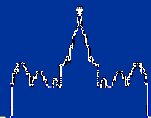


# **Выделение и фракционирование гуминовых веществ**

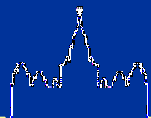
**И.В. Перминова**

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова



# Содержание

- Гуминовые вещества как система органических и минерал-органических соединений
- Формы существования ГВ в природных средах
- Содержание ГВ в природных средах
- Выделение ГВ из различных природных сред
- Фракционирование ГВ по растворимости

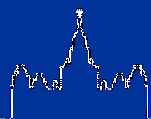


# ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК СИСТЕМА

**Гуминовые вещества** - это сложные системы природных органических и минерал-органических соединений, динамически устойчивых к биоразложению, образующихся в результате вторичного синтеза путем самоорганизации в молекулярные ансамбли с высокой степенью неупорядоченности структуры и полидисперсности молекулярных масс .

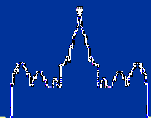
## **Общие свойства гуминовых веществ (Malcolm, 1985):**

- 1) An extreme complexity of molecular structures
- 2) An abundance and wide array of acidic functional groups
- 3) An ability to form complexes with metal ions and xenobiotics
- 4) An ability to fluoresce
- 5) A refractory nature to microbial decay



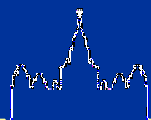
# ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА - РЕЗЕРВУАРЫ

• Атмосфера:	750 Gt
• Растения:	610 Gt
• Почвы ( $C_{\text{орг}}$ ):	1,580 Gt
• Горючие ископаемые:	5,000 Gt
• Океан ( $C_{\text{орг}}$ )	1,020 Gt
• Океан ( $C_{\text{неорг}}$ )	38,100 Gt
• Карбонатные породы	$1 \times 10^6$ Gt



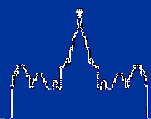
# СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ (*Thurman, 1985*)

Source	$\mu\text{mol C/L}$	mg C/L
Groundwater	60	0.7
River	580	7.0
Oligotrophic Lake	180	2.2
Eutrophic Lake	1000	12
Marsh	1420	17.0
Bog	2750	33.0

