

УДК 631.417.2:543.42

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЦВЕТНОСТИ И ЭЛЕМЕНТНЫМ СОСТАВОМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Исследование оптических свойств гумусовых веществ в видимой области спектра приобретает все большее распространение. Этот вопрос изучается в целях установления качественных различий гумусовых веществ в зависимости от их генезиса, методов выделения, очистки и других факторов [5—9, 11, 13, 15—19]. Для характеристики спектров поглощения в видимой области используются те или иные коэффициенты цветности, обзор которых приведен в работе [18]. Наиболее широко используется коэффициент $Q_{4/6}$, представляющий собой отношение экстинкций при длинах волн 474 и 666 нм [19]. Он характеризует крутизну спектров поглощения гумусовых веществ, что, в свою очередь, определяется большей или меньшей степенью конденсированности ароматических колец в их структуре, разветвленностью их молекул [7]. Однако для такой интерпретации коэффициента $Q_{4/6}$ до сих пор не дано строгого теоретического обоснования.

Поскольку $Q_{4/6}$ является функцией всего лишь двух экспериментальных точек, то при установлении его величины могут быть допущены ошибки, что прежде всего связано с инструментальной ошибкой приборов. Кроме того, в длинноволновой области спектра (600—700 нм) величина светопоглощения гумусовых веществ очень незначительна, поэтому небольшая ошибка измерения может привести к большой относительной ошибке при расчете коэффициента цветности [8, 10, 13]. Отсюда следует, что более объективной характеристикой всего спектра поглощения в видимой области будет являться тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg E - \lambda$ [1, 8, 12—14, 20]. Смысл этого коэффициента тот же, что и коэффициента $Q_{4/6}$, т. е. он характеризует крутизну спектров поглощения гумусовых веществ и связан с большей или меньшей сложностью строения молекул гумусовых веществ.

Цель настоящей работы — изучить изменение оптических свойств гумусовых кислот в зависимости от приемов препаративного выделения и показать взаимосвязь между коэффициентом цветности и их элементным составом.

Объекты и методы исследования

Гуминовые кислоты были выделены препаративно из следующих почв: дерново-подзолистой, A_n (Каргополь, Архангельская область); мерзлотно-таежной оподзоленной, р. 13, A_n (Магаданская область); краснозема, A_n (Чаква, Грузинская ССР); чернозема типичного, A_n (учхоз им. Калинина Тамбовской области).

Гуминовые кислоты из всех почв выделяли 0,1 н. NaOH при доступе воздуха. Исходный гуминат натрия ($\Gamma Na-1$) отделяли

от минеральных примесей в проточной центрифуге, трижды переосаждали, отмывали дистиллированной водой от SO_4^{2-} -ионы и высушивали при 60°. Для дальнейшей его обработки использовали как общепринятые методы, так и методы, специально разработанные для выделения малозольных препаратов. В процессе диализа с последующим электролизом исходного гумината натрия были получены образцы гуминовых кислот: ГК-2 — прошедшая при диализе через по-

