

ИЗУЧЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ УДОБРЕНИЯ НА ФОНЕ ОТВАЛЬНОЙ ВСПАШКИ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.Л. ИГНАТЬЕВА, В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КОННИЦ

(Кафедра экологии)

Работа посвящена изучению влияния окультуривания дерново-подзолистой почвы в условиях длительного стационарного опыта на гумусовые кислоты по данным одного из самых информативных физико-химических методов анализа — ИК-спектроскопии. Выявлено, что совместное внесение туков и навоза обуславливает снижение числа алифатических группировок в составе ГК, в то время как отдельное внесение минеральных удобрений, наоборот, привело к увеличению их числа. Количество ароматических структурных компонентов изменяется в следующей последовательности в ряду: 2 NPK + навоз > 2 NPK > без удобрений. Установлено, что спектры поглощения в ИК-области у ГК аналогичных вариантов, отличающихся только глубиной отбора образцов, имеют сходные черты. Следует отметить очевидные изменения количественного характера и незначительное смещение полос поглощения при перемещении вниз по профилю.

Несмотря на двухсотлетнюю историю изучения гумуса, современная наука еще далека от полного понимания строения всех вероятных функций гумусовых веществ в экосистеме. Большое разнообразие структурных единиц и функциональных групп, множество вариантов их сочетаний, непостоянство состава делают определение их структуры весьма затруд-

нительным. К сожалению, пока накоплено слишком мало данных об изменении состава и свойств органической основы почвы при окультуривании. Это объясняется трудоемкостью выделения и анализа гумусовых кислот. Кроме того, не всегда легко отличить изменения, вызываемые удобрениями и обработкой почвы, от природной вариабельности их состава

ва и свойств. В этой связи особую значимость приобретают данные длительных стационарных опытов. Осложнения в трактовке экспериментальных результатов вызывают также органические и минеральные примеси в препаратах исследуемых соединений. Приблизиться к решению рассматриваемой проблемы возможно на основе широкого использования самого современного арсенала инструментальных методов анализа.

Одним из весьма информативных физико-химических методов анализа, дающих ценную информацию при изучении структуры гумусовых веществ, их трансформации под действием изучаемых факторов техногенеза, а также механизма взаимодействия с минеральной частью почвы является метод инфракрасной спектроскопии.

Объекты исследования

Объектом исследования явилась дерново-подзолистая среднесуглинистая почва длительного полевого стационарного опыта, заложенного в 1969 г. в учхозе «Михайловское» ТСХА. Системы удобрения почвы в схеме опыта:

1 — без удобрений (контроль), 2 — 2NPK ежегодно (112N120P112K), 3 — 2NPK + + навоз (50 т/га). Отбор образцов проводили после уборки горохо-овсяной сме-

си с глубины 0-10 и 10-20 см в трехкратной повторности.

Препараты гумусовых кислот были получены методом предельного извлечения [6] без разделения на фульво- и гуминовые кислоты, так как именно в таком виде они наиболее приближены по своим физико-химическим характеристикам к органическому веществу, находящемуся в почве в нативных условиях [8].

Среди существующих разнообразных методик подготовки образцов для получения их спектров в инфракрасной области был выбран способ прессования таблеток с КВг, наиболее широко используемый в ИК-спектроскопии. Навеску препарата гумусовых веществ 2 мг растирали в агатовой ступке под инфракрасной лампой, после чего смешивали с 250 мг КВг, продолжая растирать до состояния однородной тонкой пудры. Далее полученную смесь помещали в пресс-форму и под давлением 150 кг/см² проводили прессование. Запись спектра проводилась на приборе Spekord M-80 в интервале частот 400-4000 см⁻¹.

Результаты

В спектрах всех изучаемых гумусовых кислот условно можно выделить 3 области поглощения: 3500-2900 см⁻¹, 1650-800 см⁻¹ и 600-500 см⁻¹ (рисунки). Интенсивности за-