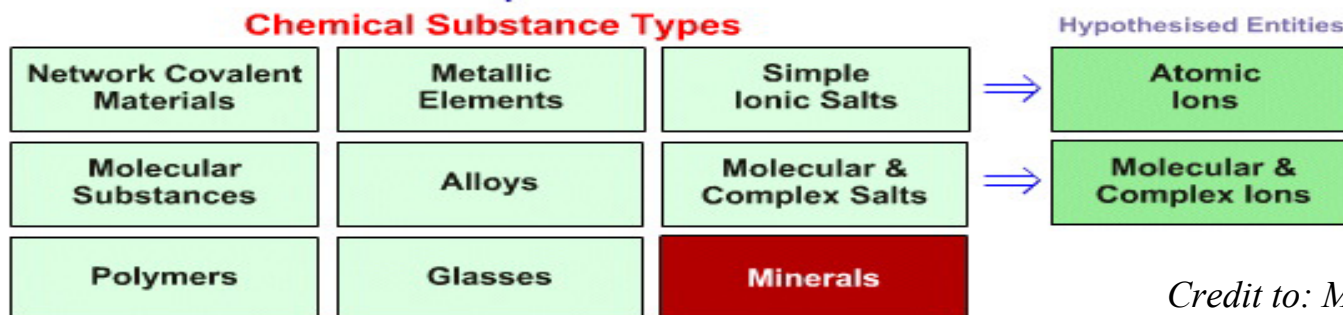
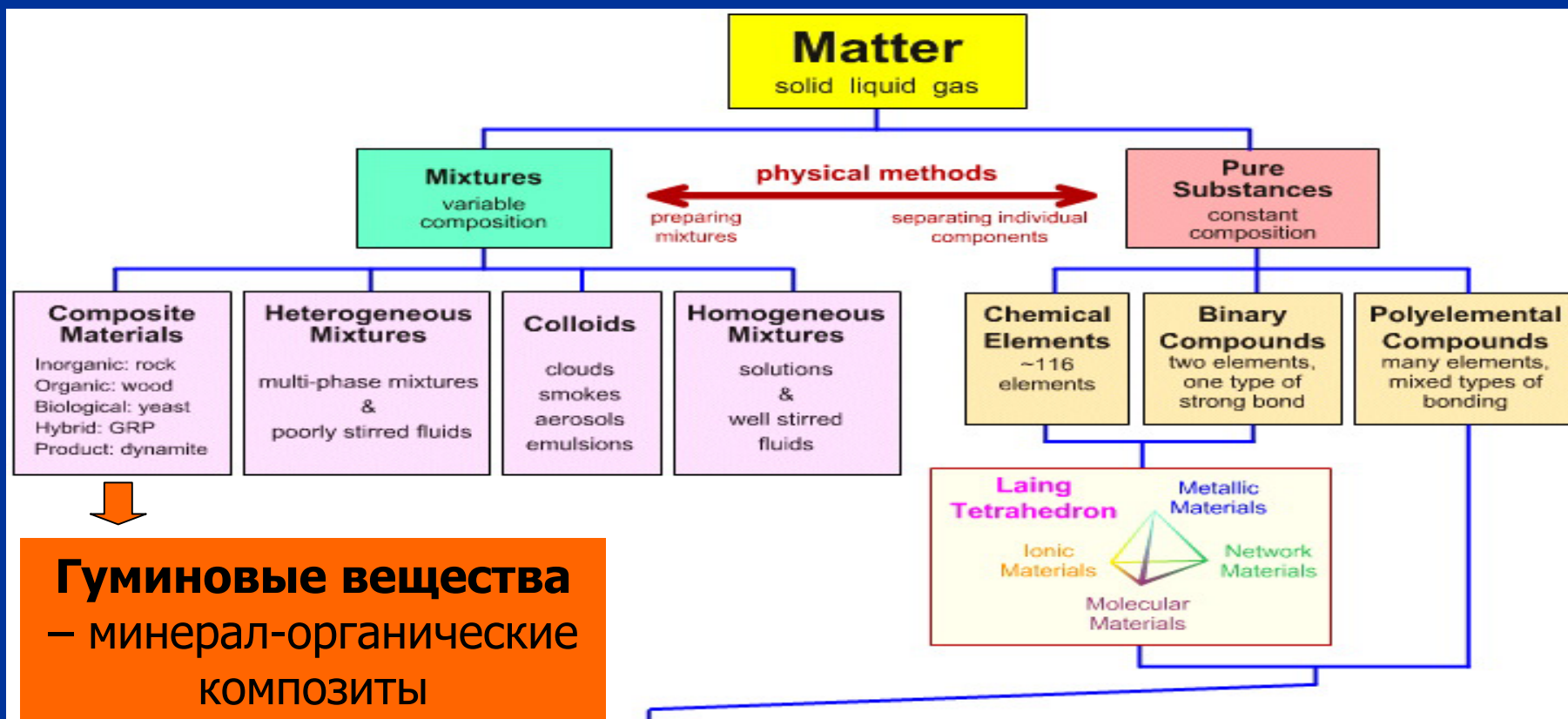


# СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ *(Орлов и др., 1996)*

ПОЧВЫ	$C_{\text{ОРГ}}, \%$	$C_{\text{ГК}}$	$C_{\text{ФК}}$	$C_{\text{ГУМИН}}$
ТУНДРОВЫЕ	1.7	11.6	24.2	67.4
ПОДЗОЛЫ И ПОДЗОЛИСТЫЕ	0.9	10.1	17.0	63.5
ДЕРНОВО- ПОДЗОЛИСТЫЕ	1.7	26.3	30.0	38.3
СЕРЫЕ ЛЕСНЫЕ	2.6	26.9	31.9	30.0
ЧЕРНОЗЕМЫ ТИПИЧНЫЕ	4.9	40.1	17.5	43.6
КАШТАНОВЫЕ	1.5	18.0	25.8	39.2