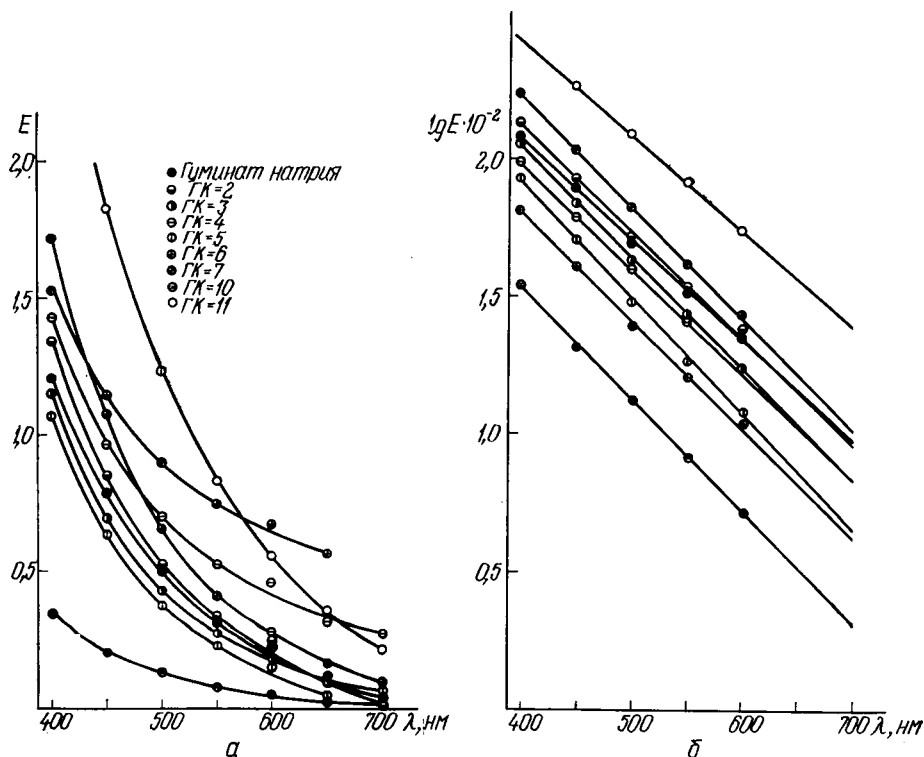


Рис. 1. Оптические свойства гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР.

а — кривые изменения экстинкции (кривые GK-4 и GK-6 сдвинуты вверх по оси ординат на 0,2); б — зависимость E от длины волны (кривые GK-4 и GK-5 сдвинуты по оси ординат на 0,1, GK-6 — на 0,2).

Изменение удельного коэффициента экстинкции K_{400} и коэффициента A гуминовых кислот в зависимости от метода их выделения

Показатель	ГNa-1	ГК-2	ГК-3	ГК-4	ГК-5	ГК-6	ГК-7	ГК-10	ГК-11
Дерново-подзолистая почва (Коми АССР)									
K_{400}	0,054	0,064	0,053	0,056	0,041	0,044	0,071	0,041	0,071
A	3,70	3,87	3,95	3,82	4,37	3,40	4,15	4,02	3,40
Мерзлотно-таежная почва (Магаданская область)									
K_{400}	0,059	0,076	0,066	0,077	0,029	0,068	0,064	0,061	0,083
A	3,65	3,42	3,60	3,32	5,17	3,55	3,50	3,37	3,51
Краснозем (Чаква ГССР)									
K_{400}	0,092	0,064	—	0,105	0,031	0,069	—	0,045	0,086
A	3,87	3,70	—	3,27	4,77	3,87	—	3,25	3,30
Дерново-подзолистая почва (Каргополь)									
K_{400}	0,039	0,070	—	0,097	—	0,055	0,061	—	—
A	3,85	3,97	—	4,12	—	4,05	4,00	—	—
Чернозем (Тамбовская область)									
K_{400}		ЧГК-1		0,050					
A				2,83					
K_{400}		ЧГК-2		0,041					
A				3,47					

Примечание. Для мерзлотно-таежной почвы (Магаданская область) у GK-8 и GK-9 K_{400} составил соответственно 0,068 и 0,098, A — 3,67 и 3,05.

лупрониаемую мембрану; ГК-3 — не выпавшая в осадок и ГК-4 — выпавшая в осадок в процессе электродиализа. В результате обработки исходного гумината по методу Джексона получены ГК-5, которая пептизировалась в процессе этой обработки, и ГК-6, оставшаяся в осадке. Образец ГК-7 получен при обработке исходного гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 , ГК-8 и ГК-9 — при попеременной обработке гумината натрия соответственно $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$. ГК-10 представляет собой осадок, выпавший при добавлении насыщенного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ к раствору исходного гумината натрия в 2% NH_4OH и обработанный по методу Соломинской с соавторами. ГК-11 получена обработкой NaNa -1 по этому же методу. Гуминовые кислоты чернозема в роторе проточной центрифуги разделяли на высокомолекулярную (ЧГК-1) и низкомолекулярную (ЧГК-2) фракции, которые подвергали диализу с по-

следующим электродиализом и исследовали отдельно друг от друга.

