

УДК 631.455.51:631.417.2:631.67

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОРОШЕНИИ

Н. П. ПАНОВ, В. Г. МАМОНТОВ, А. ДИАЛЛО, И. И. АНДРУСЕНКО

(Кафедра почвоведения)

Методами дериватографии и спектроскопии в видимой и инфракрасной областях изучены гуминовые кислоты (ГК) неорошаемых и орошаемых в течение 17 лет темно-каштановых почв. Спектры поглощения ГК этих почв в видимой области сходны. Применение более чувствительных методов анализа — ИК-спектроскопии и дериватографии — позволило обнаружить неоднородность в строении и свойствах ГК изучаемых почв. В ИК-спектре ГК орошаемой почвы обнаружен ряд слабых полос поглощения, отсутствующих в спектре ГК неорошаемой почвы. По данным термического анализа, ароматическое ядро ГК орошаемой почвы имеет более разнокачественный состав и термически устойчивее. При этом длительное орошение слабо влияет на соотношение алифатической и периферической частей ГК.

В последние годы в связи с широким применением орошения в южных районах европейской части СССР значительно возрос интерес исследователей к изучению органического вещества орошаемых почв [1, 3, 6, 7, 10]. Уже имеются данные о влиянии орошения на содержание и запасы гумуса, его фракционно-групповой состав, определены коэффициенты цветности гуминовых кислот (ГК) [2, 4, 9, 10]. Однако для выяснения направленности и механизма трансформации гумусовых кислот орошаемых почв необходимо их более детальное исследование. В связи с этим при изучении ГК нами были использованы спектрофотометрический и термографический анализы. Полученные результаты приводятся в данной работе.

### Объекты и методы исследований

В опыте сравнивали свойства ГК орошаемых в течение 17 лет и неорошаемых темно-каштановых почв опытного поля Украинского научно-исследовательского института орошаемого земледелия. Почвенные образцы отбирали из пахотных горизонтов в 5-кратной повторности и из них готовили смешанный образец.

Анализ некоторых свойств изучаемых почв показал (табл. 1), что под влиянием длительного орошения повысилась гумуси-

рованность верхних горизонтов. Отмечена тенденция к ухудшению состава обменных катионов орошаемых почв: в 2 раза увеличилось содержание обменного натрия и на 2—6 % — обменного магния. Орошаемые почвы не перешли в разряд солонцеватых, но при дальнейшем увеличении доли обменных натрия и магния это возможно. В верхних слоях орошаемых почв содержится на 2—3 % больше илестых частиц, что может быть связано с внедре-

Т а б л и ц а 1

**Некоторые химические, физические и физико-химические свойства  
исследуемых темно-каштановых почв**

| Глубина образца, см | Общий гумус, % | pH  | Ca <sup>2+</sup><br>% от суммы | Mg <sup>2+</sup><br>% от суммы | Na <sup>+</sup> | Сумма обменных катионов, мг-экв/100 г | Сумма частиц <0,001 мм, % |
|---------------------|----------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Неорошаемые почвы   |                |     |                                |                                |                 |                                       |                           |
| 0—20                | 2,17           | 7,2 | 77,3                           | 20,5                           | 2,2             | 20,75                                 | 22,75                     |
| 20—40               | 1,77           | 7,2 | 77,0                           | 20,7                           | 2,3             | 20,93                                 | 23,48                     |
| 40—60               | 0,58           | 7,3 | 73,8                           | 24,0                           | 2,2             | 22,35                                 | 25,37                     |
| 60—80               | Не опр.        | 7,5 | 73,2                           | 24,3                           | 2,5             | 23,10                                 | 31,05                     |
| Орошаемые почвы     |                |     |                                |                                |                 |                                       |                           |
| 0—20                | 2,46           | 7,3 | 73,1                           | 22,2                           | 4,7             | 19,64                                 | 24,75                     |
| 20—40               | 2,16           | 7,3 | 69,1                           | 26,0                           | 4,6             | 20,50                                 | 25,59                     |
| 40—60               | 0,68           | 7,4 | 72,0                           | 24,1                           | 3,9             | 21,94                                 | 27,04                     |
| 60—80               | Не опр.        | 7,6 | 73,2                           | 24,4                           | 2,4             | 23,02                                 | 32,65                     |