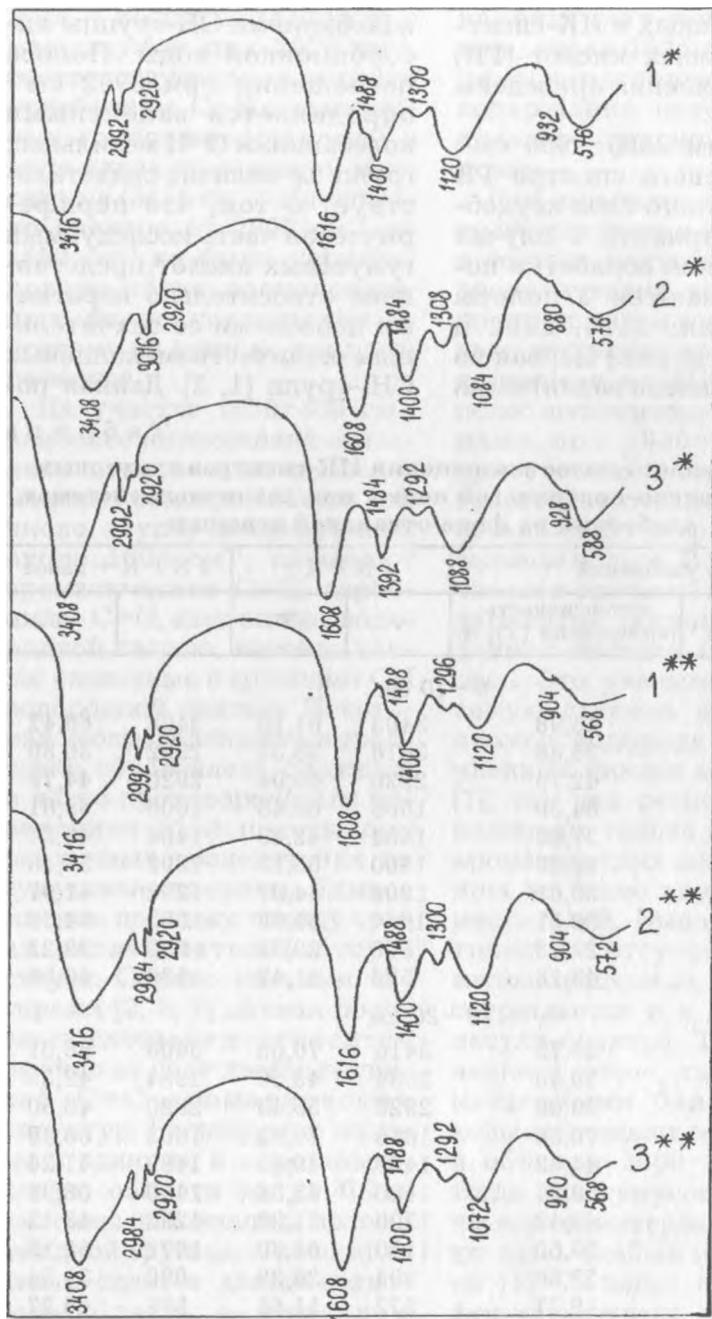


Рис. ИК-спектры гумусовых кислот, дерново-подзолистой почвы при различных системах удобрения на фоне отвальной вспашки
 1 - без удобрений; 2 - 2 NPK; 3 - 2 NPK + навоз
 * - 0-10 см ** - 10-20 см

фиксированных в ИК-спектрах гумусовых кислот (ГК) полос поглощения приведены в таблице.

В области 3500-2900 см⁻¹ инфракрасного спектра ГК поверхностного слоя неудобренного варианта в случае традиционной обработки почвы отмечаются 3 полосы поглощения: 3416, 2992 и 2920 см⁻¹ (см. рис.) Первая из них обусловлена валентными

колебаниями ОН-группы адсорбционной воды. Полоса поглощения при 2992 см⁻¹ определяется валентными колебаниями С-Н металльных групп. Её наличие свидетельствует о том, что периферическая часть исследуемых гумусовых кислот представлена относительно короткими цепочками со значительным количеством концевых СН₃-групп [1, 2]. Данная по-

Т а б л и ц а

Интенсивность полос поглощения ИК-спектров гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы при различных системах удобрения на фоне отвальной вспашки

Без удобрений		2 N P K		2 N P K + навоз	
волновые числа (ν), см ⁻¹	интенсивность поглощения (Т), %	ν	Т	ν	Т
<i>0 - 10 см</i>					
3416	66,98	3408	61,10	3408	68,42
2992	35,88	3016	38,33	2992	36,80
2920	42,75	2920	46,04	2920	44,78
1616	64,39	1608	68,48	1608	69,81
1488	37,60	1484	42,43	1484	40,81
1400	52,66	1400	58,13	1392	57,18
1300	38,61	1308	44,07	1292	41,97
1120	50,37	1084	55,08	1083	54,39
932	27,76	880	29,94	928	29,22
576	43,18	576	41,47	588	46,56
<i>10 - 20 см</i>					
3416	69,78	3416	70,08	3408	66,01
2992	39,40	2984	45,56	2984	42,35
2920	50,05	2920	55,43	2920	48,60
1608	70,89	1616	76,92	1608	68,49
1488	44,63	1488	49,48	1488	41,26
1400	59,57	1400	65,36	1400	58,55
1296	44,42	1300	51,90	1292	43,43
1120	59,65	1120	64,30	1072	56,19
904	25,60	904	26,38	920	31,34
568	49,77	572	51,68	568	45,27

