



УДК 631.417.2 (235.47)

О.В. Нестерова, В.А. Семаль

### ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРОЗЕМОВ ЮГА СИХОТЭ-АЛИНЯ ПО ДАННЫМ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ (НА ПРИМЕРЕ УССУРИЙСКОГО ЗАПОВЕДНИКА)

*В работе дана характеристика элементного состава гуминовых кислот основных почв Уссурийского заповедника. Представлены атомные отношения, структурные индексы гуминовых кислот, а также данные о типах связей и наборе функциональных групп и их внутривершинном распределении для каждой почвы.*

**Ключевые слова:** почва, гуминовые кислоты, тип связей, структурный индекс, заповедник.

O. V. Nesterova, V. A. Semal

### HUMIC ACIDS CHARACTERISTICS OF BUROZEMS OF THE SIKHOTE-ALIN SOUTH ACCORDING TO THE ELEMENT ANALYSIS AND IK-SPECTROMETRY (ON THE EXAMPLE OF USSURIISK RESERVATION)

*The characteristics of the element structure of humic acids of the basic soils of Ussuriisk reservation are given in the article. Nuclear relations, structural indices of humic acids, and also the data about types of bond and set of functional groups and their intraprofile distribution for each soil are given.*

**Key words:** soil, humic acids, type of bond, structural index, reservation.

Почвы Уссурийского заповедника являются уникальным объектом для исследования всех почвообразовательных процессов, так как формируются на территории, не затронутой деятельностью человека. Почвенный покров заповедника является типичным для территории южного Сихотэ-Алиня и представлен в основном буроземами [10-11].

Наибольший интерес представляет гумусообразовательный процесс, как ведущий при почвообразовании. В последнее время отмечается интенсивный рост числа исследований в области химии гуминовых кислот. Это объясняется их исключительной ролью во многих геохимических, биологических и биохимических процессах. Гуминовые кислоты оказывают значительное влияние на запасы питательных веществ, воды и воздуха в почвах и служат важнейшим показателем развития гумусообразовательных процессов в почвах различного генезиса.

Для характеристики гуминовых кислот почв Уссурийского заповедника были получены препараты гуминовых кислот (гуматы аммония) по стандартной методике [9] из бурозема типичного, бурозема оподзоленного, бурозема оподзоленно-глеетового, бурозема на аллювиальных отложениях, аллювиальной серогумусовой типичной почвы. Препараты очищали от органоминеральных примесей высаливанием и переосаждением. Зольность определяли прокаливанием при 600°C. Элементный состав гуминовых кислот получен на CNH - элементном анализаторе EA 1112 (Италия). ИК-спектры сняты на приборе Spectaim BX, FT - IR system фирмы Perkin Elmer с использованием KBr-техники. Названия почв даны по классификации почв России [4].

Одной из важнейших характеристик гуминовых кислот различного происхождения является их элементный состав. Он изменяется в процессе почвообразования и поэтому может использоваться как один из критериев, связанных с решением вопросов генезиса почв. Элементный состав позволяет получить информацию о принципах строения гумусовых кислот, некоторых их свойствах, а также выявить химические изменения и процессы, происходящие при гумификации. Из данных элементного анализа по весовым процентам видно, что уменьшение содержания элементов происходит в следующем порядке: кислород, углерод, азот и водород. В целом прослеживается незначительное варьирование содержания углерода и водорода и более широкие пределы колебания величин для азота и кислорода (табл. 1).

Средний элементный состав гуминовых кислот, % на сухое беззольное вещество

Почва	Горизонт	C,%	H,%	N,%	O,%
Бурозем типичный	AУ	42,4/28,0	5,9/48,0	7,1/5,0	44,6/28,8
	BM2	41,9/25,0	5,5/40,0	8,2/4,0	48,4/31,0
	BM3	42,2/28,0	5,1/40,2	8,0/4,5	48,7/27,1
Бурозем оподзоленный	AУе	42,1/28,3	5,6/45,2	9,4/5,4	42,9/21,1
	BMC	44,5/26,8	5,7/45,1	7,7/4,5	47,1/23,6
Бурозем оподзоленно-глееватый	AУе	42,0/28,7	5,1/44,5	8,5/4,8	44,4/21,9
	ELM	43,0/34,9	5,9/51,5	10,4/6,1	38,8/32,3
	BMq2	48,0/33,4	4,8/39,7	8,4/5,0	38,8/22,0
Бурозем на аллювиальных отложениях	AУ	42,8/29,0	5,1/41,4	7,2/4,2	44,9/25,4
	B2	41,1/27,3	5,3/42,1	8,3/4,7	46,6/25,8
	Bq2	51,3/21,6	5,4/45,8	7,5/4,6	35,8/27,9
Аллювиальная серогумусовая типичная	AУ	42,7/31,1	5,9/51,1	8,4/5,2	43,0/37,4
	C~4	42,4/28,7	4,9/40,4	4,9/3,0	47,8/27,6
	C~6	43,0/24,7	5,2/39,7	6,5/3,5	45,3/32,0

