

Рус. УДК 631.461:634

Получение жидкого гуминового препарата из сапропеля

Безуглова О.С., Халецкая Г.Ю.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

DOI:10.18522/2308-9709-2021-38-4

Аннотация. Сапропель озера Белое (Татарстан) характеризуется благоприятным составом органического вещества: в нем преобладают гуминовые кислоты (41,1—42,3%), содержание негидролизуемого остатка составляет 33,3—36%, достаточно высока и доля фульвокислот 22,9—24,4%. Для выделения гуминовых веществ из сапропеля были использованы ЭДТА, NaOH, Na₂CO₃ и горячая дистиллированная вода. Анализ их состава показал, что реагенты, используемые для получения вытяжек, в значительной степени влияют на состав гуминовых соединений. При использовании гидроксида натрия соотношение между группами гумуса такое же, как и при анализе общего углерода в сапропеле. Раствор карбоната натрия способствует увеличению выхода в экстракт гуминовых соединений за счет снижения доли фульвокислот. И наоборот, ЭДТА дает высокий выход фульвокислот, но резко уменьшается экстракция гуминовых кислот. При использовании горячей воды экстракты характеризуются достаточно высоким содержанием гуминовых кислот, фульвокислот и в целом органических соединений. При этом водные экстракты имеют нейтральную реакцию среды, в то время как все остальные вытяжки имели щелочную реакцию.

Ключевые слова: сапропель, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гуминовые препараты

Eng. Obtaining a liquid humic preparation from sapropel

Bezuglova O.S., Khaletskaya G.Yu.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

DOI:10.18522/2308-9709-2021-38-4

Abstract. Sapropel from Lake Beloe (Tatarstan) is characterized by a favorable composition of organic matter. Humic acids have a predominant presence of 41.1–42.3%. The content of non-hydrolysable residue is 33.3–36%. At the same time the proportion of fulvic acids shows quite high values at 22.9–24.4%. We applied EDTA, NaOH, Na₂CO₃ and hot distilled water to isolate humic substances from sapropel. An analysis of their composition showed that the reagents used to obtain the extracts significantly affect the composition of humic compounds. With application of sodium hydroxide, the ratio between humus groups remained the same as in the analysis of total carbon in sapropel. A solution of sodium carbonate helps to increase the yield of humic compounds in the extract by reducing the proportion of fulvic acids. On the other

hand, EDTA gives a high yield of fulvic acids, but the extraction of humic acids sharply decreases. When using hot water, the extracts are characterized by a fairly high content of humic acids, fulvic acids and, in general, organic compounds. At the same time, aqueous extracts demonstrated a neutral reaction of the medium, while all other extracts showed an alkaline reaction.

Keywords: sapropel, humic acids, fulvic acids, humic preparations

Введение. Многовековые донные отложения, формирующиеся в пресных водоемах из остатков водной растительности, живых организмов, частиц почвенного гумуса, называются сапропелем. В переводе с греческого языка это наименование означает «гниющий ил», учитывая, что содержание органического вещества в сапропеле достигает 15–30% и выше, и эти вещества в условиях избытка влаги действительно подвергаются весьма специфическим процессам трансформации, по сути, скорее напоминающим гниение. При содержании органических веществ менее 15% донные отложения относят к минеральным илам. С точки зрения их состава сапропели – это сложные комплексы органических, органоминеральных веществ, формирующихся из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоемы органических и минеральных примесей в результате биохимических, микробиологических механических процессов [5]. Содержание органического вещества них значительно ниже, чем в торфах, а его структура более тонкая: если в торфах, даже хорошо разложившихся, гумус ближе по своим морфологическим свойствам к типу мор или модер, то в сапропеле условия таковы, что гумус можно отнести к типу анмоор. В составе сапропелей обнаруживается также азот, фосфор, калий, известь, микроэлементы, некоторые витамины, антибиотики и биостимуляторы.

Добыча и переработка сапропеля не наносит ущерба природной среде, напротив, наблюдается восстановление экологического равновесия водоемов, из которых добывается это полезное ископаемое [4].

Для практического использования и переработки сапропелей имеет значение их зольность и состав золы. В золе сапропелей содержатся кальций, фосфор, сера, калий, кремний, марганец, медь, кобальт, цинк, бор, молибден, кадмий, никель, фтор, хром, ванадий. Однако конкретное наполнение определяется типовой и видовой принадлежностью сапропелевого отложения. Микроэлементы могут быть как в виде органоминеральных соединений, так и в виде сорбционных комплексов с гелями кремнезема, глинозема, гидроксидов железа. Активными комплексообразователями являются гуминовые кислоты и фульвокислоты сапропелевого органического

вещества. Они образуют с микроэлементами растворимые и нерастворимые комплексные соединения [10].