лоса и полоса поглощения с максимумом при 2920 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C-H метиленовых групп, представлены в виде плеча на основном максимуме (3416 см^{-1}). На отрезке спектра от 2900 см^{-1} до 1650 см^{-1} не было зафиксировано чётко расположенных полос поглощения, и поэтому он нами не рассматривается.

На участке $1650\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивной оказалась полоса поглощения с максимумом при 1616 см^{-1} . В числе групп, поглощающих около 1600 см^{-1} , называют ароматические C=C, карбонилы C=O, связанные водородной связью, хиноны, также связанные с группами OH водородной связью. Некоторая неопределенность в трактовке обусловлена сложным и часто противоречивым поведением этой полосы при различных воздействиях на гумусовые кислоты. Единое мнение по этому поводу среди исследователей отсутствует. Однако многими авторами [2, 5, 7] данная полоса поглощения относится именно за счет двойных связей C=C ароматических структур. Расширение полосы и сдвиг её в коротковолновую область могут быть вызваны наложением полосы амидной группы, а расширение и сдвиг в длинноволновую область — влиянием

карбоксилат-иона. Кроме того, около 1625 см^{-1} проявляется поглощение воды, содержание которой в ГК довольно трудно контролировать.

Как правило, очевидным подтверждением имеющихся в составе гумусовых кислот ароматических компонентов по результатам многочисленных экспериментов служит наличие в их ИК-спектрах полос поглощения с максимумами при $3030\text{-}3080 \text{ см}^{-1}$, присутствие которых свидетельствует о валентных колебаниях C-H групп в бензольном кольце. В нашем случае ни в одном из изучаемых вариантов поглощение при данной частоте не проявилось. Это указывает на высокую степень замещения атомов водорода в шестичленных циклах молекул ГК [7], так как регистрация её возможна только в спектрах ароматических колец, имеющих не более двух-трёх заместителей. Вывод о практическом отсутствии в ГК малозамещенных колец подтверждается и в других областях спектра. Так, соединения с моно-, ди- и тризамещенными бензольными кольцами имеют серию полос в области $2000\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$, тогда как гумусовые кислоты в этом интервале обладают лишь слабым поглощением [5]. Сильные полосы деформационных колебаний

ароматических С-Н групп проявляются также в области 730-900 см^{-1} , но в спектрах исследуемых ГК отмечается лишь одна полоса поглощения низкой интенсивности.

Следующая полоса поглощения, характеризующая собственно органическую часть гумусовых веществ, имеет максимум при 1488 см^{-1} . Она, по всей вероятности, обязана своим происхождением антисимметричным деформационным колебаниям С—Н метиленовых групп и представлена в виде незначительного плеча на основном достаточно интенсивном максимуме при 1400 см^{-1} , принадлежащему карбоксилат-иону. Довольно высокая интенсивность последнего может быть частично обусловлена деформационными колебаниями метильных и метиленовых групп, а также ОН-групп спиртов и фенолов [2, 9, 10]. Отсутствие полосы поглощения при 1720 см^{-1} , служащей диагностическим признаком карбонильной группы, свидетельствует о том, что в составе рассматриваемых нами соединений она находится в ионизированной форме.

Кроме указанных выше, в спектре ГК контрольного варианта имеется слабоинтенсивная полоса поглощения при 1300 см^{-1} . В этой области могут поглощать алифатические кетоны, альдегиды.

Предположительно, данная полоса соотносится с валентными колебаниями С=О и деформационными колебаниями ОН-группировок карбоновых кислот, колебаниями С-О-С (так называемая «эфирная полоса») [1, 4, 9]. Смещение максимума поглощения «эфирной полосы» в высокочастотную область может служить косвенным доказательством наличия ароматических структур, так как такой сдвиг характерен для ароматических простых эфиров [9, 10]. Другими словами, её появление вызывается наличием кислородсодержащих группировок в структуре ГК.