Спектры поглощения гуминовых кислот снимали на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне длин волн 400—700 нм при толщине просвечиваемого слоя 1 см. Концентрация спектрофотометрируемых растворов гуминовых кислот равнялась 3 мг/мл. В качестве примера на рис. 1 даны спектры поглощения гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР. Они представляют собой пологие кривые без абсорбционных максимумов и являются типичными для гумусовых веществ.

Для качественной характеристики спектров поглощения гумусовых кислот рассчитывали удельные коэффициенты экстинкции [4] на беззольную навеску при длине волны 400 нм (K_{400}) и тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg E - \lambda$, коэффициент A [1, 2], значения которых приведены в таблице.

Результаты исследования

В результате анализа значений K_{400} и коэффициента A можно видеть, что из трех гуминовых кислот, полученных с помощью диализа с последующим электродиализом (ГК-2; ГК-3 и ГК-4), наиболее сложной является ГК-4, у которой значения коэффициента A самые низкие, менее сложной — ГК-2 и наименее сложной — ГК-3, характеризующаяся самыми высокими значениями коэффициента A . Несколько иная картина получена для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы (Каргополь), полученных этим же методом выделения: здесь ГК-2 была более сложной, чем ГК-4. Сравнение с исходным гуминатом натрия показывает, что в случае дерново-подзолистой почвы диализ с последующим электродиализом способствует упрощению молекул гуминовых кислот, о чем свидетельствует снижение коэффициента A , в то время как в случае краснозема и мерзлотно-таежной почвы молекулы гуминовых кислот усложняются.

У гуминовых кислот всех почв, полученных путем обработки по Джексону (ГК-6), более низкие значения коэффициента A и более высокие значения K_{400} , чем у оставшихся в центрифугате после такой обработки (ГК-5). Таким образом, в результате обработки гумината натрия по Джексону получаются две гуминовые кислоты, различающиеся по сложности строения молекул: согласно значениям коэффициента A ГК-5 менее сложна, чем ГК-6. Следует также отметить, что обработка по Джексону наиболее сильно изменяет химическую природу гуминовых кислот исследуемых почв, о чем свидетельствует резкое различие величин коэффициента A у ГК-5 и ГК-6.

Обработка исходного гумината натрия 0,2 н. H_2SO_4 в случае дерново-подзолистой почвы Коми АССР способствует значительному увеличению коэффициента A и K_{400} по сравнению с их величинами в исходном гуминате натрия. Следовательно, этот метод выделения дает гуминовые кислоты с более простым строением молекул, чем в исходном гуминате натрия. В случае мерзлотно-таежной почвы гуминовая кислота, обработанная 0,2 н. H_2SO_4 (ГК-7), становится более сложно устроенной, чем исходный гуминат натрия.

Гуминовые кислоты мерзлотно-таежной почвы, полученные попеременной обработкой $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГК-8) и $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГК-9), характеризуются значительными величинами K_{400} , причем у ГК-9 минимальное значение коэффициента A .

Гуминовая кислота всех трех почв, не осаждаемая $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ГК-11), отличается более высокими значениями K_{400} , чем гуминовая

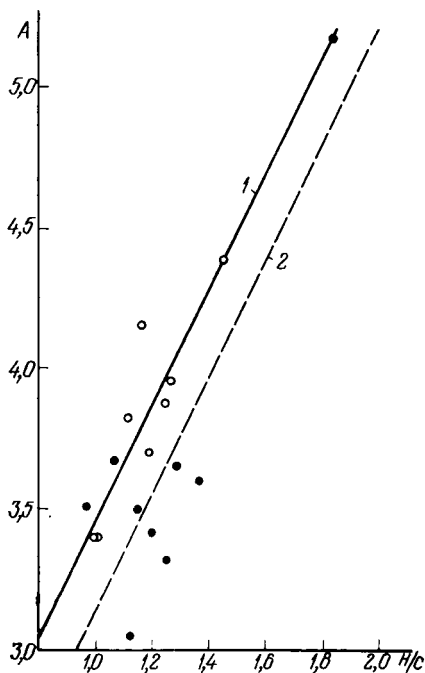


Рис. 2. Зависимость между коэффициентом цветности А и атомным отношением Н : С.