Примечание. Содержание элементов дано в весовых процентах (слева от черты) и атомных (справа от черты).

Элементный состав существенно изменяется, если его представить в атомных процентах, при этом на первое место выходит водород, а на последнее - азот. Л.А. Александрова [1] утверждает, что минимальное содержание азота связано с разложением корневой системы, а максимальное - с гумификацией наземной массы растений. Содержание кислорода варьирует от 21,1 до 37,4 %, что говорит о значительной замещенности ароматических колец и развитии боковых алифатических цепей.

Использование основных коэффициентов и атомных соотношений, предложенных Д.С. Орловым [7] и Е.М. Заславским [3], дает возможность определить основной тип построения и степень окисления молекул гуминовых кислот.

О преобладающей роли боковых алифатических цепочек в построении молекул гуминовых кислот в исследуемых препаратах говорят значения C:N (табл. 2). Показатель H:C для исследуемых гуминовых кислот, выделенных из бурозема оподзоленно-глееватого, указывает на преимущественно алифатическое строение. В этих гуминовых кислотах процесс обуглероживания выражен значительно слабее, чем в буроземе на аллювиальных отложениях. Д.С. Орлов [7] предлагает соединения с величиной H:C более двух относить к парафинам (в нашем случае это иллювиальный горизонт в буроземе на аллювиальных отложениях). К циклопарафинам относят соединения с отношением H:C от 1,5 до 2 (все остальные почвы), а также ароматические углеводороды с величиной H:C менее 1.

Таблица 2

Основные характеристики гуминовых кислот по данным элементного состава

Почва	Горизонт	C:H	C:N	H:C	O:C	fc	fo	ω
Бурозем типичный	AУ	0,40	6,80	1,86	1,02	1,82	48,33	0,34
	BM2	0,64	6,00	1,54	1,24	1,84	52,88	0,78
	BM3	0,66	6,15	1,43	0,96	1,97	55,44	0,50
Бурозем оподзоленный	AУ	0,68	5,70	1,46	0,74	1,89	48,68	-0,10
	BMC	0,59	6,00	1,68	0,88	1,93	50,97	0,07
Бурозем оподзоленно-глееватый	AУ	0,64	5,91	1,55	0,76	2,01	52,55	-0,02
	ELM	0,60	5,68	1,47	0,92	1,90	44,26	0,37
	BMq2	0,84	4,96	1,18	0,65	2,40	39,89	0,15
Бурозем на аллювиальных отложениях	AУ	0,71	6,92	1,42	0,87	2,06	52,90	0,32
	B2	0,64	5,83	1,54	0,94	1,88	52,87	0,34
	Bq2	0,84	4,70	2,11	1,29	2,40	44,50	0,36
Аллювиальная серогумусовая типичная	AУ	0,61	5,91	1,63	1,20	1,84	49,32	0,76
	C~4	0,48	10,06	1,39	0,96	2,04	56,06	0,51
	C~6	0,62	5,62	1,60	1,29	2,01	52,57	0,98

Максимальные значения C:H бурозема на аллювиальных отложениях указывают на увеличение доли ароматики в построении молекул гуминовых кислот. Отношение O:C колеблется в довольно широких пределах для всех образцов.

Процесс гумификации характеризуется нарастанием степени окисления образующихся продуктов. В исследованных препаратах встречаются среднеокисленные (со степенью окисленности от 44,16 до 49,92) и сильноокисленные (от 50,97 до 52,90) гуминовые кислоты.

