

УДК 631.472.56:543.544.4

ВЛИЯНИЕ ОРОШЕНИЯ ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

В. А. КОНЧИЦ, И. И. АНДРУСЕНКО, Е. В. БОРОВСКИЙ, В. Г. МАМОНТОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии, кафедра почвоведения)

Работа посвящена изучению свойств гуминовых кислот орошаемых и неорошаемых темно-каштановых почв юга Украины, фракционированных методом гель-хроматографии на сефадексе G-50. Установлено, что в результате длительного орошения в почвах увеличивалось содержание гуминовых кислот с $MM > 50\ 000$ и уменьшалось содержание гуминовых кислот с $MM\ 25\ 000—29\ 000$. Содержание низкомолекулярной фракции под влиянием орошения не изменялось. Одновременно с этим возрастала степень ароматичности гуминовых кислот с $MM < 10\ 000$.

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению органического вещества орошаемых почв [5, 8, 10, 11]. Однако имеющиеся в литературе данные о содержании и составе гумуса в этих почвах, как правило, отражают количественные закономерности изменений органической части под влиянием орошения, не раскрывая их качественной стороны. Большую информацию можно получить, анализируя физико-химические свойства препаративно выделенных гумусовых кислот. Для их изучения применяются различные методы фракционирования [1, 2, 4, 9]. Эффективным методом фракционирования является гель-хроматография, которая позволяет получить фракции с различной молекулярной массой (ММ) [6, 8]. Указанный метод перепек-

тивно использовать для исследования трансформации различных по молекулярной массе гуминовых кислот (ГК), происходящей под влиянием тех или иных агротехнических приемов. Мы применили данный метод для изучения влияния длительного орошения на молекулярные массы ГК темно-каштановых почв и свойства отдельных фракций этих кислот.

Методика

Объектами исследований служили неорошаемые и орошаемые в течение 17 лет темно-каштановые почвы Херсонской области. На участках было заложено по 5 разрезов, из которых послойно через 20 см отбирали почвенные образцы. Содержание общего гумуса определяли по методу И. В. Тюрина в модификации В. Н. Симакова, механический состав почв — по Н. А. Качинскому, состав обменных катионов и рН — на потенциометре ЛПУ-130 [12], групповой состав гумуса — по методу М. М. Кононовой и Н. П. Бельчиковой, дополнительно определяли содержание гумусовых веществ, переходящих в 0,1 н. NaOH вытяжку без предварительного декальцирования почвы [3]. ГК экстрагировали из пахотных горизонтов по общепринятой методике до предельного извлечения гумусовых кислот 0,1 н. NaOH после декальцирования навески почвы [9].

Очистку ГК проводили центрифугированием и многократной фильтрацией через бактериальные свечи, после чего осаждали 1,0 н. HCl и диализовали, а затем высу-

шивали при комнатной температуре. И ель-хроматографию ГК проводили на сефадексе G-50 при концентрации 10 мг/мл, используя в качестве растворителя и элюента 9,0 М раствор мочевины [7]. Фракции с одинаковой молекулярной массой собирали в приемники и упаривали в вакуумном шкафу при 40 °С до объема 50 мл, затем их диализовали, пропускали через катионит КУ-23 в Н-форме и высушивали на воздухе. В полученных препаратах ГК определяли зольность, пороги коагуляции [3], снимали спектры поглощения в УФ- и видимой областях на спектрофотометре СФ-26, ИК-спектры — на спектрофотометре УР-20 методом таблетирования с КВг. Коэффициенты цветности и E-величины находили расчетным путем [7].

Извлечение ГК, определение группового состава гумуса, состава обменных катионов и механический анализ выполняли в смешанных образцах. Содержание гумуса и рН устанавливали в индивидуальных образцах, полученные данные подвергали математической обработке.

Результаты

Под влиянием длительного орошения свойства темно-каштановых почв несколько изменились (табл. 1).