нием иона натрия в почвенно-поглощающий комплекс и повышением диспергированности почвы, интенсификацией процессов внутрпочвенного выветривания и привносом илестых частиц с поливной водой. Реакция среды темно-каштановых почв существенно не изменилась.

ГК экстрагировали по общепринятой методике [8] до предельного извлечения. Очищали их путем многократного центрифугирования и фильтрации через бактериальные

свечи, после чего проводили диализ. Зольность полученных препаратов 2,51—3,62 %.

Съемку спектров поглощения в видимой и инфракрасной областях и их расшифровку осуществляли согласно имеющимся рекомендациям [5, 8]. Для термического анализа использовали установку Derivatograph 1500 Q (ВНР). ГК снимали в смеси прокаленной химически чистой окисью алюминия. Навеска 35 мг, скорость поднятия температуры 10° в 1 мин, интервал нагрева от 20 до 1000°.

## Результаты исследований

Спектры поглощения ГК исследуемых почв в диапазоне 400—700 нм (рис. 1) различались несущественно. Можно отметить лишь несколько более высокие значения оптической плотности у ГК неорошаемых почв.

ИК-спектры исследуемых ГК также имели в целом однотипный характер (рис. 2). Широкая полоса поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями группы ОН, частично возможно валентное колебание групп NH. О наличии последних свидетельствуют и слабые полосы поглощения при 3220 см<sup>-1</sup>.

Присутствие структур ароматического типа обнаруживается по полосам поглощения при 1600 см<sup>-1</sup>. На колебания бензольного кольца в молекулах ГК орошаемых почв указывает также слабая полоса поглощения при 1660 см<sup>-1</sup>. У ГК неорошаемых почв эта полоса сдвинута в длинноволновую область и проявляется при 1630 см<sup>-1</sup> в виде уступа. Полосы поглощения в области 3100 см<sup>-1</sup> вызваны валентными колебаниями СН-групп в бензольном кольце. Алифатические фрагменты в молекулах ГК дают четкие полосы поглощения при 2930 см<sup>-1</sup> и связаны с асимметричными и симметричными валентными колебаниями С-Н в СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>-группах. Валентные колебания СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>-групп дают полосы поглощения при 2850 см<sup>-1</sup>. При 1400 см<sup>-1</sup> отмечаются деформационные колебания связей СН в группах СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>, а также фенольных ОН-групп. Наличие функциональных групп в молекулах ГК (вероятнее всего СООН-групп) обнаруживается по полосам поглощения при 1700 и 1230 см<sup>-1</sup>.

Анализ ИК-спектров поглощения позволил установить некоторые изменения в структуре молекул ГК орошаемых почв, затрагивающие как периферическую часть, так и ароматическое ядро. Об этом свидетельствует появление полос поглощения при 1120, 1360, 1445, 1515, 1530 и 2870 см<sup>-1</sup>. Слабая полоса поглощения в виде уступа при 1120 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями ОН-группы вторичных спиртов или же группы С-О-С-кетон. О включении кетонных группировок в молекулы ГК под влиянием длительного орошения свидетельствует и полоса поглощения при 1360 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями металлической группы кетонов. Полоса поглощения при 1445 см<sup>-1</sup> имеет сложную природу

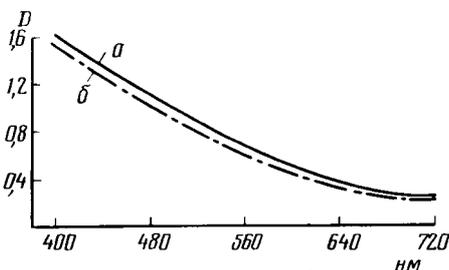


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ГК неорошаемых (а) и орошаемых (б) темно-каштановых почв.

