гумалит	411	416	н/о	-5	-	3,3%	2,5%	2,6%
OW-LhNa	Лигносульфонат	361	371	н/о	-10	-	1,5%	1,4%	0,7%

* – положение максимума полосы трудно определить

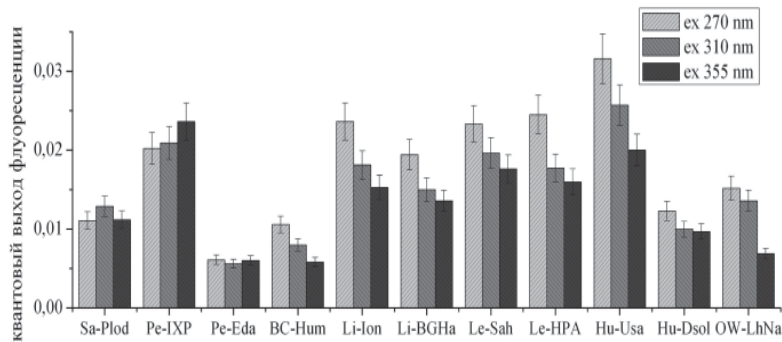


Рис. 5. Квантовый выход флуоресценции гуминовых препаратов, измеренный для длины волн возбуждения 270, 310 и 355 нм.

ского региона квантовый выход увеличивается в 2 раза при изменении λ_{ex} от 270 до 355 нм. ГП из сырья растительного происхождения демонстрируют флуоресцентные свойства, близкие к свойствам природных ГВ – положение максимума испускания и зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны.

«Синий сдвиг» спектров испускания при увеличении длины волны возбуждения

Для природных ГВ наблюдается так называемый «синий сдвиг» в спектрах флуоресценции [13-15]. Это означает, что максимум флуоресценции сдвигается в более коротковолновую область спектра при увеличении длины волны возбуждения в определенном интервале. Величина «синего сдвига» для природных ГВ может составлять до 40 нм при изменении λ_{ex} от 270 до 310 нм. При дальнейшем увеличении λ_{ex} до 355 нм длина волны максимума спектра испускания увеличивается, и ее значение может превысить длину волны максимума спектра флуоресценции при возбуждении длиной волны 270 нм. Такое явление свидетельствует о наличии разнородных компонент в составе вещества, флуоресценция которых по-разному возбуждается на разных длинах волн. «Синий сдвиг» можно охарактеризовать двумя параметрами Δ_1 и Δ_2 , обозначающими сдвиг максимума флуоресценции λ_{max} при возбуждении на 310 нм относительно максимума флуоресценции при возбуждении на 270 и 355 нм соответственно: $\Delta_1 = \lambda_{max}(270) - \lambda_{max}(310)$ и $\Delta_2 = \lambda_{max}(355) - \lambda_{max}(310)$.

Явление «синего сдвига» спектров испускания было отмечено для проб природных ГВ морского, речного и почвенного происхождения [13], но не наблюдалось для большинства промышленных ГП. Иллюстрация этого явления дана на рис. 6, количественные показатели в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для большинства препаратов из углефицированных материалов (уголь, лигнит, леонардит) сдвиг спектров в

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 экотоксикологического анализа почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

коротковолновую область не наблюдается, в то время как для препаратов из торфа и сапропеля этот эффект присутствует. Так, величина «синего сдвига» спектров испускания составляет 21-39 нм для препаратов из торфа и 12-20 нм – для препаратов из сапропеля при типичном значении величины «синего сдвига» 20-40 нм для ГВ природной воды.

Отметим, что сдвиг максимума флуоресценции в коротковолновую область при увеличении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм наблюдается для тех же самых препаратов, для которых отмечена локализация максимума испускания флуоресценции в более коротковолновой области 430-450 нм – ГП из торфа и сапропеля, но отсутствует у ГП из углей, максимум флуоресценции которых находится на 480-515 нм и не смещается при изменении длины волны возбуждения. Это может свидетельствовать о большей гетерогенности состава гуматов из растительного сырья по сравнению с препаратами из угля, главным образом, благодаря наличию широкого набора низкомолекулярных органических соединений, и еще раз демонстрирует схожесть ГП из растительного сырья и природных ГВ.