В пахотном и нижележащих горизонтах орошаемых темно-каштановых почв гумуса содержалось больше, чем в неорошаемых почвах, что, по-видимому, связано с увеличением биомассы растительных остатков и интенсификацией процессов их разложения в орошаемых почвах.

Реакция среды темно-каштановых почв под влиянием длительного орошения оставалась практически без изменения. В то же время в составе обменных катионов довольно заметно увеличивалась доля иона натрия, что явилось следствием его повышенного содержания в воде, используемой для полива. Дальнейшее накопление в орошаемых почвах обменного натрия может существенно ухудшить их свойства. С уве-

Т а б л и ц а 1

Изменение свойств темно-каштановых почв при длительном орошении

Глубина взятия образца, см	рН	Общий гумус, %	Na, % к сумме обменных катионов	Сумма частиц ≤ 0,01 мм, %
Неорошаемые почвы				
0—20	7,20±0,03	2,17±0,06	2,2	40,47
20—40	7,20±0,06	1,77±0,05	2,3	42,38
40—60	7,30±0,05	0,58±0,02	2,2	50,09
Орошаемые почвы				
0—20	7,30±0,05	2,46±0,05	4,7	43,04
20—40	7,30±0,06	2,16±0,06	4,6	44,81
40—60	7,40±0,05	0,68±0,04	3,9	52,13

Изменение состава гумуса темно-каштановых почв при длительном орошении

Глубина взяты образца, см	Общий гумус, %	0,1 н. NaOH вытяжка				Пирофосфатная вытяжка				С _{ГК} :С _{ФК}
		общий угле- род, %	С _{ГК}	С _{ФК}	С _{ГК} :С _{ФК}	общий угле- род, %	С _{ГК}	С _{ФК}	негидро- лизуемый остаток	
			% к общему углероду				% к общему углероду			
Неорошаемые почвы										
0—20	2,17	11,9	4,0	7,9	0,51	44,3	29,4	14,9	55,7	1,97
20—40	1,77	9,4	3,3	6,1	0,54	42,8	26,6	16,2	57,2	1,64
40—60	0,58	5,3	1,7	3,6	0,47	40,6	21,6	19,0	59,4	1,14
Орошаемые почвы										
0—20	2,46	19,6	10,5	9,1	1,15	49,7	35,0	14,7	50,3	2,38
20—40	2,16	16,7	8,2	8,5	0,96	44,8	30,4	14,4	55,2	2,11
40—60	0,68	6,6	2,6	4,0	0,65	43,5	23,7	19,6	53,5	1,20

личением содержания обменного натрия и интенсификацией процессов внутрипочвенного выветривания связано и незначительное повышение количества «физической глины» в орошаемых почвах.

Данные о групповом составе гумуса темно-каштановых почв свидетельствуют о существенных изменениях органического вещества, происходящих под влиянием длительного орошения. Прежде всего следует отметить довольно заметное количество органических веществ, переходящих в 0,1 н. NaOH вытяжку: в пахотном горизонте орошаемых и неорошаемых почв — соответственно 19,6 и 11,9 % (табл. 2). При этом необходимо подчеркнуть, что доля подвижных гумусовых веществ увеличивалась в основном за счет ГК. Так, если в неорошаемых почвах отношение С_{ГК}:С_{ФК} в пахотном горизонте составляло 0,51, в лежащем ниже слое — 0,54, то в орошаемых почвах — соответственно 1,15 и 0,96. Таким образом, в орошаемых почвах существенно возрастало содержание гумусовых веществ, находящихся в свободном состоянии и связанных с подвижными полуторными окислами. Это создает предпосылки для миграции их из пахотного горизонта вниз по профилю.