Использование структурного индекса  $f_c$  дает возможность определить тип молекулярной структуры гуминовых кислот. В буроземе типичном и оподзоленном Уссурийского заповедника преобладают в основном алифатические структуры с  $f_c$  от 1,74 до 1,97. В буроземе оподзоленно-глееватом, буроземе на аллювиальных отложениях и в аллювиальной серогумусовой типичной почвах преобладают эпициклические структуры от 2,01 до 2,04, что показывает более сложное строение этих гуминовых кислот.

Метод ИК-спектроскопии дает возможность охарактеризовать основные типы связей и выявить основной набор функциональных групп, присутствующих в молекулах гуминовых кислот.

Для всех исследуемых спектров гуминовых кислот характерно интенсивное поглощение в области 3400 и 3200  $\text{см}^{-1}$ , что, по мнению многих исследователей [2; 12; 16], обусловлено присутствием -ОН и -С=N-N групп и межмолекулярными водородными связями.

Поглощение в области 2920-2370  $\text{см}^{-1}$  указывает на участие алифатических -СН группировок [14-15]. Эти полосы наблюдаются в иллювиальном горизонте бурозема типичного (рис.1), во всех горизонтах бурозема оподзоленного (рис. 2), в нижнем горизонте аллювиальной серогумусовой типичной почвы (рис. 5).

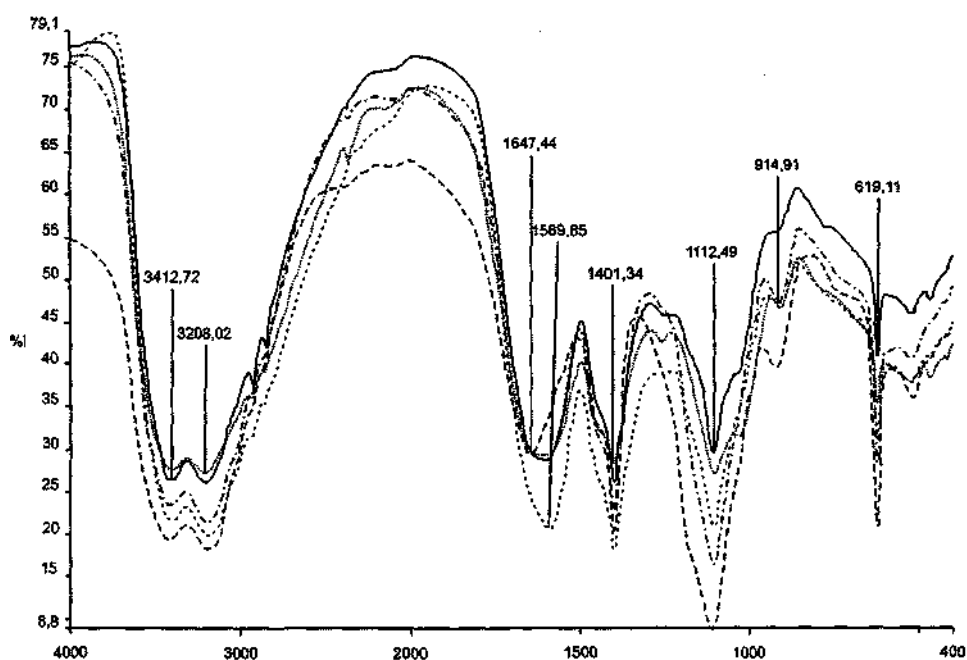


Рис. 1. ИК-спектры бурозема типичного:

.....AY; - · - · - BM1; - - - - BM3; ——— BM2; - - - - BC.



Рис. 1. ИК-спектры бурозема типичного:

.....AY; ——— BM1; . . . . BM3; ——— BM2; ——— BC

Полоса поглощения 1650-1630  $\text{см}^{-1}$  присутствует во всех горизонтах бурозема типичного (рис.1), бурозема оподзоленного (рис.2), бурозема оподзоленно-глееватого (рис. 3), бурозема на аллювиальных отложениях (рис. 4), а также в верхних горизонтах аллювиальной серогумусовой типичной почвы (рис. 5). Поглощение в этой области может быть объяснено присутствием первичных амидов, которое проявляется за счет карбонила амидной группы или группы  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ , что свидетельствует о сохранности в молекулах гуминовых кислот отдельных фрагментов протеинов. Помимо первичных амидов, поглощение в этой области указывает на присутствие хинонных связей, кетонов, карбоксильных и карбонильных групп, С=C ароматического скелета, причем смещение в коротковолновую область предполагает наличие многоядерных структур [2; 5; 8].