Длинноволновая область изучена к настоящему времени недостаточно. Именно поэтому конкретное отнесение проявляющихся в ней полос поглощения вследствие непостоянства положения и сложности состава гумусовых веществ сделать затруднительно. Полосу поглощения при 1120 см^{-1} можно приписать валентным колебаниям углеродного скелета, а также колебаниям спиртовых гидроксидов третичных спиртов [1, 2, 3, 4, 9]. Кроме того, нельзя забывать о том, что в этом же диапазоне длин волн поглощают и алюмосиликаты, входящие в состав золы. Полоса поглощения Si-O связи проявилась и при 576 см^{-1} . Опре-

деление происхождения полосы поглощения при 932 см^{-1} тоже связано со значительными трудностями, так как в этой области могут проявляться и ножничные колебания А1-ОН, и внеплоскостные деформационные колебания карбоновых кислот.

В области $3500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ в спектре ГК варианта минеральной системы удобрения дерново-подзолистой почвы наблюдаются следующие полосы поглощения: 3408 , 3016 и 2920 см^{-1} . Первая из них связана с колебаниями ОН-групп адсорбционной воды. Появление второй можно отнести к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи ненасыщенных углеводородных цепей [9]. Полоса поглощения при 2920 см^{-1} , приписываемая валентным колебаниям С-Н метиленовых групп, проявилась при отделимом внесении минеральных удобрений более отчетливо, нежели на контроле.

Возросла и интенсивность полосы поглощения, обусловленная наличием ароматических группировок. Произошло некоторое смещение максимума поглощения в длинноволновую область до 1608 см^{-1} . То, что максимум поглощения смещается от образца к образцу, возможно, является следствием двух расположенных рядом полос: амид I при 1650 см^{-1} и карбоксилат-иона при 1590 см^{-1} . Полоса

поглощения при 1484 см^{-1} (С-Н деформационные колебания метиленовых групп) так и осталась выраженной в виде плеча, однако её интенсивность возросла по сравнению с вариантом «без удобрений», что указывает на увеличение количества данных группировок в составе ГК.

Таким образом, окультуривание в нашем случае выразилось в увеличении числа алифатических структурных фрагментов, на что указывает возрастание интенсивности полос поглощения в области 2920 и $1484\text{--}1488\text{ см}^{-1}$. Более ярко выраженным оказался и максимум, приписываемый карбоксилат-иону. В гумусовых кислотах варианта 2 НПК возросло количество кислородсодержащих группировок, о чем можно судить по увеличению интенсивности полосы поглощения при 1308 см^{-1} .

Одной из особенностей спектра ГК при внесении минеральных удобрений является наличие полос поглощения с максимумами 1084 и 880 см^{-1} . Поглощение в области 1084 см^{-1} относят к колебаниям С-О в простых алифатических эфирах и спиртовых группировках первичных и вторичных спиртов. А наличие следующего обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н в аромати-

ческих кольцах, однако данная полоса поглощения отличается довольно низкой интенсивностью. В спектре ГК в случае отдельного внесения туков сохранилась полоса поглощения минеральных компонентов при 576 см^{-1} .

Совместное внесение органических и минеральных удобрений сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения адсорбционной воды по сравнению с вариантами других систем удобрения. Интенсивность поглощения при 2992 и 2920 см^{-1} , обусловленного валентными колебаниями С-Н металльных и метиленовых группировок, заметно снизилась, если сравнивать с ИК-спектрами гумусовых кислот варианта, где вносились только минеральные удобрения, но так и не достигла минимального значения контрольного варианта (см. табл.) Таким образом, сочетание туков и навоза послужило причиной снижения числа алифатических группировок в составе исследуемых соединений. Аналогичным образом изменяется и интенсивность полосы поглощения при 1484 см^{-1} , обусловленной антисимметричными деформационными колебаниями метиленовых групп. Количество же ароматических структур изменяется в следующей последовательности в ряду $2 \text{ NPK} + \text{навоз} > 2\text{NPK} >$ без удобрений, что

позволяет сделать вывод о максимальном количестве бензоидных колец в ГК варианта органоминеральной системы удобрения.