Групповой состав гумуса, судя по данным пирофосфатной вытяжки, также существенно изменялся. В орошаемых почвах возрастало содержание ГК, тогда как содержание фульвокислот оставалось на том же уровне, что и в неорошаемых почвах. В связи с этим заметно изменялось отношение С_{ГК}:С_{ФК}. В пахотном горизонте неорошаемых почв оно равно 1,97, орошаемых — 2,38, в подпахотном — соответственно 1,64 и 2,11. В орошаемых почвах прослеживалось ослабление связи ГК и фульвокислот с минеральной частью почвы, о чем можно судить по содержанию негидролизующего остатка, которое было на 3—6 % меньше. Следовательно, гумусовые кислоты орошаемых почв отличались большей подвижностью, чем неорошаемых.

В результате гель-хроматографии ГК неорошаемых почв получены фракции с ММ>50 000 (относительное содержание — 42,0 %, зольность — 9,1 %), 28 700 (44,0 и 5,0 %) и 5 300 (14,0 и 4,3 %). ГК орошаемых почв также были разделены на 3 фракции — с ММ>50 000 (относительное содержание — 45,0 %, зольность — 7,2 %), 25 000 (40,0 и 9,0 %) и 6 000 (15,0 и 7,8 %). Таким образом, в обоих случаях основная доля ГК (более 80 %) приходилась на фракции с ММ 25 000 и выше (фракции ГК-2 и ГК-1). Относительное содержание низкомолекулярной фракции (фракция ГК-3) не превышало 15,0 %. Вместе с тем под влиянием длительного орошения несколько уменьшились молекулярная масса фракции ГК-2 (с 28 700 до 25 000) и ее относительное содержание.

Коэффициенты цветности, E-величины и пороги коагуляции различных фракций ГК

Показатель	Неорошаемые почвы			Орошаемые почвы		
	молекулярная масса ГК					
	>50 000	28 700	5300	>50 000	25 000	6000
$Q_{4/6}$	2,60	2,93	2,56	2,50	2,62	3,06
$E_{465,1}^{0,001}$	0,094	0,072	0,073	0,054	0,062	0,093
Порог коагуляции через 2 ч, мг·экв $CaCl_2$	6	7	6	4	5	4

Спектры поглощения ГК орошаемых и неорошаемых почв представляют собой пологие кривые, максимумы поглощения в пределах всего участка спектра отсутствуют. Оптическая плотность в интервале 300—750 нм уменьшается довольно плавно для всех ГК, за исключением фракции с ММ 6000 орошаемых почв. В УФ-области эта фракция имеет самые высокие значения оптической плотности, тогда как в видимой части спектра наиболее оптически плотной является фракция с ММ >50 000 неорошаемых почв. У остальных фракций ГК орошаемых почв с ММ >50 000 и 25 000 при всех длинах волн показатели оптической плотности самые низкие, фракции ГК неорошаемых почв с ММ 28 700 и 5300 занимают промежуточное положение.

Самые низкие значения коэффициента цветности ($Q_{4/6}$) характерны для фракций ГК орошаемых почв с ММ 50 000 и неорошаемых почв с ММ 5300, самые высокие — для фракции с ММ 28 700 неорошаемых почв и фракции с ММ 6000 орошаемых почв (табл. 3). При анализе E-величин обнаруживается несколько иная картина. Так, максимальные значения этого показателя (0,093—0,094) свойственны фракциям с ММ 6000 и ММ >50 000 неорошаемых почв, минимальные — фракциям с ММ >50 000 и 25 000 орошаемых почв (соответственно 0,054 и 0,062), промежуточное положение занимают фракции с ММ 28 700 и 5300 неорошаемых почв. E-величины хорошо совпадают с данными, полученными на основании спектров ГК, а величины менее сопоставимы со спектрами поглощения, за исключением фракции с ММ 25 000 и 6000 орошаемых почв.

Определение порога коагуляции показывает, что фракции ГК, выделенные из орошаемых почв, несколько более чувствительны к коагулирующему воздействию иона кальция, чем аналогичные фракции неорошаемых почв.