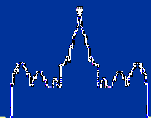
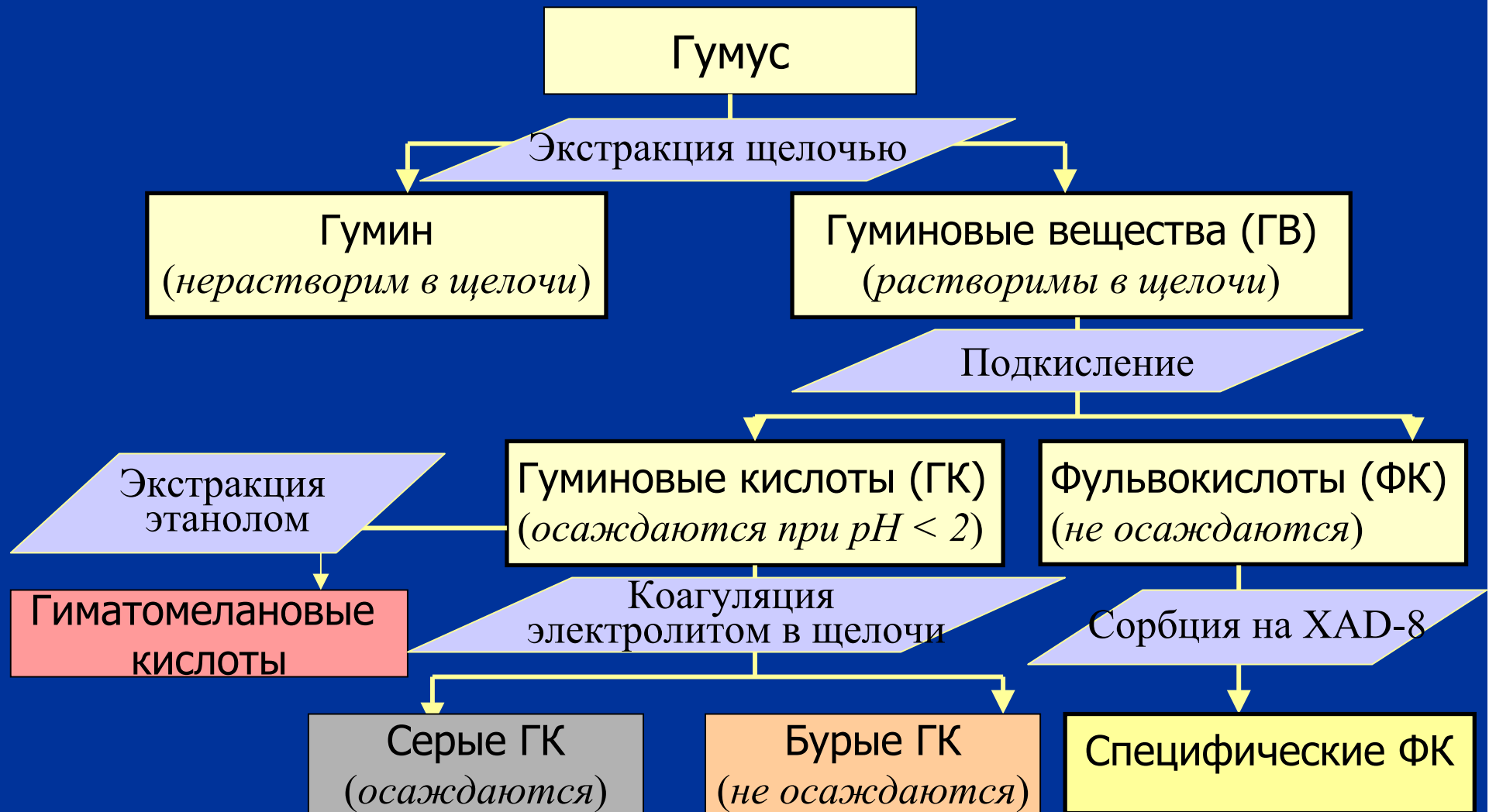


# ФОРМЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



*Credit to: M.R. Leach*

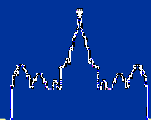
# КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Stevenson, 1994)