и может быть связана с колебаниями как бензольного кольца, так и алифатических СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> групп. Изменение строения периферической части молекул ГК орошаемых почв подтверждает также новая полоса поглощения при 2870 см<sup>-1</sup>, которую вызывают колебания алифатических СН-групп. О включении новых фрагментов ароматической природы в ядерную часть молекулы ГК этих почв может, очевидно, свидетельствовать появление слабых полос поглощения при 1515 и

1530 см<sup>-1</sup>, связанных с колебаниями бензольного кольца.

ГК исследуемых почв характеризуются наличием одного эндотермического эффекта в интервале 102—108° и несколькими экзотермическими эффектами в области 480—600° (рис. 2). В интервале 600—700° экзотермический эффект на кривых ДТА выражен в виде плеча. Следует отметить довольно специфический характер кривых ДТА исследуемых ГК, который проявляется в отсутствии экзотермических эффектов в низкотемпературной области.

Более полное представление об особенностях строения гумусовых кислот дает сопоставление данных ДТА и ДТГ. Согласно имеющимся сведениям [5], в низкотемпературной области (200—350°) происходит разрушение алифатической части гумусовых кислот, в высокотемпературной (>400°) — разрушается ароматическое ядро.

В низкотемпературной области на ДТГ-кривых ГК отмечаются две реакции термического разрушения. Первый эффект обусловлен удалением адсорбционной воды. Вероятно, при этом происходит также деструкция наименее термоустойчивых компонентов молекулы ГК, о чем косвенно может свидетельствовать довольно высокая потеря массы — 21—22 %.

Периферическая часть ГК неорошаемой и орошаемой почвы разрушается в результате первой термической реакции при 280° (потеря массы при этом составила 21—22 %). Ароматическое ядро ГК неорошаемой почвы разрушается в процессе трех реакций. Общая потеря массы достигла 57,8 %, при этом 33 % потери массы приходилось на первую реакцию разрушения циклической части. Отсюда следует, что большая часть ароматического ядра молекулы ГК неорошаемых темнокаштановых почв состоит из однородного по термоустойчивости компонента.

Термическая деструкция ароматического ядра ГК орошаемых почв более растянута. В ходе каждой из четырех реакций разрушения терялось примерно равное количество массы. Следовательно, под влиянием длительного орошения циклическая часть молекулы ГК становится

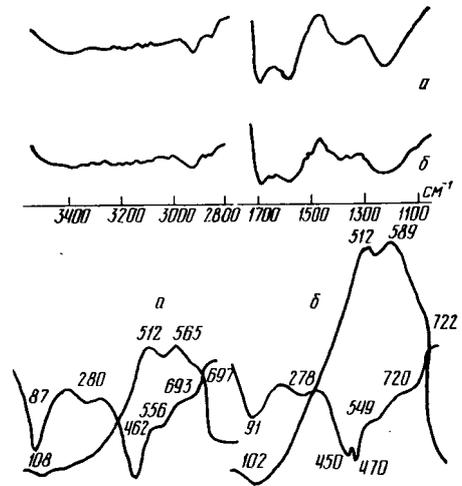


Рис. 2. ИК-спектры (вверху) и дериватогаммы ГК исследуемых почв. Обозначения те же, что на рис. 1.