1 — дерново-подзолистая; 2 — мерзлотно-таежная почва.

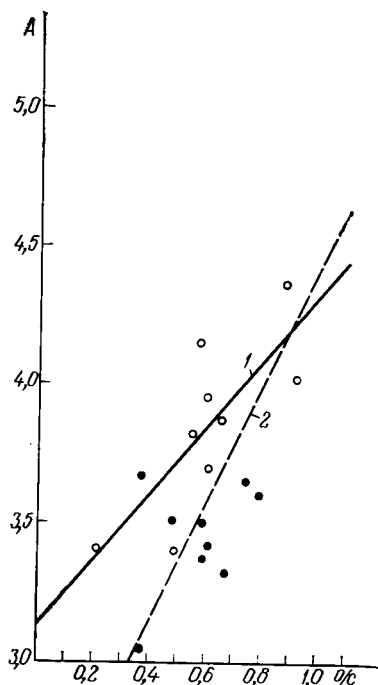


Рис. 3. Зависимость между коэффициентом цветности А и атомным отношением О : С.

Объяснения те же, что на рис. 2.

кислота, осажденная $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ГК-10). Коэффициент А для этих гуминовых кислот меняется таким же образом лишь в случае мерзлотно-таежной почвы и краснозема, т. е. здесь ГК-11 менее сложная, чем ГК-10. Для ГК-10 и ГК-11 дерново-подзолистой почвы Коми АССР коэффициент А меняется в обратной зависимости, т. е. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осаждает менее сложную гуминовую кислоту.

У высокомолекулярной фракции гуминовой кислоты чернозема (ЧГК-1) более высокое значение K_{400} и более низкое значение коэффициента А, чем у ее низкомолекулярной фракции (ЧГК-2), т. е. ЧГК-1 сложнее, чем ЧГК-2.

Таким образом, анализ данных спектрофотометрии гуминовых кислот в видимой области позволяет наметить основные закономерности изменений K_{400} и коэффициента А, связанных с методом выделения этих кислот. Они заключаются в том, что электродиализованная гуминовая кислота (ГК-4), кислоты, обработанные по Джексону (ГК-6) и 0,2 н. H_2SO_4 (ГК-7), полученные попеременной обработкой $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГК-8) и $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГК-9) и не осаждаемая $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ГК-11), в общем случае характеризуются более низкими значениями коэффициента А, чем гуминовая кислота, прошедшая через полупроницаемую мембрану (ГК-2), электродиализованная гуминовая кислота, оставшаяся в центрифугате после обработки по Джексону (ГК-5), гуминовая кислота, осажденная $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ГК-10), и исходный гуминат натрия.

Основываясь на том, что коэффициент А отражает сложность строения молекул гумусовых веществ (степень конденсированности ароматической части молекул, соотношение между центральной частью и периферическими цепочками), мы попытались установить взаимосвязь этого коэффициента с данными элементного состава гуминовых

кислот, в частности с их атомными отношениями $H : C$ и $O : C$, при помощи статистической обработки данных [3]. Полученные результаты изложены ниже.

Взаимосвязь между коэффициентом A и атомным отношением $H : C$. Корреляционная зависимость между этими характеристиками была установлена для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы (рис. 2).

Для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР уравнение корреляционной зависимости имеет вид:

$$A = 1,45 + 2,01 H : C.$$

Коэффициент корреляции равен 0,857, зависимость существенна при $P > 99,0\%$.