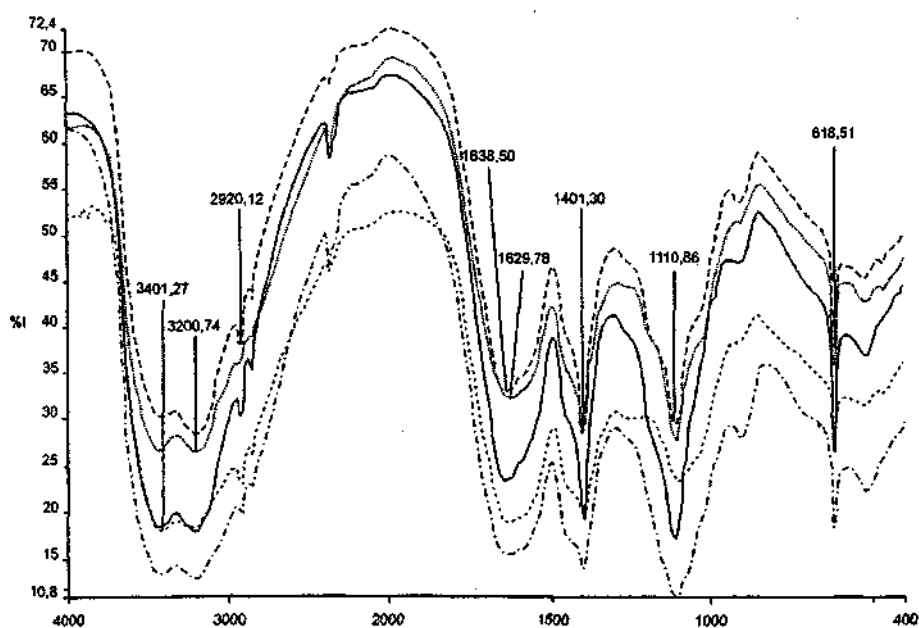


Рис. 2. ИК-спектры бурозема оподзоленного:

..... AYe; - · - · - AYeBM1; - - - - AYeBM2; — BM; - - - - BMC.

Ароматическая природа гуминовых кислот выявляется благодаря максимуму поглощения, вызванному валентными колебаниями сопряженных углеродных связей при  $1600 \text{ см}^{-1}$ . В горизонте AYe бурозема оподзоленно-глееватого (рис.3), в нижней части профиля аллювиальной серогумусовой типичной почвы (рис. 5), в профиле бурозема типичного (рис.1) и гумусовом и подгумусовом горизонтах бурозема на аллювиальных отложениях (рис. 4) присутствует поглощение в области  $1600\text{-}1593 \text{ см}^{-1}$ . Это обусловлено устойчивыми ароматическими C=C связями и деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп.

Во всех исследуемых образцах наблюдается поглощение в области  $1400 \text{ см}^{-1}$  за счет карбоксилатной группировки. Это связано с тем, что препараты предавлены не кислотой, а ее солью. Аналогичные данные получены другими исследователями [8].