Т а б л и ц а 2

Термографическая характеристика ГК исследуемых почв

| ДТА, максимальная температура, °С |                    | ДТГ* |      |      |      |      | z    |
|-----------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| эндоэффектов                      | экзоэффектов       |      |      |      |      |      |      |
| Неорошаемая почва                 |                    |      |      |      |      |      |      |
| 108                               | 482; 512; 565; 697 | 87   | 280  | 462  | 556  | 693  | 0,37 |
|                                   |                    | 21,1 | 21,1 | 33,0 | 16,8 | 8,0  |      |
| Орошаемая почва                   |                    |      |      |      |      |      |      |
| 102                               | 487; 512; 589; 722 | 91   | 278  | 450  | 470  | 549  | 0,39 |
|                                   |                    | 22,0 | 22,0 | 16,1 | 13,3 | 15,6 |      |

\* В числителе — максимальная температура эффекта, °С; в знаменателе — потеря массы, % от общей массы.

Кинетические параметры термодеструкции ГК исследуемых почв

| № реакции         | $T_m, ^\circ K$ | $T, ^\circ C$ | $E, \text{Дж/моль}$ | $K$   | $K_0, \text{мин}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------|---------------|---------------------|-------|------------------------|
| Неорошаемые почвы |                 |               |                     |       |                        |
| 1                 | 360             | 71            | 35 169              | 0,324 | $3,79 \cdot 10^4$      |
| 2                 | 735             | 72            | 143 607             | 0,319 | $5,02 \cdot 10^9$      |
| 3                 | 829             | 117           | 112 624             | 0,197 | $2,36 \cdot 10^6$      |
| Орошаемые почвы   |                 |               |                     |       |                        |
| 1                 | 364             | 76            | 33 494              | 0,303 | $1,85 \cdot 10^4$      |
| 2                 | 723             | 71            | 140 676             | 0,324 | $4,85 \cdot 10^9$      |
| 3                 | 743             | 80            | 132 302             | 0,288 | $5,50 \cdot 10^8$      |
| 4                 | 822             | 106           | 121 835             | 0,217 | $1,21 \cdot 10^7$      |

более разнокачественной по своему составу и характеризуется наличием различных по термоустойчивости компонентов. Можно предположить, что под влиянием длительного орошения происходит либо своеобразная перестройка ароматического ядра ГК, либо в его построении начинают принимать участие качественно новые компоненты ароматической природы.

В настоящее время для количественной оценки соотношения периферических и центральных частей в молекулах ГК используется отношение ( $\tau$ ) потери массы в низкотемпературной области к ее потере в высокотемпературной области [11]. Исследуемые ГК имеют примерно одинаковые значения этого коэффициента, хотя незначительное его увеличение у ГК орошаемых почв может, очевидно, свидетельствовать о начавшейся перестройке структуры молекул.

Для получения более детальной характеристики термической стабильности ГК мы определили энергию активации и константу скорости пиролиза по описанным в литературе методикам [11, 12]. Как видно из табл. 3, у ГК неорошаемых темно-каштановых почв по сравнению с орошаемыми несколько более высокие значения энергии активации ( $E$ ) и константы скорости пиролиза ( $K_0$ ) для реакции дегидратации (реакция 1). Кинетические параметры пиролиза периферических частей анализируемых ГК по существующим методикам рассчитать не удастся.

Наиболее высокая энергия активации (140 676—143 607 Дж/моль) присуща первым реакциям пиролиза ароматического ядра (реакция 2). Аналогичная картина отмечается и для констант скорости пиролиза. В процессе последующих реакций пиролиза ароматического ядра значения этих показателей снижаются, причем у ГК неорошаемых почв более резко. Кроме этого, наблюдаются различия и в суммарной энергии активации деструкции ароматического ядра: у ГК неорошаемых почв она составляет 256 231, орошаемых — 394 813 Дж/моль.

Таким образом, под влиянием длительного орошения ароматическое ядро ГК становится не только более разнокачественным по составу, но и более термически устойчивым.

Как указывалось выше, спектры поглощения в видимой области не фиксируют различий в строении исследуемых ГК. Применение более чувствительных методов (ИК-спектроскопия и термический анализ) позволило установить неоднородность в строении ГК орошаемых и неорошаемых почв. Можно предположить, что под влиянием длительного орошения происходит своеобразная перестройка молекулярной структуры ГК либо без изменения состава компонентов, либо с появлением качественно новых компонентов алифатической и ароматической природы.