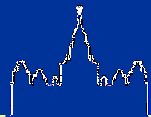
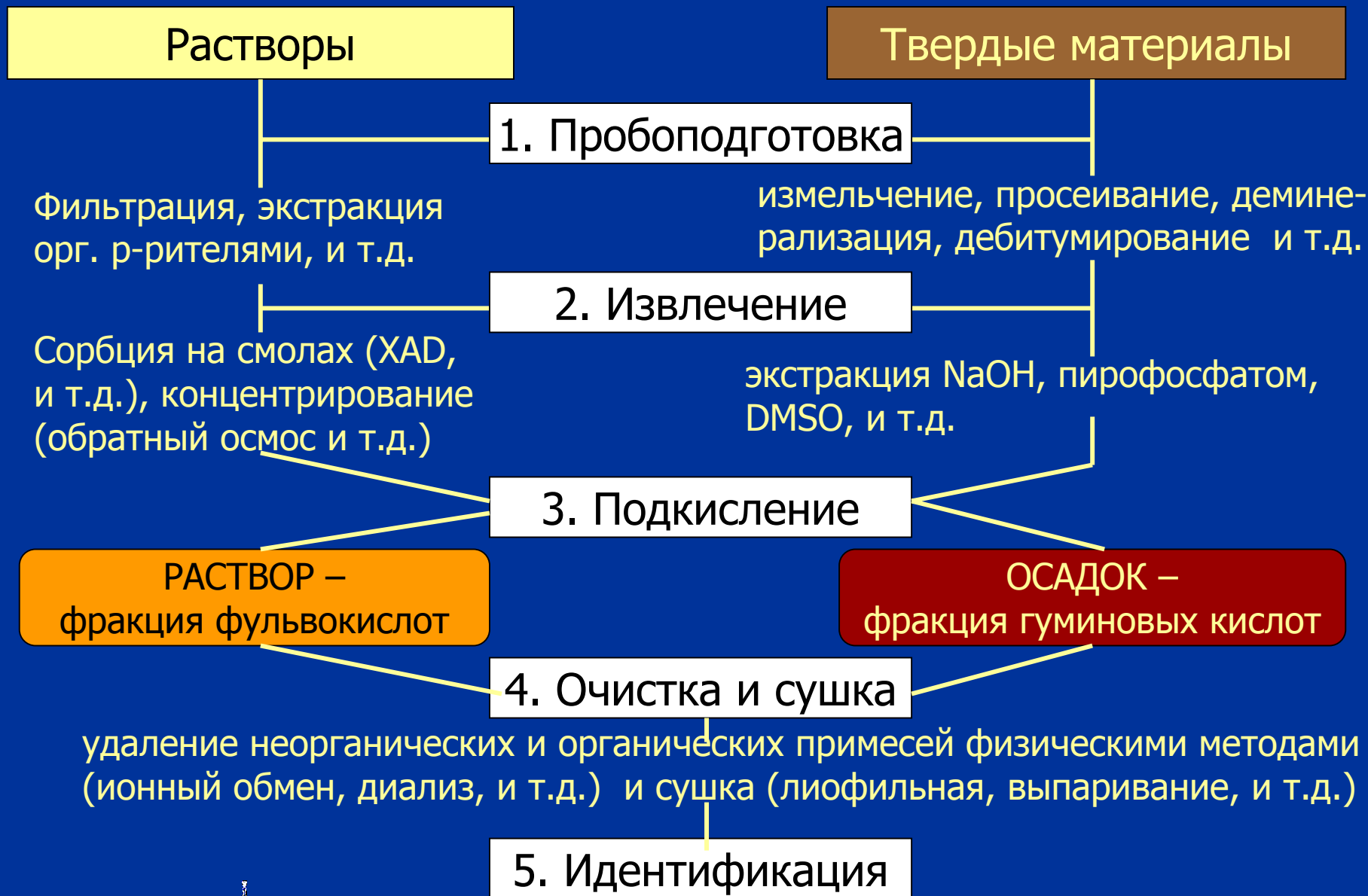


# ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ

*(Орлов и др., 1996)*



# ВЫДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



# ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ВОД (IHSS)

## ПРИРОДНАЯ ВОДА

1. Фильтрация и подкисление  
Образец через мембранный фильтр  $< 0.45$  мкм +  $1M$  HCl до pH 1-2

Фильтрованная вода с pH 1-2

2. Сорбция на смоле XAD-8 или Supelitet DAX-8  
Воду пропускают через гидрофобную смолу и элюируют сорбированные ГВ раствором  $0.1 M$  NaOH

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

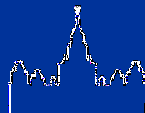
3. Подкисление  
Щелочной экстракт +  $6M$  HCl до pH 1  $\downarrow$  => разделяют

Раствор ФК

Осадок ГК

4. Очистка и сушка  
XAD-8  $\Rightarrow 0.1M$  NaOH  
 $\Rightarrow H^+$  катионит  
 $\Rightarrow$  ЛФ сушка

