

УДК 631.417.2:631.445.4(574.22)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

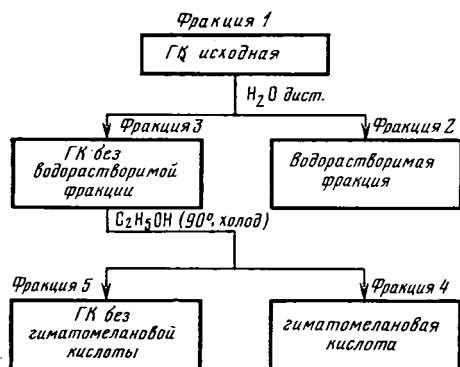
А. Ю. ТОМАЦУК, М. В. ХЛЕБНИКОВА, В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о физико-химических свойствах водорастворимых фракций гуминовых кислот черноземов Северного Казахстана. Между тем знание состава и свойств этих фракций необходимо для расшифровки химической структуры исходных гуминовых кислот.

Для изучения состава и реакционной способности гуминовых кислот нами была

предложена схема фракционирования (см. ниже), особенность которой заключается в том, что на всех стадиях, начиная с извлечения гуминовых кислот из почвы 0,1 н. NaOH и кончая выделением спирторастворимой фракции, проводится исчерпывающая экстракция, при этом используется методика холодной экстракции спиртом гуминовой кислоты с предварительным извлечением из нее водорастворимой фракции.



При такой схеме фракционирования из гуминовых кислот каждого подтипа чернозема было выделено по 5 фракций. Подробно особенности извлечения и физико-химические свойства гиматомелановой кислоты — фракции 4 — были описаны ранее [4]. В настоящем сообщении рассматриваются физико-химические свойства фракции гуминовой кислоты — фракции 2.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были взяты гуминовые кислоты трех подтипов чернозема Северного Казахстана, полученные осаждением 0,1 н. NaOH с предварительным декальцированием исходных образцов [2]. Для краткости введем следующие обозначения: гуминовые кислоты ГК, водорастворимые фракции — ВР, подтипы чернозема: южный — 1, обыкновенный — 2, южный карбонатный — 3. Так, гуминовая кислота, выделенная из чернозема южного карбонатного, обозначается ГК-3 и т. д.

Для получения водорастворимой фракции исходную гуминовую кислоту в количестве 15 г обрабатывали дистиллированной водой при комнатной температуре. Надосадочную жидкость осторожно сливали и фильтровали через фильтр Нутча. Об окончании извлечения водорастворимой фракции трех подтипов судили по электропроводности фильтрата, которая в конечной стадии оставалась постоянной в течение длительного периода времени и была во всех трех случаях на порядок больше, чем электропроводность используемой дистиллированной воды. Цвет фильтрата менялся от темно-коричневого в начале извлечения до светло-

соломенного в конце. Воду удаляли на водяной бане при температуре 20—50 °С. Выход водорастворимой фракции колебался от 11,3 до 15,2 % от исходного содержания гуминовой кислоты.

Изучение физико-химических свойств водорастворимых фракций проводилось следующими методами.

Для определения элементного состава ВР фракций использовали автоматический С, Н, N-анализатор фирмы «Паккард», содержание кислорода рассчитывали по разности. Зольность определяли весовым методом. Степень окисленности устанавливали по Д. С. Орлову [3].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИР-20 в диапазоне 3800—2600 см⁻¹ и 1900—700 см⁻¹. Образцы для ИК-спектров готовили методом таблетирования с КВг.

Термический анализ выполняли на дериватографе (Метримпекс, ВНР) в диапазоне температур от комнатной до 1000°. Скорость повышения температуры равна 4,5° в 1 мин, навеска образца 45—47 мг. Съемку проводили при свободном доступе воздуха в печное пространство. В качестве эталона сравнения использовали химически чистую прокаленную окись алюминия.

Содержание металлов определяли атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре Perkin Elmer 403 (воздушно-ацетиленовое пламя).

Электродиализ проводили в трехкамерном электродиализаторе с платиновыми сетчатыми электродами при постоянной плотности тока $i=10$ А/м². Использовались ионитовые, селективные по знаку мембраны: катионитовые МК-40 и анионитовые МА-40. Размер микропор этих мембран 1—10 нм (10—100 А), селективность для МК и МА соответственно 0,96 и 0,95. Контроль за ходом деминерализации осуществляли по кривым зависимости: электропроводность κ — время t и рН — время для растворов в 3 камерах аппарата.

Результаты и обсуждение

Элементный состав ВР фракции трех подтипов почв и исходных ГК значительно различается (табл. 1), в то время как содержание С, Н, N и О в ВР фракциях разных подтипов почти одинаковое. По отношению О/С и степени окисленности различия между ВР фракциями существенные. Определенной закономерности в изменении

Таблица 1

Результаты элементного анализа исходных ГК и ВР фракций (ат. %)

Фракция	Зольность, %	С	Н	N	О	Н/С	О/С	ω
ГК-1	37,4	30,0	38,6	2,0	29,4	1,29	0,98	0,67
ВР-1	33,3	23,8	37,1	1,5	37,6	1,56	1,58	1,60
ГК-2	35,8	33,5	39,0	2,1	25,4	1,16	0,76	0,35
ВР-2	53,8	23,0	37,0	2,9	37,1	1,61	1,61	1,60
ГК-3	34,6	31,5	39,3	2,2	27,0	1,30	0,86	0,47
ВР-3	54,8	19,2	38,5	2,3	40,0	2,01	2,08	2,15

Элементный состав ВР фракций после электродиализа (ат. %)

Фракция	Зольность, %	С	Н	N	О	Н/С	О/С	ω
ВР-2	53,8	23,0	37,0	2,9	37,1	1,6	1,6	1,6
ЭД ВР-2 р.	0	30,9	39,4	2,4	27,3	1,28	0,88	0,5
ЭД ВР-2 о.	29,5	29,4	38,7	2,9	29,0	1,32	0,99	0,66

содержания азота в ВР фракциях по сравнению с их количеством в исходных ГК не отмечено. В одном случае этот показатель заметно увеличивается (ВР-14 и ГК-14), в другом — резко уменьшается (ВР-1 и ГК-1), в третьем — почти не изменяется (ВР-9 и ГК-9). Для объяснения этих колебаний необходимо проведение дополнительных исследований с привлечением ряда физико-химических методов.

Углерода в ГК содержится значительно больше, чем в ВР фракциях. Содержание кислорода и значение степени окисленности в ВР фракциях возрастают до 2,15.

Отмеченные изменения в элементном составе ВР фракций по сравнению с таковым у исходных ГК нашли свое отражение в их ИК-спектрах. Анализ последних подтверждает высокую зольность ВР фракций. Дуплет 1150—1130 см^{-1} с плохо разрешенными вершинами и полоса поглощения при 625 см^{-1} свидетельствуют о наличии в образцах ВР-2 и ВР-3 зольных элементов. У образца ВР-1, имеющего значительно более низкую зольность (33,3%), этого дуплета нет и практически отсутствует полоса поглощения при 625 см^{-1} . В ИК-спектрах образца ВР-2, содержащего 2,9% азота, четко выражена полоса при 1650 см^{-1} , в ИК-спектрах ВР-1 и ВР-3 она менее интенсивная. Наличие полос поглощения в области 1440—1410 см^{-1} можно отнести как за счет деформационных колебаний связи СН— в CH_2 -группах, так и за счет деформационных колебаний ОН-групп.

Валентные колебания гидроксильных ОН-групп, преимущественно имеющих межмолекулярные водородные связи, дают широкую интенсивную полосу при 3400—3420 см^{-1} , наблюдаемую в ИК-спектрах ВР фракций.

ВР фракции всех трех подтипов черноземов были подвергнуты электродиализу. По нашим предположениям, через мембра-

ны могут проникать фрагменты алифатических структур, ограниченные по своему диаметру и не ограниченные по длине. Кроме того, в каталитную и аналитную камеры переходят ионы сильных электролитов, привнесенные в процессе выделения ГК. При проведении электродиализа в центральной камере аппарата, куда помещали ВР фракцию, образовывалось две фазы: электродиализованная водорастворимая фракция раствор (ЭД ВР р.) и электродиализованная водорастворимая фракция осадок (ЭД ВР о.). На примере ВР-2 проследим за изменениями элементного состава после электродиализа. Прежде всего следует отметить высокую зольность ЭД ВР о. и нулевую зольность ЭД ВР р. (табл. 2). По всей вероятности, здесь мы встречаемся с прочной связью между минеральной частью и гумусовыми веществами, с прочными сложными органическими комплексами, что согласуется с литературными данными [1]. Процентное содержание С, Н, N и О в ЭД ВР о. и ЭД ВР р. почти одинаковое. Элементный анализ каталитных и аналитных фракций не проводился из-за очень незначительных их количеств.

Основные различия в ИК-спектрах указанных образцов наблюдались не между подтипами, а внутри каждого подтипа, между ИК-спектрами ЭД ВР о. и ЭД ВР р. В ИК-спектре последней фракции имеется полоса при 1090—1080 см^{-1} , обусловленная ОН-группой (возможно, присутствием полисахаридов), а также полоса 1250 см^{-1} , которая обычно приписывается группам —С—ОН спиртов, фенолов, простых и сложных эфиров. В ИК-спектре фракции ЭД ВР о. в отличие от ЭД ВР р. есть полоса при 1110 см^{-1} , которую, как и полосу при 480—475 см^{-1} , можно объяснить наличием зольных компонентов. Это подтверждается отсутствием соответствующей полосы на ИК-спектре фракции ЭД ВР р., зольность

Таблица 3

Содержание металлов (% на навеску) в исходных ГК и ВР фракциях

Металл	ГК-1	ГК-2	ГК-3	ВР-1	ВР-2	ВР-3
Si	3,24	3,36	3,67	1,66	1,31	2,01
Al	0,51	0,31	0,54	0,07	0,13	0,09
Fe	0,29	0,25	0,23	Нет	0,01	0,04
Cu	0,07	0,03	0,05	0,007	0,007	0,03
Ni	0,01	0,05	0,02	0,05	0,04	0,04
Cr	0,006	0,005	0,007	0,006	0,005	0,006

Термографическая характеристика исходных ГК и ВР фракций

Объекты исследования	Зольность, %	Удаление адсорбционной воды (I)	ДТГ				II/III (A)
			низкотемпературная область (II)		высокотемпературная область (III)		
ГК-1	37,4	$\frac{100}{28,2}$	$\frac{220}{10,5}$	$\frac{200}{12,1}$	$\frac{425}{29,8}$	$\frac{540}{19,4}$	0,46
ВР-1	33,3	$\frac{90}{29,2}$		$\frac{300}{32,8}$		$\frac{500}{38,0}$	0,86
ГК-2	34,5	$\frac{110}{24,6}$		$\frac{265}{21,4}$	$\frac{440}{31,8}$	$\frac{530}{22,2}$	0,40
ВР-2	53,8	$\frac{100}{31,1}$	$\frac{300}{29,0}$	$\frac{380}{6,5}$	$\frac{440}{10,8}$	$\frac{480}{22,6}$	1,06
ГК-3	34,6	$\frac{100}{19,6}$		$\frac{280}{20,9}$	$\frac{470}{29,4}$	$\frac{500}{30,1}$	0,35
ВР-3	54,8	$\frac{100}{16,9}$	$\frac{135}{13,5}$	$\frac{220}{20,2}$	$\frac{310}{15,7}$	$\frac{440}{33,7}$	1,46

которой равняется нулю. В ИК-спектре фракции ЭД ВР о. четко прослеживаются полосы поглощения при 810 и 980 см⁻¹, которые можно отнести за счет минеральных компонентов.

Нами определялось также содержание металлов в исходных ГК и ВР фракциях (табл. 3). Наиболее значительно при фракционировании изменялось содержание железа. Так, в образце ВР-2 по сравнению с исходной ГК-2 его количество снизилось в 25 раз. Уменьшилось также содержание меди и алюминия. Например, в образце ВР-1 первый показатель снизился в 10 раз, последний — в 4 раза. Исходя из приведенных данных можно предположить, что основное количество перечисленных металлов осталось в исходных ГК в виде прочно связанных органо-минеральных комплексов. При фракционировании мы сталкиваемся с различными формами связи металла с органической частью почвы. В том случае, когда содержание металлов в ВР фракции по сравнению с исходной ГК увеличивается, можно говорить о более подвижной форме их связи с органической частью; если в исходной ГК металлов больше, последние находятся, по-видимому, в форме хелатов.

При проведении термографического анализа все обнаруженные термические эффекты мы разделили на три области: область удаления адсорбционной воды (до 100°), низко- (до 300°) и высокотемпературные области (400—600°). При термодеструкции ВР фракции наблюдаются два эндозффекта (70—90° и 105—130°) и три экзозффекта (310—340; 440—480 и 500—540°). Адсорбционная вода удаляется с максимальной скоростью для ВР фракции при температуре 90—100°. Большая потеря массы образца при этой температуре свидетельствует не только об удалении адсорб-

ционной воды [2], но и о частичной деструкции, особенно в случае ВР-2, где потеря массы составляет 31,1 % (табл. 4).

В низкотемпературной области потеря массы образцов ВР фракций значительно выше, чем у исходных ГК. Данные ДТГ были использованы для количественной оценки доли термоустойчивых группировок в структуре ВР фракций. В качестве такого количественного показателя (A) было взято отношение потерь массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области [4]. Этот показатель у ВР фракций намного выше, чем у исходных ГК (всех подтипов), что согласуется с данными элементного анализа и ИК-спектрами.

В низкотемпературной области ВР фракция разрушается в процессе 2—3 реакций, а исходные ГК — в процессе 1 реакции, причем в этой области преобладают более термоустойчивые компоненты. Исключение составляет лишь ВР фракция чернозема южного (ВР-1).

Заключение

Проведено физико-химическое исследование водорастворимых фракций гуминовых кислот черноземов Северного Казахстана. Полученные данные позволили охарактеризовать эту фракцию как высокозольную, содержащую меньше углерода и значительно больше кислорода, чем исходные ГК. Данные термического анализа свидетельствуют о менее сложной структуре водорастворимой фракции. Определение содержания металлов и проведение электролиза исходных и водорастворимых фракций показали наличие в последней прочно связанных органо-минеральных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарова Т. В. Физико-химическое исследование термодеструкции гуминовых кислот. — Автореф. канд. дис., 1979. —
2. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. А. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. —
3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. — 4. Томащук А. Ю., Хлебникова М. В. Выделение, анализ и сравнительная характеристика ГМК черноземных почв. — Докл. ТСХА, 1978, вып. 238, с. 114—118. — 5. Черников В. А., Кончиц В. А. Кинетика пиролиза фульвосоединений некоторых типов почв. — Изв. ТСХА, 1973, вып. 1, с. 101—113.

Статья поступила 5 января 1981 г.

SUMMARY

A physicochemical investigation of water-soluble fractions of humic acids of North Kazakhstan black soils has been conducted. The data obtained allowed to describe this fraction as the one of high ash content, containing less carbon and much more oxygen than initial humic acids. The data of thermal analysis indicate less complicated structure of the water-soluble fraction. Determining the metals and electroanalysis of initial and water-soluble fractions have shown the presence of strongly bound organo-mineral complexes in the latter.