Понятие "органическое вещество сапропеля" в литературе имеет несколько определений. Одни ученые рассматривают "органическое вещество" как совокупность аморфного детрита и остатков водорослей, высших растений и животных, не полностью потерявших свое анатомическое строение и различаемых под микроскопом [1, 9]. Другие под органическим веществом сапропелей понимают «комплекс низкомолекулярных органических соединений и биополимеров как в свободном виде, так и в виде гетерополярных солей, комплексно-гетерополярных солей и адсорбционных комплексов с минеральной частью» [11].

Основными компонентами органического комплекса сапропелей являются легкогидролизуемые гуминовые соединения, на которые приходится 60–80% органического вещества. В составе органического вещества сапропелей имеются также битумы, углеводные компоненты (гемицеллюлозы и целлюлозы). Многообразие различных соединений в сапропеле создается за счет многочисленных продуктов жизнедеятельности простейших организмов животного и растительного происхождения, которые способствуют накоплению различных групп органических веществ: белков, липидов, клетчатки, лигнинов, пектинов, а также приносимых в озера минеральных веществ [6, 9].

Гуминовые вещества – особая группа органических соединений, происхождение которых связано с процессами биохимического разложения и преобразования растительного опада (листья, корни, ветки, стволы), останков животных, белковых тел микроорганизмов. В современный исторический период они образуются и накапливаются в почвах. В их составе обнаружены гуминовые кислоты, фульвокислоты, соли этих кислот – гуматы и фульваты, а также гумины – прочные соединения гуминовых кислот и фульвокислот с почвенными минералами [3].

По сравнению с торфом сапропели имеют меньше гуминовых кислот и сходны в этом отношении со слаборазложившимися торфами со степенью разложения до 15%. По содержанию легкогидролизуемых соединений сапропели приближаются к торфам малой и средней (до 35%) степени разложения. Сапропели имеют несколько более высокое содержание негидролизуемого остатка. Характер гуминовых кислот и негидролизуемого остатка сапропелей иной, чем у тех же групп органических соединений торфа

[9]. Видимо, гуминовые вещества, вымытые из торфа, в озерных условиях во многом меняются и, возможно, образуют новые химические соединения, характерные для органического вещества сапропелей.

Сапропелевое удобрение – высокоэффективное экологически чистое органоминеральное удобрение, применяемое для коренного улучшения (рекультивации), санации почвы. Может использоваться на всех типах почв и под все виды сельскохозяйственных растений. При внесении в почву улучшает его структуру, влагопоглотительную и влагоудерживающую способность, аэрацию, активизирует почвенные процессы, пополняя гумусный фонд, устанавливает благоприятную для растений слабокислую или нейтральную среду $pH=5,5-6,0$.

Сапропель является удобрением пролонгированного действия, его эффективность сохраняется в течение 5–6 лет. Урожайность зерновых культур, овощей и корнеплодов после внесения сапропеля, как натурального биостимулятора роста растений, увеличивается на 40–50% [7].

Наиболее широко сапропелевое сырье используется для производства сапропелевых и торфо-сапропелевых удобрений в рассыпном и гранулированном виде, различных компостов и грунтов на основе сапропелей, торфа и отходов животноводства, а также в виде минерально-витаминных кормовых добавок. Для этих целей наиболее пригодны сапропели органического и органоминерального классов. Производство, хранение и применение сапропеля не приводит к загрязнению окружающей среды [2]. Научный и практический интерес представляет получение из сапропеля гуминовых препаратов, в том числе и жидких.

Цель работы – получение на основе сапропеля с использованием различных реагентов жидких гуминовых препаратов.

Материалы и методы

Изучали состав минеральной части сапропеля из озера Белое (Татарстан) и его органической части. Причем исследования вели в образцах сапропеля сырого (необработанного – образец 1) и адаптированного к внесению в почву в виде удобрения – предварительно высушенного, освобожденного от крупных включений и гранулированного (образец 2).

Минералогический состав сапропеля определяли на приборе ДРОН-3 в лаборатории кафедры химии почв Московского государственного университета. Результаты анализа показали, что минеральная часть донных отложений озера Белое представлена кварцем, микроклином, альбитом,

кальцитом, хлоритом, каолинитом, смешано-слоистыми минералами (смектитом). Преобладающими минералами в сыром сапропеле являются кварц и кальцит. В меньшем количестве присутствует альбит. Глинистые минералы представлены диоктаэдрическим иллитом, смектитом, хлоритом. Возможно наличие каолинита, который в присутствии хлорита однозначно не диагностируется. Во втором образце преобладающими минералами также являются кальцит и кварц. В меньшем количестве присутствуют альбит и микроклин. Глинистые минералы представлены диоктаэдрическим иллитом, смектитом, хлоритом. Возможно наличие каолинита, который в присутствии хлорита однозначно не диагностируется.