Для гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы уравнение корреляционной зависимости запишется в виде

$$A = 1,11 + 2,03 H : C.$$

Коэффициент корреляции равен 0,844, зависимость существенна также при $P > 99,0\%$. В обоих случаях в расчеты не была включена гуминовая кислота, осажденная $(NH_4)_2CO_3$ (ГК-10), которая отличается максимальным содержанием золы. Интересно отметить, что тангенс угла наклона у обеих корреляционных прямых практически одинаков (2,01 и 2,03 соответственно), что косвенно указывает на сходство взаимосвязей этих характеристик у гуминовых кислот обеих почв.

Взаимосвязь между коэффициентом A и атомным отношением $O : C$. Данная корреляционная зависимость также была установлена для гуминовых кислот двух указанных выше почв (рис. 3).

Для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР уравнение корреляционной зависимости следующее:

$$A = 3,13 + 1,19 O : C.$$

Коэффициент корреляции равен 0,774, зависимость существенна при $P > 95,0\%$.

Для гуминовых кислот мерзлотно-таежной почвы уравнение корреляционной зависимости имеет вид:

$$A = 2,29 + 2,12 O : C.$$

Коэффициент корреляции равен 0,785, зависимость существенна при $P > 99,0\%$.

Таким образом, между коэффициентом A , характеризующим спектры поглощения гуминовых кислот в видимой области, и их атомными соотношениями $H : C$ и $O : C$ имеется статистически достоверная взаимосвязь при $P > 95,0\%$.

Зависимость между коэффициентом A и атомным отношением $H : C$ можно предположительно объяснить следующим образом. Атомное отношение $H : C$ типично для класса углеводородов, что используется при графостатистическом анализе элементного состава гуминовых кислот. Для бензола атомное отношение $H : C$ равно 1,0; с увеличением степени конденсированности ароматических колец атомное отношение $H : C$ уменьшается. Установление корреляционной зависимости между коэффициентом A и атомным отношением $H : C$, полученными при помощи независимых друг от друга методов анализа, при достаточно высоком уровне вероятности в определенной мере можно считать экспериментальным доказательством того, что коэффициент A действительно характеризует гумусовые вещества с точки зрения сложности строения их молекул. Это положение подтверждается также данными, полученными Риффалди Р. и Шнитцером М. [16]. Авторы

на основе результатов анализа электронных спектров поглощения и ЭПР-спектроскопии гумусовых веществ выявили статистически существенные зависимости между концентрацией спинов и E_{465} , а также между концентрацией спинов и отношением С : Н. Содержание свободных радикалов в гумусовых веществах, согласно их данным, было связано с интенсивностью их окраски и увеличивалось при возрастании степени конденсированности ароматической системы в молекулах.

Выводы

1. Выделение гуминовых кислот с помощью диализа с последующим электродиализом позволяет разделить исходный гуминат натрия на 3 фракции: прошедшую через полупроницаемую мембрану (ГК-2); неосаждаемую в процессе электродиализа в центральной камере электродиализатора (ГК-3); находящуюся в осадке в центральной камере электродиализатора (ГК-4). Из этих трех гуминовых кислот ГК-2 дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы характеризуются наибольшими значениями удельного коэффициента экстинкции K_{400} . В случае гуминовых кислот краснозема и дерново-подзолистой почвы Каргополя наиболее высокими значениями K_{400} отличается ГК-4. Эта кислота, судя по значениям коэффициента А, является наиболее сложной из трех указанных гуминовых кислот.

2. Обработка исходного гумината натрия по Джексону дает возможность получить 2 гуминовые кислоты: пептизирующуюся в процессе этой обработки и не осевшую при последующем центрифугировании (ГК-5); осадок, оставшийся после центрифугирования (ГК-6). Последняя характеризуется меньшими значениями коэффициента А, но большими значениями K_{400} , чем ГК-5. Судя по значениям коэффициента А, ГК-6 является более сложной.