Произошло смещение полосы поглощения карбоксилат-иона в области меньшей частоты (1392 см^{-1}). Интенсивность поглощения ионизированных карбоксильных групп оказалась несколько ниже, чем у ГК при отдельном внесении туков, но возросла при переходе к контролю. Полоса поглощения при 1292 см^{-1} , свидетельствующая о наличии кислородсодержащих группировок, в варианте $\text{NPK} + \text{навоз}$ проявилась менее отчетливо по сравнению с вариантом 2 NPK , однако ее интенсивность заметно возросла при сравнении с ИК-спектром ГК неудобренных делянок. Подтверждением этого может служить и соответствующее изменение величины соотношения O/C по данным элементного состава [11]. Для гумусовых кислот, кроме того, характерно некоторое снижение интенсивности полосы поглощения, связанное с колебаниями спиртовых группировок первичных и вторичных спиртов при переходе от минеральной системы удобрения к органоминеральной и увеличение интенсивности полосы поглощения, которая своим происхождением обязана внеплоскостным деформа-

ционными колебаниям С-ОН групп карбоновых кислот при переходе от контрольного варианта к варианту 2 НРК+навоз. В области 500–600 см⁻¹ появляется полоса поглощения с максимумом при 588 см⁻¹.

Спектры светопоглощения в МК-области у гумусовых кислот аналогичных вариантов, отличающихся только глубиной отбора образцов, имеют сходные черты. Фактически прежним остался набор полос поглощения, что говорит, прежде всего, о наличии идентичных группировок в структуре молекул исследуемых соединений. Происходит лишь незначительное их смещение, что в значительной степени усложняет расшифровку инфракрасных спектров. При этом следует отметить очевидные изменения количественного характера, о величине которых можно судить по интенсивности максимумов полос поглощения.

Так, с ростом глубины в ИК-спектрах ГК неудобренных делянок следует отметить лишь смещение в длинноволновую область до 1608 см⁻¹ полосы поглощения, свойственной двойным связям С—С ароматических структур, до 1296 см⁻¹ максимума поглощения, который своим происхождением обязан наличию в составе кислот кислородсодержащих группировок и до 568 см⁻¹ —

соответствующей присутствующим в препаратах минеральным примесям. В дополнение следует отметить повышение интенсивности имеющихся максимумов поглощения, за исключением того из них, который занял положение в ИК- спектре при 904 см⁻¹.

Что касается варианта отдельного внесения минеральных удобрений, то здесь следует отметить при перемещении вниз по профилю дерново-подзолистой почвы изменения следующего плана. Прежде всего обращает на себя внимание смещение полосы поглощения ОН-групп адсорбционной воды в высокочастотную область до 3416 см⁻¹. Алифатическая часть гумусовых соединений обсуждаемого варианта представлена, по всей видимости, относительно короткими цепями со значительным количеством концевых групп, наличие которых выявляет имеющийся максимум поглощения при 2984 см⁻¹, и метиленовыми группировками, которым соответствует полоса поглощения при 2920 см⁻¹. Интересной особенностью является то, что положение данного максимума поглощения очерчивается более четко, что дает возможность сделать предположительный вывод об увеличении количества метиленовых группировок и, следовательно, пери-

ферической части гумусовых кислот. Подтверждением вышеуказанного предположения могут служить возрастные изменения интенсивности полосы поглощения деформационных колебаний CH_2 - групп при 1488 см^{-1} .

Кроме того, заделка туков традиционным способом в слое 10-20 см одновременно сопровождается и накоплением ароматических структур, образующих центральную часть ГК, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения при 1616 см^{-1} по сравнению с инфракрасным спектром гумусовых кислот поверхностного слоя аналогичного варианта. С ростом глубины отмечается незначительное смещение данного максимума в высокочастотную область. Возможно, это можно объяснить усилением влияния погранично расположенной полосы амид I при 1650 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными элементного состава, которые свидетельствуют об увеличении содержания азота при переходе от ГК поверхностного слоя к нижележащему.

Положение полосы поглощения, приписываемой карбоксилат-иону, осталось неизменным, однако она оказалась более четко выраженной. Скорее всего причиной этого послужило увеличение

зольности препарата исследуемого образца, хотя такое предположение неоднозначно. Доказательством увеличения роли карбоксильных группировок в структуре гумусовых кислот слоя 10-20 см может служить и появление в их инфракрасном спектре максимума при 904 см^{-1} , который относят к внеплоскостным деформационным колебаниям С-ОН этих групп. Что касается кислородсодержащих группировок, то их количество также возросло. Основание сделать выводы подобного характера дает увеличение интенсивности полосы поглощения при 1300 см^{-1} по сравнению с вариантом вышележащего слоя. С ростом глубины ещё в большей мере обособляется максимум поглощения при 1120 см^{-1} , проявление которого связано с колебаниями спиртовых гидроксильных третичных спиртов. Увеличение интенсивности полосы поглощения минеральных компонентов при 572 см^{-1} является ярким подтверждением возрастания зольности препарата [11].