В целом по минералогическому составу образцы идентичны, но в образце 2 несколько меньше кварца, больше смектита и существенно больше кальцита, что и понятно, так как в ходе подготовки производится отсев каменистых включений.

Состав органической части сапропеля и вытяжек из него определяли по методу И. В. Тюрина в модификации Пономаревой-Плотниковой [8]. Экстракцию органических веществ из сапропеля проводили с использованием ЭДТА, Na_2CO_3 , NaOH и H_2O .

Результаты и обсуждение

Состав органической части сапропеля приведен в таблице 1. Результаты свидетельствуют, что общее содержание углерода в донных отложениях достаточно высокое (в пересчете на гумус 6,38% в сыром сапропеле и 6,03% в адаптированном сапропеле), что сопоставимо с содержанием гумуса в среднегумусированных черноземах. В составе органического вещества преобладают гуминовые кислоты (41,1—42,3%) и негидролизующий остаток – гумин (36—33,3%). Содержание фульвокислот ниже, но, тем не менее, достаточно высоко (22,9—24,4%). Все это свидетельствует об оптимальном групповом составе: есть и консервативные формы и достаточно мобильные, доступные для минерализации. В составе гуминовых кислот преобладает фракция гуматов кальция, в составе фульвокислот – соединения, связанные с подвижными формами железа и алюминия и глинистыми минералами.

Таблица 1 – Состав органического вещества (гумуса) сапропеля озера Белое, % к Собщ.

Собщ. %	Сгк				Сфк					Сгк + Сфк	Сно	Сгк Сфк
	1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма			
Сырой сапропель (образец 1)												
3,7	2,3	29,7	9,1	41,1	3,1	6,7	4,4	8,7	22,9	64,0	36,0	1,79
Обработанный сапропель (образец 2)												

3,5	2,8	30,1	9,4	42,3	3,4	7,2	4,8	9,0	24,4	66,7	33,3	1,73
-----	-----	------	-----	------	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------

Отсюда следует вывод, что сапропель озера Белое с точки зрения содержания в нем органических соединений и их состава обладает благоприятными свойствами для использования его с целью повышения плодородия почв, как эффективного, так и потенциального. Причем обработка сапропеля, направленная на адаптацию его к внесению в почву, улучшая физико-механические характеристики и работу с удобрением, практически не влияет на химический состав его органической части.

Выделение фракций органического вещества сапропеля озера Белое с целью получения на его основе препаратов ГК

Проведена работа по выделению гуминовых веществ из сапропеля озера Белое. С этой целью получены вытяжки и проведен анализ их состава: определено общее содержание углерода органического вещества и его фракционно-групповой состав. Данные приведены в таблице 2.

Таблица № 2 – Фракционно-групповой состав различных вытяжек органического вещества из сапропеля озера Белое

С _{общ.} , %	Сгк				Сфк					Сгк + Сфк	Сно	Сгк Сфк
	1	2	3	сумма	1а	1	2	3	Сумма			
Вытяжка 1 (ЭДТА)												
3,85	1,9	21,1	0,97	24,0	3,5	9,8	3,3	5,6	22,2	46,2	53,8	1,08
Вытяжка 2 (NaOH)												
3,9	2,8	30,1	9,4	42,3	3,4	7,2	4,8	9,0	24,4	66,5	33,5	1,73
Вытяжка 3 (Na ₂ CO ₃)												
3,89	3,9	34,6	14,0	52,5	2,1	5,3	4,4	1,2	13,0	65,5	34,5	4,03
Вытяжка 4 (H ₂ O)												
3,78	3,1	28,4	8,7	40,2	2,3	5,2	2,0	6,5	16,0	56,2	43,8	2,51

Они свидетельствуют, что в зависимости от реагента, используемого для получения вытяжки, состав гуминовых соединений весьма различается. Если при использовании гидроксида натрия мы получили практически такое же соотношение между группами гумуса, как и при анализе общего углерода в сапропеле, то применение с этой целью карбоната натрия значительно увеличило выход гуминовых соединений, доля фульвокислот, напротив, уменьшилась, в связи с чем, резко изменился тип полученного органического вещества: с фульватно-гуматного на гуматный.

Использование в качестве реагента ЭДТА дает высокий выход

фульвокислот, но резко уменьшается экстракция гуминовых кислот. Очень обнадеживающие результаты получены с четвертой вытяжкой, где использовалась горячая дистиллированная вода. Получен достаточно высокий выход гуминовых кислот, фульвокислот и в целом органических соединений.

Мы также контролировали такую важную характеристику, как величину рН (табл.3).