3. Применение карбоната аммония позволяет разделить гуминат натрия также на 2 фракции: гуминовую кислоту, выпавшую в осадок в процессе этой обработки и связанную с зольными элементами (ГК-10), и гуминовую кислоту, не осаждаемую карбонатом аммония и характеризующуюся наименьшей зольностью (ГК-11). Значения K_{400} у ГК-11 для всех почв выше, чем у ГК-10. Коэффициент А для этой пары гуминовых кислот изменяется таким же образом, т. е. карбонат аммония осаждает гуминовую кислоту более сложного строения, связанную с зольными компонентами. Исключение составляют гуминовые кислоты дерново-подзолистой почвы Коми АССР, для которых отмечается обратная зависимость в изменении коэффициента А, что может быть обусловлено особенностями генезиса гуминовых кислот данной почвы.

4. На основе статистической обработки данных элементного состава гуминовых кислот и спектрофотометрии в видимой области установлены корреляционные зависимости между коэффициентом А и атомным отношением Н : С, коэффициентом А и атомным отношением О : С для гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы Коми АССР и мерзлотно-таежной почвы. Существование корреляционной зависимости между коэффициентом А и атомным отношением Н : С является доказательством того, что коэффициент А действительно отражает сложность строения гуминовых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин С. Н., Болдырев А. И. Гуминовые соединения почвы и их определение. «Изв. ТСХА», 1964, вып. 2, с. 224—236. — 2. Болдырев А. И., Алешин С. Н. Коэффициенты экстинкции и спектрофотометрическое определение гуминовых соединений почвы. «Докл. ТСХА», 1963, вып. 89, с. 241—249. — 3. Вознесенский В. Л. Первичная обработка экспериментальных данных. Л., «Наука», 1969.—

4. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М., ИЛ, 1957. — 5. Гуминовые препараты. Сб. науч. тр. Тюмен. с.-х. ин-та, т. 14, 1971. — 6. Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии). Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, т. 142, 1970. — 7. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963. — 8. Наниташвили А. П. Физико-химические свойства органического вещества коричневых почв Грузии. Автореф. канд. дис. М., 1974. — 9. Орлов Д. С. Спектрофотометрический анализ гумусовых веществ. «Почвоведение», 1966, № 11, с. 84—94. — 10. Павел Л., Зазворка М. Спектрофотометрическое определение концентрации растворов гуминовых кислот различного происхождения. «Почвоведение», 1965, № 10, с. 116—121. — 11. Черников В. А. Почвенный гумус и его физико-химическая характеристика. Автореф.

канд. дис. М., 1971. — 12. Черников В. А., Кончиц В. А. Сравнение показателей цветности (Q_{416} и A) растворов гумусовых веществ дерново-подзолистых почв и краснозема. «Докл. ТСХА», 1972, вып. 176, с. 45—49. — 13. Шафирян Е. М. Физико-химическая характеристика органического вещества дерново-подзолистых почв. Автореф. канд. дис. М., 1965. — 14. Ladd J. N., "Soil Sci.", 1969, vol. 107, N 4, p. 303—306. — 15. Riffaldi R., Schnitzer M. "Soil Sci.", 1973, vol. 115, N 5, p. 349—356. — 16. Riffaldi R., Schnitzer M. "Soil Sci. Soc. Amer. Proc.", 1972, vol. 36, N 2, p. 301—305. — 17. Serra M. O. I., Schnitzer M. "Soil Biol. Biochem.", 1973, vol. 5, N 3, p. 281—286. — 18. Visser S. A. "J. Soil. Sci.", 1964, vol. 15, N 2. — 19. Welte E. J. "Z. Pflanzenern, Dung. Bodenk.", 1956, Bd 74, N 3. — 20. Springer V. "Z. Pflanzenern, Dung. Bodenk.", 1934, Bd 34, N 1.

Статья поступила 16 мая 1978 г.

SUMMARY

Electronic spectra of absorption of humic acids isolated by different technique from some types of soils have been studied. By variations in specific coefficient of extinction K_{400} and in coefficient of chrominance A , the regularities in variations in the complexity of humic acid structure caused by the technique of isolation have been established.

The correlation between the coefficient of chrominance A and atomic ratios $H:C$ and $O:C$ has been established.