4. Очистка и сушка  
Осадок ГК + дист. вода  $\Rightarrow$  цф. до отс.  $Cl^-$   
 $\Rightarrow$  осадок ГК +  $0.1M$  NaOH  $\Rightarrow H^+$  катионит  
 $\Rightarrow$  лиофильная сушка



# ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ТОРФА (*Loewe, 1990*)

ТОРФ

## 1. Дебитумирование

Образец растирают => сито 2 мм => этанол:гексан (1:1)  
до ЖФ:ТФ = 3:1 (по объему) => ЖФ отбрасывают => ТФ сушат

Дебитумированный торф

## 2. Щелочная экстракция

Торф + 0.1M NaOH в атмосфере азота (ЖФ:ТФ = 5:1)  
=> трясут 4 часа => оставляют на ночь

Раствор ГФК

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

Р-р => катионит  
=> ЛФ сушка

## 3. Подкисление

Щелочной экстракт + 6M HCl до pH 1 ↓ => 12-16 час => цф

Раствор ФК

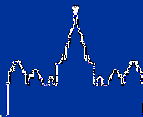
Осадок ГК

## 4. Очистка и сушка

XAD-8 => 0.1M NaOH  
=> H<sup>+</sup> катионит => ЛФ сушка

## 4. Очистка и сушка

Осадок ГК + дист. вода => центриф.  
=> диализ => лиофильная сушка



# ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ПОЧВ (IHSS)

## ПОЧВА

### 1. Декальцирование

Раствор ФК1

Образец растирают => сито 2 мм => 1M HCl до pH 1-2 + 0.1M HCl до ЖФ:ТФ = 10 мл/1 г => Раствор отделяют => XAD-8

P-p => XAD-8  
=> 0.1M NaOH  
=> HCl до pH 1  
=> HF до 0.3M

## Деминерализованная почва

### 2. Щелочная экстракция

Нерастворимый остаток + 1M NaOH до pH 7 => 0.1M NaOH под азотом до ЖФ:ТФ = 10:1 => трясут 4 часа => оседает ночь

Раствор ФК2

P-p => XAD-8  
=> 0.1M NaOH  
=> HCl до pH 1  
=> HF до 0.3M

## Щелочная вытяжка - раствор ГВ

### 3. Подкисление

Щелочной экстракт + 6M HCl до pH 1 ↓ => 12-16 час => ЦФ

## Осадок ГК

### 4. Очистка и сушка

Осадок ГК + 0.1M KOH (N<sub>2</sub>) + KCl(тв) до 0.3M [K<sup>+</sup>] => ЦФ  
+ 6M HCl до pH 1 => 12-16 ч => ЦФ  
Осадок ГК + 0.1M HCl/0.3M HF => 12 ч, 25°C => ЦФ  
Осадок ГК => диализ => ЛФ сушка

ФК1 + ФК2

P-p => XAD-8  
=> 0.1M NaOH  
=> H<sup>+</sup> катионит  
=> ЛФ сушка

# ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ПОЧВ

(Орлов и Гришина, 1981)

ПОЧВА

## 1. Декальцирование

Образец растирают => сито 2 мм =>  $0.05M H_2SO_4$  до pH 1  
ЖФ:ТФ = 10:1 => Раствор отделяют => ФК1а

Раствор ФК1а

Деминерализованная почва

## 2. Щелочная экстракция

Нерастворимый остаток +  $0.1M NaOH$   
ЖФ:ТФ = 10:1 => трясут 4 часа => оседает ночь

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

## 3. Очистка

Щелочная вытяжка (Фракция 2) +  $Na_2SO_4(тв)$  до  $0.3M [Na^+]$  => ЦФ

Раствор ФК2

## 4. Подкисление

Щелочной экстракт +  $6M HCl$  до pH 1 ↓ => 12-16 час => ЦФ

ФК1 + ФК2

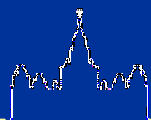
Осадок ГК 2

## 5. Очистка + сушка

ГК (Фракция 2) +  $0.1M NaOH$  +  $NaCl(тв)$  до  $0.3M [Na^+]$  => ЦФ

Р-р => акт уголь  
=>  $0.1M NaOH$   
=>  $H^+$  катионит  
=> сушка

# ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ (Пономарева и Плотникова, 1980)



# ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ПОЧВ





# ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ГВ