Таблица № 3 – Величина рН в вытяжках органического вещества из сапропеля озера Белое

Вытяжка, №	1	2	3	4
рН	8,53	12,22	9,91	7,83

Данные свидетельствуют, что при использовании в качестве реагента ЭДТА, NaOH, Na₂CO₃ необходимо применять дополнительную операцию по нейтрализации излишней щелочности, в случае получения водной вытяжки этого не требуется. К тому же и с экономической точки зрения применение для экстрагирования гуминовых соединений из сапропеля горячей воды по сравнению с химическими реактивами предпочтительнее.

Таким образом, результаты исследования доказывают, что получения жидких гуминовых препаратов из сапропеля наряду с использованием таких широко распространенных экстрагентов, как гидроксид натрия, можно использовать и другие растворители, в том числе и воду, регулируя при этом состав конечного продукта.

Список литературы

1. Бакшеев В. Н. Сапрпель вчера, сегодня и завтра. Тюмень, 1998. 80 с.
2. Горбунов А. В., Олейникова Л. Н., Усманов А. И., Копейцев А. М. Рациональное использование торфяных и сапропелевых ресурсов России // Материалы Международной научно-практической конференции «Уральская горная школа– регионам», 2015. С.429–430.
3. Дергачева М.И. Органическое вещество почв: статика и динамика (на примере Западной Сибири). Новосибирск, 1984. 152 с.
4. Журба Н. Органическое удобрение – сапрпель, 2008.
<http://www.chitalnya.ru/work/55290/>
5. Лопотко М. З., Евдокимова Г. А. Сапрпели и продукты на их основе, Минск: Наука и техника, 1986. 6 с.

6. Московкина Л.И. Детоксикация загрязненных мышьяком почв природными сорбентами, их смесями и модификациями. Дисс. ... канд. с.-х. наук. М., 2012. 146 с.
7. Мырзаханова М.Н., Кушкумбаева А.А. Инновационные возможности поддержания почвенного баланса различных сельскохозяйственных культур // Современные научные исследования и разработки, 2016. №7 (7). С. 451–453.
8. Плотникова Т.А., Орлова Н.Е. Использование модифицированной схемы Пономаревой-Плотниковой для определения состава, природы и свойств гумуса почв // Почвоведение, 1984. №8. С.120–130.
9. Пономарева М.А. Химический состав и пути использования сапропелей Татарстана. Дисс. ... канд.хим.наук, Тула, 2002. 245 с.
10. Сапропель // Горная энциклопедия: <http://www.mining-enc.ru/s/sapropel/>
11. Степанова Е. А. Химические свойства и строение ГК сапропеля. Автореф. дис. . канд. биол. наук. М, 1997. 20 с.

Spisok literatury

1. Baksheev V. N. Sapropel' vchera, segodnya i zavtra. Tyumen', 1998. 80 s.
2. Gorbunov A. V., Olejnikova L. N., Usmanov A. I., Kopejcev A. M. Racional'noe ispol'zovanie torfyanyh i sapropelevyh resursov Rossii // Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Ural'skaya gornaya shkola–regionam», 2015. S.429-430.
3. Dergacheva M.I. Organicheskoe veshchestvo pochv: statika i dinamika (na primere Zapadnoj Sibiri). Novosibirsk, 1984. 152 s.
4. ZHurba N. Organicheskoe udobrenie – sapropel', 2008. <http://www.chitalnya.ru/work/55290/>
5. Lopotko M. 3., Evdokimova G. A. Sapropeli i produkty na ih osnove, Minsk: Nauka i tekhnika, 1986. 6 s.
6. Moskovkina L.I. Detoksikaciya zagryaznennyh mysh'yakom pochv prirodnyimi sorbentami, ih smesyami i modifikacijami. Diss. ... kand. s.-h. nauk. М., 2012. 146 s.
7. Myrzahanova M.N., Kushkumbaeva A.A. Innovacionnye vozmozhnosti podderzhaniya pochvennogo balansa razlichnyh sel'skohozyajstvennyh kul'tur // Sovremennye nauchnye issledovaniya i razrabotki, 2016. №7 (7). S. 451-453.
8. Plotnikova T.A., Orlova N.E. Ispol'zovanie modificirovannoj skhemy Ponomarevoj-Plotnikovoj dlya opredeleniya sostava, prirody i svojstv gumusa pochv // Pochvovedenie, 1984. №8. S.120–130.

9. Ponomareva M.A. Himicheskij sostav i puti ispol'zovaniya sapropelej Tatarstana. Diss. ... kand.him.nauk, Tula, 2002. 245 s.

10.Sapropel' // Gornaya enciklopediya: <http://www.mining-enc.ru/s/sapropel/>

11.Stepanova E. A. Himicheskie svojstva i stroenie GK sapropelya. Avtoref. dis. . kand. biol. nauk. M, 1997. 20 s.