Заключение

Водные растворы ГП обладают сходным с природными ГВ характером спектров поглощения в УФ и видимой области: монотонным уменьшением оптической плотности в диапазоне 270-700 нм. Для некоторых препаратов из сырья, сохранившего

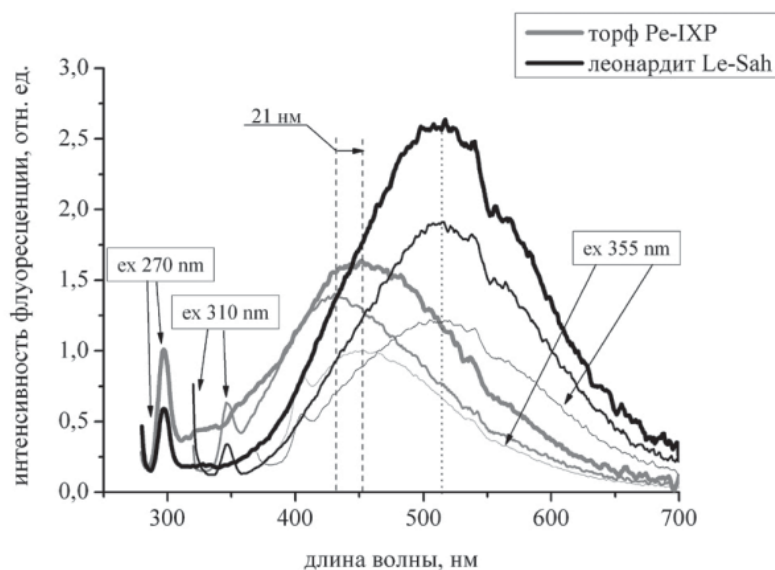


Рис. 6. Сравнение спектров флуоресценции гуминовых препаратов из торфа и леонардита при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм.

фрагменты лигниновой структуры, наблюдаются особенности поглощения в районе 225-270 нм. Спектры поглощения водных растворов ГП в УФ области, возможно, могут быть характеристическим показателем для идентификации сырьевого источника ГП. Кроме того, поскольку многие фенолкарбоновые кислоты обладают высокой физиологической активностью, то наличие особенностей поглощения в УФ области также может косвенно характеризовать потенциальную эффективность ГП в качестве стимулятора роста.

ГП из торфа и сапропеля обладают сходным видом спектров испускания флуоресценции с природными ГВ (максимум флуоресценции 430-440 нм при возбуждении на 310 нм), а максимум ГП из углефицированных материалов сдвинут относительно максимума природных ГВ в более длинноволновую область на 40-50 нм. ГП, синтезированный из органического отхода в процессе так называемой «искусственной гумификации», характеризуется отличным от других видом спектра с максимумом при 370 нм.

Квантовый выход флуоресценции для ГП и природных ГВ имеет близкие значения порядка нескольких процентов. Однако поведение этой величины с изменением длины волны возбуждения в УФ диапазоне отличается для природных и коммерческих ГВ. Для препаратов из торфа или сапропеля квантовый выход флуоресценции увеличивается с ростом длины волны возбуждения,

Е.В. Федосеева,
ведущий специалист
отдела
по управлению
отходами АНО
«Экспертно-
аналитического
центра по проблемам
окружающей среды
«Экотерра»,
сотрудник
лаборатории
экоотоксикологи-
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

что наблюдается также и для природных ГВ, или остается постоянным. Для всех остальных промышленных ГП квантовый выход флуоресценции уменьшается при увеличении длины волны возбуждения.

Для промышленных ГП из торфа и сапропеля наблюдается явление «синего сдвига» спектров испускания при увеличении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм, которое также наблюдается для ГВ природного происхождения. Для всех ГП из углефицированных материалов, кроме одного препарата из леонардита, положение максимума в спектре или не изменяется, или увеличивается при изменении длины волны возбуждения в указанном диапазоне.

Таким образом, можно заключить, что промышленные ГП из торфов и сапропеля близки по спектральным свойствам (положение максимума флуоресценции, квантовый выход флуоресценции и их зависимость от длины волны возбуждения) к ГВ природных вод или почв. Напротив, промышленные ГП из углефицированных материалов, а также органического отхода имеют спектральные характеристики, отличающие их от ГП из торфов, сапропелей и от почвенных ГВ. Следовательно, спектральные методы можно применять для классификации ГП.

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