В заключение отметим следующее. Орошение является мощным фактором воздействия на современный почвообразовательный процесс, особенно в условиях сухостепной зоны. Смена гидротермического ре-

жима должна повлечь за собой, помимо всего прочего, и изменение условий гумусообразования, в результате чего возможно формирование качественно нового типа гумуса, прежде всего гумусовых кислот, обладающих иными составом и свойствами. Выяснение направленности возможной трансформации гумусовых кислот, количественных и качественных показателей этого процесса имеет большое значение. Между тем применение традиционной методики получения препаратов ГК не во всех случаях позволяет получить объективные данные. Изменения под влиянием длительного орошения в первую очередь коснутся наиболее лабильной части гумуса, которая в общей массе препарата может или вовсе не проявиться, или дать нечеткую картину. В связи с этим, по нашему мнению, необходимо обратить внимание на анализ отдельных фракций ГК, выделенных как непосредственно из почвы, так и получаемых в ходе фракционирования исходных препаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барановская В. А., Азовцев В. И. Влияние орошения на современный почвообразовательный процесс. — Тр. междунар. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974, т. 10, с. 132—136. — 2. Болдырев А. И., Андрусенко И. И., Сафонова Е. П. Баланс гумуса в орошаемой темно-каштановой почве. — Почвоведение, 1978, № 1, с. 65—75. — 3. Касимова М. П., Баев М. П. Качественный состав гумуса орошаемых каштановых (светло-коричневых) почв Карабахской степи. — Изв. АН АзССР. Биол. науки, 1972, № 2, с. 54—55. — 4. Околелова А. А. Электронные спектры поглощения гуминовых кислот черноземов и каштановых почв и их изменение под влиянием орошения. — Агрохимия, 1983, № 11, с. 92—95. — 5. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 333. — 6. Орлов Д. С., Аниканова Е. М., Садовникова Л. К. Влияние орошения на содержание гумусовых веществ и углеводов в южных и предкавказских черноземах. — Агрохимия, 1975, № 12, с. 51—58. — 7. Орлов Д. С., Аниканова Е. М., Маркин В. А. Особенности органического вещества орошаемых почв. — В кн.: Проблемы ирригации почв юга черноземной зоны. М.: Наука, 1980. — 8. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 271. — 9. Пильгунова М. Ю., Григорьева Е. Е. Особенности гумусного состояния орошаемых южных черноземов. — Почвоведение, 1983, № 1, с. 22—29. — 10. Попова И. М., Виндюк Н. Г. Фракционный состав гумуса и оптическая плотность гуминовых кислот темно-каштановых почв. — Орошаемое земледелие, 1975, вып. 19, с. 12—19. — 11. Черников В. А. Кинетические параметры пиролиза гуминовых кислот, выделенных различными методами. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 3, с. 105—114. — 12. Turner R. C. — Soil Sci., 1962, vol. 93, N 4, p. 535—548.

*Статья поступила 3 июля 1985 г.*

#### SUMMARY

Humic acids (HA) of non-irrigated and irrigated for 17 years dark chestnut soils have been studied by derivatography and spectroscopy in visible and infrared regions. Absorption spectra in HA of these soils in the visible region are similar. The use of more sensitive analyses — infrared spectroscopy and derivatography technique — allowed to discover non-uniform structure and non-uniform characters in HA of the investigated soils. In infrared spectrum of HA of irrigated soil a number of weak absorption bands were found; there are no such bands in the spectrum of HA of non-irrigated soil. According to the results of thermal analysis the aromatic ring of irrigated soil HA has more various qualitative composition and higher thermal stability, continuous irrigation producing only slight effect on the ratio of aliphatic and peripheral HA parts.