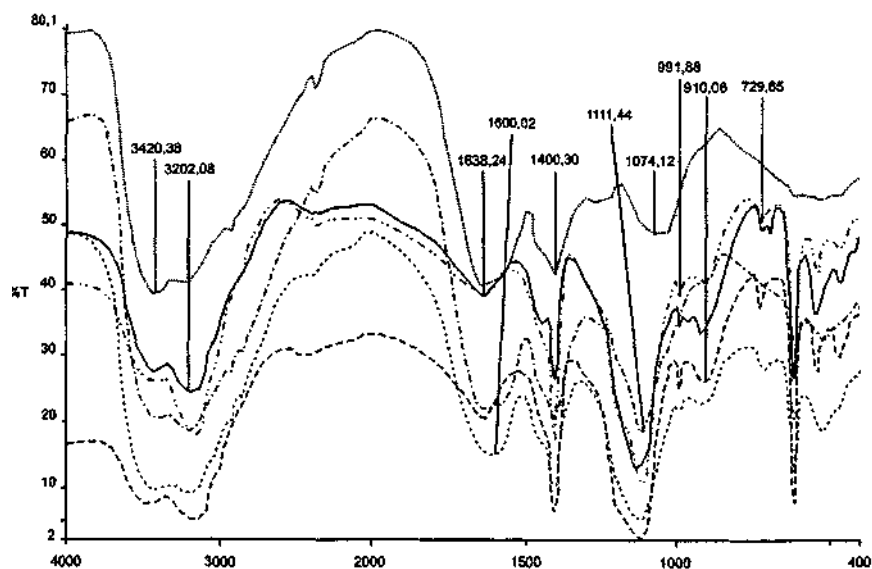


Рис. 3. ИК-спектры бурозема оподзоленно-глееватого:

..... AYe; - · - · - ELM; - - - - ELMg; — BMg1;  
- - - - Bmg2; - · · - BMCg.

Область менее  $1300\text{ см}^{-1}$  особенно насыщена полосами, большая часть которых трудно поддается расшифровке, так как обусловлена колебаниями углеродного скелета всей молекулы.

Четко выявляются полосы деформационных колебаний спиртовых гидроксильных и простых эфиров в области  $1140-1110\text{ см}^{-1}$ , что отмечено для всех образцов и только в гумусовом горизонте бурозема оподзоленно-глееватого (рис. 3) наблюдается поглощение в области  $1074\text{ см}^{-1}$ . Это обусловлено присутствием C-O полисахаридов или Si-O-Si и Si-O-C [6; 13; 15].

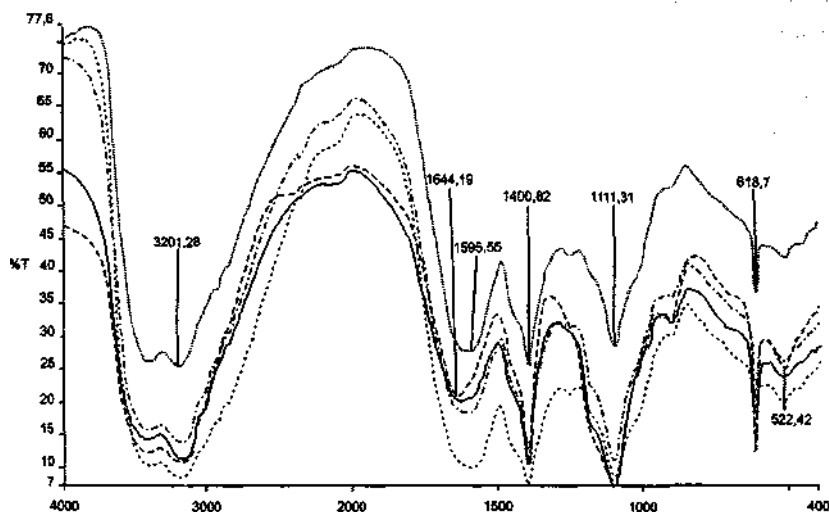


Рис. 4. ИК-спектры бурозема на иллювиальных отложениях:

..... AY; - · - · - AYB1; - - - - AYB2; — Bg2; - - - - BgC.

Незначительное поглощение, наблюдаемое в области  $990-910\text{ см}^{-1}$ , и еще менее интенсивное в области  $730\text{ см}^{-1}$  объясняется присутствием в молекулах гуминовых кислот ароматических группировок, спиртовых и эфирных групп, фосфатных групп и полосы вне плоскостных деформаций CH [5]. Поглощение в области  $990-910\text{ см}^{-1}$  характерно для бурозема оподзоленного (рис. 2), иллювиальной серогумусовой типичной почвы (рис. 5), верхней части профиля бурозема типичного (рис. 1), нижней части профиля бурозема на иллювиальных отложениях (рис. 4), в профиле горной бурой лесной оподзоленно-глееватой почвы (рис. 3).

Внутрипрофильное распределение различных типов связей, а также функциональных групп в гуминовых кислотах, имеет свои особенности для каждой почвы.