Характер инфракрасного спектра ГК варианта совместного внесения минеральных и органических удобрений слоя 10-20 см также незначительно отличается от такового в поверхностном слое. Следует лишь отметить разветвление алифатической

части молекул гумусовых веществ, о чем свидетельствует нарастание интенсивности полос поглощения при 2984, 2920 и 1488 см^{-1} . Однако применение органоминеральной системы удобрения вызывает укрупнение молекулярной периферии ГК в несколько меньших масштабах, чем в случае отдельного внесения туков. Одновременно с этим окультуривание сопровождается некоторым снижением числа ароматических группировок, судя по уменьшению интенсивности максимума поглощения, относимого за счет двойных связей С+С бензольных колец (1608 см^{-1}).

Полосы поглощения, обусловленные кислородсодержащими группировками (сюда можно отнести и так называемую «эфирную полосу» при 1292 см^{-1} , и полосу поглощения, связанную с наличием гидроксильных группировок вторичных спиртов при 1072 см^{-1}) с глубиной оказались более четко выраженными, что свидетельствует об увеличении содержания этих групп в составе молекул ГК. Аналогичные результаты были получены на основании данных элементного состава, которые свидетельствуют о возрастании атомного отношения O/C при передвижении вниз по профилю. Максимум поглощения внеплос-

костных деформационных колебаний карбоксильных группировок также с ростом глубины проявился более отчетливо.

Выводы

1. Окультурирование дерново-подзолистых почв при отдельном внесении минеральных удобрений выразилось в увеличении числа алифатических структурных фрагментов в составе исследуемых гумусовых кислот.

2. Сочетание туков и навоза послужило причиной снижения числа алифатических группировок в составе ГК. Количество ароматических структур изменяется в следующей последовательности в ряду: 2 NPK + навоз > 2 NPK > без удобрений.

3. При перемещении вниз по профилю (10-20 см) применение органоминеральной системы удобрения вызывает укрупнение молекулярной периферии ГК в несколько меньших масштабах, чем в случае отдельного внесения туков.

4. Заделка туков традиционным способом в слое 10—20 см сопровождается накоплением ароматических структур, образующих центральную часть ГК, и одновременно увеличением периферической части гумусовых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Ин. лит-ры, 1963. — 2. *Конциц В.А., Наниташвили А.П., Черников В.А.* Исследование различных фракций гумусовых кислот коричневых почв Грузии методом ИК-спектроскопии. — Изв. ТСХА, 1975, вып. № 5, с. 71-81. — 3. *Назарова А.В.* Исследование гуминовых кислот различного происхождения методом ИК-спектроскопии. — Науч. тр. ЛСХИ, 1977, т. 329, с. 40-47. — 4. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. — 5. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. — 6. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. — 7. *Орлов Д.С., Оситова Н.Н.* Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ, 1988. — 8. *Рибачук Н.М., Кулеш Н.М., Максимов О.Б.* О нативности гуминовых кислот — Почвоведение, 1976, № 11, с. 133—136. — 9. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. — 10. *Черников В.А., Конциц В.А.* ИК-спектроскопия гуминовых кислот, выделенных различными методами. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 2, с. 105-114. — 11. *Черников В.А., Конциц В.А., Игнатъева С.Л.* Влияние различных систем удобрения и способов основной обработки на элементный состав гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы. — Материалы конференции молодых ученых ТСХА. 1991, № 243/1-90 ВС. -91. — 12. *Шурухина С.И., Шурухин В.В., Тарлаков Ю.П.* Исследование гумусовых препаратов методом инфракрасной спектроскопии. — Почвоведение, 1973, № 4, с. 146-149.

*Статья поступила
7 июля 2003 г.*

SUMMARY

The effect of cultivating soddy-podzolic soil under conditions of long-term stationary experiment on humic acids according to data of one of the most informative physico-chemical methods of analysis — Infrared-spectroscopy — is studied in the article. It has been found that combined application of solid fertilizers and manure causes lower number of alifatic groupings in Humic Acids composition, while separate application of mineral fertilizers, on the contrary, resulted in the increase of their number. The number of aromatic structural components changes in the following succession in line: 2NPK + manure > 2NPK > without fertilizers. It has been found that spectra of light absorption in Infrared field in Humic Acids of analagous variants differing only in depth of paterus selection have similar traits. Evident changes in quantity and insignificant removal of absorption stri pes with displacement downwards along the profile should be noted.