В ИК-спектрах ГК в области 4000—2700 cm^{-1} наиболее интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C—H в CH_2 и CH_3 -группах отмечены в спектре ГК-3 неорошаемых почв, несколько менее интенсивные — в спектрах ГК-2 и ГК-1, малоинтенсивные — в спектре нефракционированного образца. Для фракций ГК-1 и ГК-2 характерно повышенное содержание аминогрупп, о чем можно судить по наличию в их спектрах малоинтенсивных полос поглощения в области 3200 cm^{-1} . В области 1900—700 cm^{-1} различия в спектрах поглощения разных фракций ГК неорошаемых почв более значительные. У фракционированных ГК заметно ослабляется и даже совсем исчезает полоса поглощения при 1730 cm^{-1} , что указывает на наличие карбоксильных групп. Одновременно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1400—1390 cm^{-1} и появляется полоса поглощения при 1690 cm^{-1} , свойственные карбоксилат-иону.

Картина изменения различных фракций ГК орошаемых темно-каштановых почв в целом аналогичная. Однако в отличие от ГК неорошаемых почв наибольшая интенсивность полос поглощения валентных колебаний C—H наблюдается в спектре ГК-1, а наименьшая — в спектре ГК-3. Таким образом, в результате орошения содержание алифатиче-

ских группировок в составе высокомолекулярной фракции увеличилось, а в составе низкомолекулярной — уменьшилось. Уменьшение интенсивности полос поглощения кислородсодержащих группировок (1250—1235, 1090 см⁻¹) свидетельствует о меньшем содержании последних во фракциях ГК орошаемых почв, что может быть следствием более восстановленных условий при орошении, причем в большей степени это характерно для низкомолекулярной фракции ГК-3. Итак, наибольшие изменения под влиянием орошения произошли в составе низкомолекулярной фракции ГК-3, выражающиеся в уменьшении количества алифатических и кислородсодержащих группировок. Состав нефракционированных ГК и высокомолекулярных фракций ГК-1 и ГК-2 под влиянием орошения значительно не изменился.

Заключение

ГК темно-каштановых почв методом гель-хроматографии были разделены на фракции с ММ > 50 000, около 30 000 и < 10 000.

Орошение в течение длительного периода приводит к уменьшению молекулярной массы и относительного содержания ГК-2, при этом несколько усложняется состав молекул ГК с ММ < 10 000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. — М.: Наука, 1980.
2. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. Эволюция почв. — М.: Прогресс, 1970.
3. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
4. Конциц В. А. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот, выделенных различными методами. — Автор, канд. дис. М., 1975.
5. Касимов М. П., Баев М. П. Качественный состав гумуса орошаемых каштановых (светло-коричневых) почв Карабахской степи. — Изв. АН АзССР. Сер. биол. науки, 1972, № 2, с. 54—55.
6. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярной массы фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1970, вып. 5, с. 131—136.
7. Орлов Д. С. Химия почв. — М.: Изд-во МГУ, 1985.
8. Орлов Д. С., Барановская В. А., Окоемова А. А. Органическое вещество степных почв Поволжья и процессы его трансформации при орошении. — Почвоведение, 1987, № 10, с. 25—31.
9. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1981.
10. Панов Н. П., Мамонтов В. Г. Состав гумуса темно-каштановых почв юга Украины при орошении минерализованными водами. — Докл. ВАСХНИЛ, 1986, № 6, с. 10—11.
11. Пильгунова М. Ю., Григорьева Е. Е. Особенности гумусного состояния орошаемых южных черноземов. — Почвоведение, 1983, № 1, с. 22—29.
12. Практикум по почвоведению / Под ред. Кауричева И. С. — М.: Агропромиздат, 1986.

Статья поступила 18 апреля 1988 г.

SUMMARY

The paper is devoted to studying the properties of humic acids in irrigated and non-irrigated dark chestnut soils in the south of Ukraine fractionated by gel-chromatography technique on sefadex G=50. It is found that as a result of continuons irrigation the amount of humic acids with m/e 50 000 increased, and the amount of humic acids with m/e 25 000—29 000 decreased in the soils. The amount of low-molecular fraction did not change after irrigation. At the same time the aroma degree of humic acids with m/e 10 000 increased.