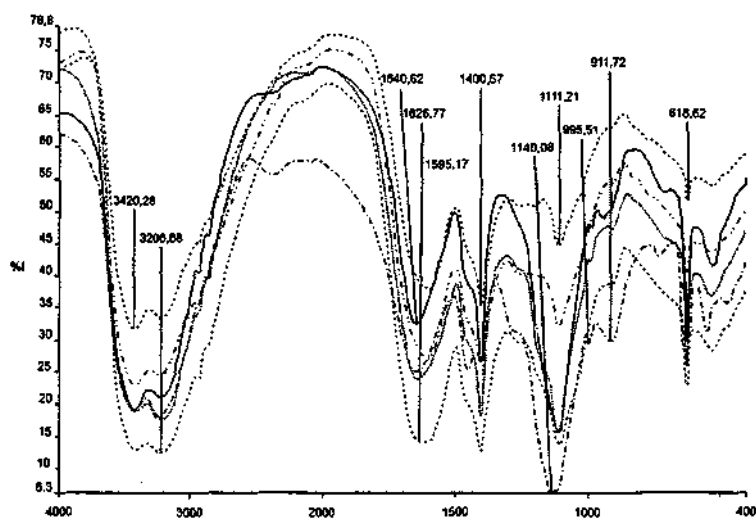


Рис. 5. ИК-спектры иллювиальной серогумусовой типичной почвы:

..... AY; - · - · - C~2; - - - - C~3; — C~4; - - - - C~5; - · - · - C~6.

Для гуминовых кислот бурозема типичного вниз по профилю характерно уменьшение содержания -ОН и -C=O-H групп, спиртовых гидроксильных и простых эфиров. Также уменьшается поглощение в области аро-

матики и увеличивается доля участия спиртовых группировок в построении гуминовых кислот. Остальные функциональные группы распределены по профилю неравномерно.

Для гуминовых кислот бурозема оподзоленного вниз по профилю наблюдается увеличение -ОН и С=О-Н групп, алифатических -СН группировок, ароматических С=С связей и деформационных колебаний, СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>- групп, карбоксилатных групп. Внутрипрофильное содержание остальных группировок не сильно варьирует.

Для гуминовых кислот бурозема оподзоленно-глееватого, отличающегося максимальным набором функциональных групп (что связано со сменой окислительно-восстановительных условий) характерно уменьшение содержания алифатических -СН групп, карбонила амидной группы, спиртов и эфиров и незначительное увеличение гидроксидов и простых эфиров вниз по профилю.

В области поглощения ароматики в гуминовых кислотах, буроземе на аллювиальных отложениях максимальное значение приходится на верхнюю часть профиля. Для всех горизонтов характерно уменьшение -ОН групп и СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп, карбоксилатной группы и увеличение содержания простых эфиров и спиртов вниз по профилю.

Для гуминовых кислот аллювиальной серогумусовой типичной почвы характерно увеличение алифатических -СН групп и уменьшение СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп, спиртовых гидроксидов и простых эфиров. Также уменьшается содержание ароматических групп.

На основании полученных данных элементного анализа можно сделать заключение, что по типу строения углеродного скелета исследуемые гуминовые кислоты относятся к парафинам и циклопарафинам; представляют собой алифатические и эпициклические соединения; по степени окисленности их можно отнести к средне- и сильноокисленным. Все вышеперечисленное объясняется активной минерализацией поступающего в почву органического вещества.

Сравнительная характеристика инфракрасных спектров доказывает, что гуминовые кислоты генетически отдаленных почв имеют единое строение. Различие между гуминовыми кислотами сводится к большему или меньшему количеству ароматических колец в ядре и периферийных алифатических радикалов. Это подтверждает положение о различной степени конденсированности ароматического ядра гуминовых кислот. Внутрипрофильное распределение ароматических и спиртовых группировок в гуминовых кислотах исследованных почвах имеет обратную зависимость.

#### Литература

1. *Александрова, Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / *Л.Н. Александрова*. - Л.: Наука, 1980. - 288 с.
2. *Беллами, Л.* Инфракрасные спектры / *Я Беллами*. - М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1963. - 596 с.
3. *Заславский, ЕМ.* Методические подходы к изучению гуминовых веществ в морских осадках / *ЕМ Заславский* // Методы исследования органического вещества в океане. - М.: Наука, 1980. - С. 176-186.
4. *Классификация и диагностика почв России / Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, ИИ. Лебедева [и др.].* - Смоленск: Ойкумена, 2004. - 342 с.
5. *Комиссаров, ИД.* Спектры поглощения гуминовых кислот / *ИД. