

УДК 631.417.2:631.445.51:543.42

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ОРОШАЕМЫХ И НЕОРОШАЕМЫХ ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВ

В. Г. МАМОНТОВ, В. А. КОНЧИЦ, А. ДИАЛЛО, И. И. АНДРУСЕНКО

(Кафедра почвоведения и кафедра физической и коллоидной химии)

В связи с широким применением орошения в южных районах СССР все большее внимание уделяется изучению органического вещества орошаемых почв [2, 3, 8, 10, 12, 13]. Исследуются главным образом содержание гумуса и его качественный состав, содержание и запасы азота в орошаемых почвах, анализируются такие неспецифические вещества, как углеводы и липиды [2, 3, 10, 12, 13]. При изучении свойств гумусовых веществ орошаемых почв часто ограничиваются определением порога коагуляции и коэффициента цветности — D_4/D_6 [8, 10, 13]. Между тем для выяснения направленности и механизма возможной трансформации гумусовых кислот под влиянием орошения необходимо располагать более детальной характеристикой собственно гуминовых кислот и фульвокислот, а также их отдельных фракций.

В настоящее время для анализа гумусовых веществ широко применяются спектроскопические методы исследования [9], с помощью которых удастся решать ряд генетических вопросов, при этом представляется возможным фиксировать изменения свойств гумусовых веществ под влиянием антропогенного фактора [9, 16].

Объектами наших исследований являлись орошаемые в течение 17 лет темно-каштановые почвы опытного поля Украинского научно-исследовательского института орошаемого земледелия (г. Херсон). Контролем служила неорошаемая темно-каштановая почва. Почвенные образцы отбирали из пахотных горизонтов. Учитывая, что возможные изменения гуминовых кислот, обусловленные орошением, могут не проявиться в общей массе препарата, мы отказались от традиционной методики [11] их выделения. Схема экстрагирования гуминовых кислот была следующей. Навеску почвы заливали 0,1 н. NaOH в соотношении 1 : 5, после суточного настаивания суспензия отсасывалась, остаток почвы промывали 1 % раствором NaCl до обесцвечивания фильтрата. Гумусовые кислоты, переходящие в эту вытяжку, мы обозначили как фракцию I. Они согласно [11] связаны с подвижными полуторными окислами и отчасти находятся в свободном состоянии. Оставшуюся почву обрабатывали 0,05 н. HCl до отсутствия реакции на ион Ca^{2+} , затем несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления избытка кислоты и заливали 0,1 н. NaOH в соотношении 1 : 10. Через сутки надосадочную жидкость сливали, остаток почвы обрабатывали 1 % NaCl до обесцвечивания фильтрата, получая таким образом фракцию II гумусовых кислот, связанную с обменным кальцием и окристаллизованными полуторными окислами. Остаток почвы заливали 0,02 н. NaOH в соотношении 1 : 10, нагревали в течение 6 ч на водяной бане при температуре не выше 60° и после суточного настаивания получали фракцию III, прочно связанную с глинистыми минералами. Как видно из описания, за основу схемы был взят метод В. В. Пономаревой и Т. А. Плотниковой [11], используемый при фракционно-групповом анализе состава гумуса почвы.

Гуминовые кислоты выделяли из полученных вытяжек путем подкисления щелочных экстрактов 1 н. HCl до pH 2. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, растворяли в 0,1 н. NaOH и очищали от коллоидов путем многократного центрифугирования и фильтрования через бактериальные свечи. После этого дважды проводили переосаж-

дение для удаления фульвокислот. Гуминовые кислоты диализировали и высушивали при 40°, зольность их не превышала 5,5 %.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях снимали на спектрофотометре «Хитачи», ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 с использованием КВг-техники. Интерпретацию спектров поглощения, определение порога коагуляции гуминовых кислот, расчет D_4/D_6 и Е-величин проводили согласно имеющимся рекомендациям [1, 5, 6, 9, 11].

Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот в ультрафиолетовой и видимой областях представляют собой пологие кривые, максимумы поглощения в пределах всего участка спектра отсутствуют (рис. 1). Для всех гуминовых кислот характерно довольно постепенное уменьшение значений оптической плотности. При увеличении длины волны в ультрафиолетовой области оптическая плотность снижается более резко, чем в видимой части спектра.

Среди анализируемых гуминовых кислот неорошаемых почв наиболее высокие значения оптической плотности при всех длинах волн характерны для гуминовых кислот, связанных с кальцием (фракция Гк-II), наиболее низкие — для гуминовых кислот, находящихся в свободном состоянии (Гк-I), промежуточное положение по этому показателю занимают гуминовые кислоты, прочно связанные с глинистыми минералами (Гк-III). Таким образом, исследуемые фракции гуминовых кислот отличаются друг от друга в основном только абсолютными значениями оптической плотности. В то же время оптическая плотность у Гк-II и Гк-III при увеличении длины волны снижается более резко, чем у Гк-I.

Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении спектров поглощения гуминовых кислот орошаемых почв. Учитывая природу поглощения света [9] гумусовыми веществами, можно предположить, что по степени «конденсированности» молекул исследуемые фракции можно расположить в следующий ряд: Гк-II > Гк-III > Гк-I.

Влияние длительного орошения неоднозначно отражается на спектрах поглощения исследуемых гуминовых кислот. В случае Гк-III неорошаемых и орошаемых почв различия по характеру кривых спектров поглощения и абсолютным значениям оптической плотности практически отсутствуют. Для Гк-I и Гк-II отмечается иная картина. Если спектры поглощения фракций-аналогов орошаемых и неорошаемых почв имеют однотипный характер, то абсолютные значения оптической плотности больше у первых, особенно у Гк-I.

При сопоставлении спектров поглощения гуминовых кислот обращает на себя внимание следующее. Под влиянием длительного орошения увеличиваются различия в абсолютных значениях оптической плотности между Гк-II и Гк-III, в то же время различия между Гк-III и Гк-I уменьшаются.

Для характеристики особенностей строения и свойств гумусовых кислот часто используют такие показатели, как D_4/D_6 и Е-величины

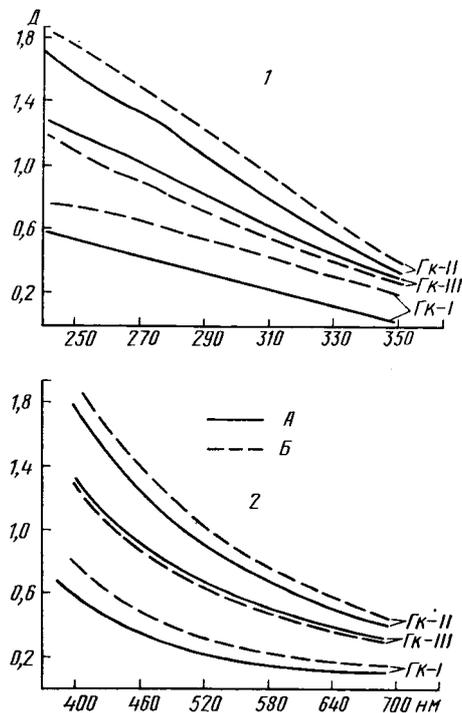


Рис. 1. Поглощение гуминовых кислот в УФ (1) и видимой (2) частях спектра. А — неорошаемые почвы; Б — орошаемые почвы.

Таблица 1

D_4/D_6 и E-величины фракций гуминовых кислот неорошаемых и орошаемых почв

Фракции	Неорошаемые почвы		Орошаемые почвы	
	D_4/D_6	$E_{465}^{0,001}$	D_4/D_6	$E_{465}^{0,001}$
Гк-I	8,00	0,069	5,06	0,106
Гк-II	3,95	0,267	3,87	0,301
Гк-III	3,74	0,196	3,85	0,191

Таблица 2

Порог коагуляции гуминовых кислот неорошаемых и орошаемых почв (мг экв $CaCl_2$ на 1 л)

Фракции	Неорошаемые почвы		Орошаемые почвы	
	1 ч	24 ч	1 ч	24 ч
Гк-I	Нет	8	Нет	8
Гк-II	9	5	9	5
Гк-III	Нет	8	10	7

[6, 8, 9, 14, 16]. Данные об изменении E-величин в целом хорошо совпадают с результатами анализа спектров поглощения гуминовых кислот. E-величины максимальны у Гк-II, минимальны — у Гк-I (табл. 1). Под влиянием длительного орошения этот показатель у Гк-I увеличился с 0,069 до 0,106, у Гк-II — с 0,267 до 0,301. В случае Гк-III различия в E-величинах между орошаемыми и неорошаемыми почвами отсутствуют. Следует отметить менее значительные различия E-величин Гк-I и Гк-III орошаемых и неорошаемых почв.

Таким образом, степень «конденсированности» молекул Гк-I и Гк-II под влиянием длительного орошения возрастает. Однако мы склонны видеть другую причину увеличения оптической плотности и E-величин гуминовых кислот орошаемых почв. В подтверждение этого приведем данные о пороге коагуляции исследуемых кислот (табл. 2).

Длительное орошение не отразилось на пороге коагуляции Гк-I и Гк-II. Между тем увеличение степени «конденсированности» их молекул должно, по-видимому, повлечь за собой снижение порогу коагуляции. Этого, однако, не произошло. В то же время, как показывают результаты изучения гуминовых кислот углей и гуминоподобных пигментов [4, 7, 9], между оптической плотностью и содержанием кислорода в анализируемых препаратах существует тесная взаимосвязь. Исходя из

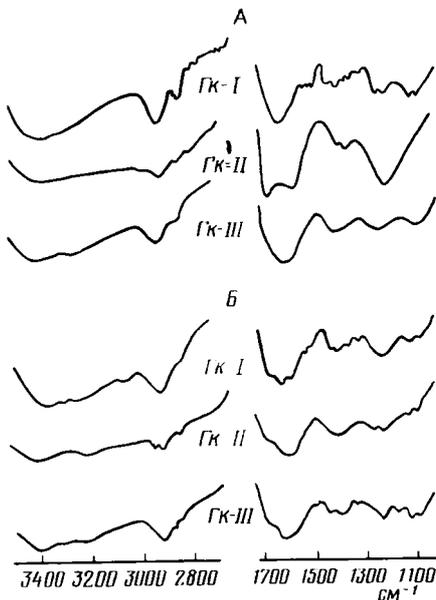


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

этого можно допустить, что у Гк-I и Гк-II длительно орошаемых почв возрастает не степень «конденсированности» их молекул, а содержание электрофильных кислородсодержащих группировок. Это, по нашему мнению, и является причиной увеличения оптической плотности и E-величин гуминовых кислот орошаемых почв.

Коэффициенты цветности у гуминовых кислот менее однозначны. Четко выделяются хорошо развитой алифатической структурой Гк-I. D_4/D_6 у них в случае неорошаемых почв равен 8,00, орошаемых — 5,06. D_4/D_6 у Гк-II и Гк-III колеблется в довольно узких пределах — от 3,74 до 3,95, причем Гк-III более «конденсированы», чем гуминовые кислоты, связанные с кальцием, достоверные различия между вариантами с орошаемыми и неорошаемыми почвами и отсутствуют. Обнаружи-

вается явное противоречие между D_4/D_6 и всем приведенным выше материалом.

Рассмотрим ИК-спектры поглощения гуминовых кислот неорощаемых темно-каштановых почв (рис. 2). Наиболее сложный спектр поглощения у Гк-I. Широкая и достаточно интенсивная полоса поглощения при 3400 см^{-1} обусловлена колебаниями групп ОН, связанных межмолекулярными водородными связями. Гк-I характеризуются наличием интенсивных полос поглощения валентных колебаний —СН в СН_3 - и СН_2 -группах при 2930 и 2860 см^{-1} .

Алифатические фрагменты, присутствующие в молекуле Гк-I, дают также ряд полос разной интенсивности в интервале $1325\text{—}1440\text{ см}^{-1}$. Поглощение в данной области связано с деформационными колебаниями метальных и метоксильных групп и кислородсодержащими группировками соединений типа полисахаридов. Слабые полосы поглощения при 1510 и 1525 см^{-1} указывают на наличие ароматических колец. Интенсивная полоса при 1635 см^{-1} имеет сложную природу. По мнению Д. С. Орлова [9], полоса поглощения в пределах $1630\text{—}1690\text{ см}^{-1}$ отражает колебания карбониллов амидных групп. Сложность данной полосы доказывается наличием заметных максимумов поглощения при $1540\text{—}1550\text{ см}^{-1}$, свидетельствующих о колебаниях как $\text{O}=\text{C—N}$, так и NH -групп, принадлежащих полипептидам [9]. При этом поглощение пептидных групп может накладываться на более сильное поглощение, вызываемое колебаниями связи $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце или группы $\text{C}=\text{O}$ в соединениях типа кетонов. В результате наложения самостоятельной полосы не наблюдается, но максимум составной полосы смещается к 1650 см^{-1} [9]. Следует также отметить, что полосы поглощения в интервале $1600\text{—}1670\text{ см}^{-1}$ могут быть также обусловлены карбоксилат-ионом [15].

В спектре Гк-I имеется также ряд полос в интервале $1090\text{—}1250\text{ см}^{-1}$. Полосы средней интенсивности при 1220 и 1250 см^{-1} связаны с колебаниями C—O—C (так называемая «эфирная полоса») и C—ОН карбоксильных групп, спиртов и фенолов. В данной области спектра возможны, помимо этого, деформационные колебания групп ОН и валентные колебания C—O карбоновых кислот. Полосы поглощения при 1090 и 1120 см^{-1} могут быть отнесены за счет примеси минеральных компонентов. Однако, учитывая невысокую зольность Гк-I, полосы в данной области можно связать с колебаниями группы C—ОН спиртов.

Заканчивая анализ спектра Гк-I неорощаемых темно-каштановых почв, необходимо подчеркнуть их ярко выраженную алифатическую природу. Ароматические компоненты, по данным ИК-спектроскопии, не играют существенной роли в построении молекулы Гк-I.

Спектр Гк-II существенно отличается от спектра Гк-I. Прежде всего следует отметить резкое уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний СН_2 - и СН_3 -групп в алифатических цепях при 2930 и 2860 см^{-1} . Полностью исчезли полосы поглощения в интервалах $1090\text{—}1120$, $1250\text{—}1370\text{ см}^{-1}$ и при 1440 и 1540 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения при 1660 см^{-1} может быть в основном отнесена за счет колебания ароматических колец. Наряду с интенсивной полосой поглощения при 1600 см^{-1} появляется интенсивная полоса при 1700 см^{-1} , вызываемая наличием карбонильных группировок в карбоксильных группах. Кислородсодержащие крупировки проявляются также в виде широкой интенсивной полосы поглощения при 1235 см^{-1} . Таким образом, Гк-II отличаются от Гк-I более выраженной ароматической структурой.

Гк-III, по данным ИК-спектроскопии, занимают промежуточное положение между Гк-I и Гк-II. У Гк-III по сравнению с Гк-II существенно выше интенсивность полосы поглощения валентных колебаний концевых СН_2 - и СН_3 -групп алифатических цепей при 2930 см^{-1} , но она все же меньше, чем у Гк-I. Большая интенсивность характерна и для деформационных колебаний ОН-групп и связи СН в СН_2 -группах при 1410 см^{-1} . Имеется также полоса поглощения при 1100 см^{-1} , относимая

за счет ОН-групп спиртов. При этом у Гк-III, как и у Гк-I, отсутствует полоса поглощения свободной карбоксильной группы, но в отличие от Гк-I у них отсутствуют полосы поглощения в области 2800—2860, 1200—1400 и 1440—1540 см^{-1} , которые связаны в основном с наличием алифатических компонентов в молекулах гумусовых веществ.

Таким образом, Гк-I неорошаемых темно-каштановых почв представлены в основном структурами алифатического типа, и, наоборот, у Гк-II преобладает ароматическое ядро, Гк-III занимают промежуточное положение.

Аналогичная картина характерна для ИК-спектров поглощения гуминовых кислот орошаемых почв. В построении молекул Гк-II ароматические фрагменты играют значительно меньшую роль, чем в построении молекул Гк-I и Гк-III. Таким образом, из данных спектроскопических исследований в УФ-, ИК- и видимой областях следует, что в неорошаемых и орошаемых темно-каштановых почвах наиболее конденсированные гуминовые кислоты связаны преимущественно с обменным кальцием и окристаллизованными полуторными окислами, фракции, имеющие хорошо развитую алифатическую структуру, — с подвижными полуторными окислами и глинистыми минералами.

ИК-спектры гуминовых кислот орошаемых и неорошаемых почв несколько различаются. Следует прежде всего отметить, что если в ИК-спектрах гуминовых кислот неорошаемых почв только у Гк-II имелась полоса поглощения, вызываемая наличием карбонильных группировок карбоксильных групп, то у орошаемых почв она обнаруживается в виде плеча при 1670—1680 см^{-1} у всех гуминовых кислот, которые также характеризуются меньшей интенсивностью полосы поглощения, вызываемой валентными колебаниями СН в концевых CH_2 - и CH_3 -группах алифатических цепей. В спектре Гк-I исчезает ряд полос поглощения при 1220, 1380, 1510 см^{-1} и в интервале 2800—2870 см^{-1} , связанных с колебаниями алифатических и ароматических структур. Появляются слабые полосы поглощения при 3080 и 3270 см^{-1} , которые, вероятнее всего, вызваны колебаниями групп $\text{CH}=\text{}$, $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$. Слабая полоса при 1600 см^{-1} , проявляющаяся в виде плеча, обусловлена, по-видимому, колебаниями ароматического кольца.

Различия между Гк-II орошаемых и неорошаемых почв выражены не так четко. В спектре Гк-II орошаемой почвы исчезают полосы поглощения СН в CH_2 - и CH_3 -группах при 1390 и 2820 см^{-1} и бензольного кольца при 1500 см^{-1} . Поглощение карбонильной группировки при 1680 см^{-1} проявляется очень слабо. Кислородсодержащие группы дают ряд полос в интервале 1090—1250 см^{-1} , тогда как в неорошаемой почве имеется только одна интенсивная полоса — при 1230 см^{-1} . Вместе с тем деформационные колебания СН в CH_2 - и CH_3 -группах в спектре Гк-II орошаемой почвы гораздо большие.

В Гк-III орошаемых почв довольно явственно увеличивается доля алифатической части. Об этом можно судить по наличию ряда новых полос в интервале 1090—1680 см^{-1} , относящихся к кислородсодержащим группировкам, валентным и деформационным колебаниям СН в CH_2 - и CH_3 -группах. И если в неорошаемых почвах ИК-спектры Гк-I и Гк-III различались весьма значительно, то в случае орошаемых почв различия были меньшими.

Заключение

Наиболее конденсированные фракции гуминовых кислот темно-каштановых почв связаны с обменным кальцием и окристаллизованными полуторными окислами, фракции, состоящие преимущественно из алифатических компонентов, — с глинистыми минералами и подвижными полуторными окислами, они также находятся в свободном состоянии. То же можно сказать и о соответствующих фракциях гуминовых кислот орошаемых почв, следует отметить близость свойств Гк-I и Гк-III.

Под влиянием длительного орошения изменяется структура гуминовых кислот, что затрагивает как алифатическую часть молекул, так и ароматическое ядро, в результате кислоты обогащаются кислородсодержащими группировками. Направленность этого процесса остается неясной. Вероятнее всего изменения происходят за счет внутренней перестройки гуминовых кислот и включения в их состав качественно новых фрагментов ароматической и алифатической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. —
2. Барановская В. А., Азовцев В. И. Влияние орошения на современный почвообразовательный процесс. — Тр. X Межд. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974, с. 132—136. — 3. Барановская В. А., Околелова А. А., Азовцев В. И. Гумусное состояние орошаемых каштановых почв. — Тез. докл. Ташкент: Мехнат, 1985, т. 2, с. 27 — 4. Запрометова К. М., Мирчинк Т. Г., Орлов Д. С., Юхнин А. А. Характеристика черных пигментов темноокрашенных почвенных грабов. — Почвоведение, 1971, № 7, с. 48—54. —
5. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 6. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 7. Кухаренко Т. А., Екатеринина Л. Н. Сравнительное исследование растворимых и нерастворимых в ацетоне фракций гуминовых кислот торфов, бурых и выветрившихся углей. — Химия твердого топлива, 1968, № 3, с. 59—64. — 8. Околелова А. А. Электронные спектры поглощения гуминовых кислот черноземов и каштановых почв и их изменение при орошении. — Агрохимия, 1983, № 11, с. 92—95. — 9. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 10. Орлов Д. С., Аниканова Е. М., Садовникова А. К. Влияние орошения на содержание гумусовых веществ и углеводов в южных и предкавказских черноземах. — Агрохимия, 1975, № 12, с. 51—58. — 11. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 12. Пищейко Л. Н. Влияние хлоридно-натриевых оросительных вод на некоторые физико-химические свойства черноземов Приазовья. — В кн.: Проблемы ирригации почв юга черноземной зоны. М.: Наука, 1980, с. 102—117. — 13. Попова И. М., Видюк Н. Г. Фракционный состав гумуса и оптическая плотность гуминовых кислот темно-каштановых почв. — Орошаемое земледелие, 1975, вып. 19, с. 12—19. — 14. Правдолюбов И. Г. Физико-химическая характеристика гумусовых кислот почв солонцового комплекса Поволжья. Автореф. канд. дис. М., 1983. — 15. Черников В. А., Кончиц В. А. ИК-спектрокопия гуминовых кислот, выделенных различными методами. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 2, с. 105—114. — 16. Черников В. А. Диагностика гумусового состояния почв по показателям структурного состава и физико-химическим свойствам. Автореф. докт. дис. М., 1984.

Статья поступила 21 декабря 1985 г.

SUMMARY

The results of comparative studying the absorption spectra and the threshold of coagulation of humic acid fractions in irrigated and non-irrigated dark-chestnut soils are generalized.

Under the effect of continuous irrigation, changes in humic acid structure take place concerning aliphatic molecule portion and aromatic ring, which results in enriching the acids with groups containing oxygen. These changes are likely to occur both due to inner reconstruction of humic acids and due to including into their composition new qualitative fragments of aromatic and aliphatic nature.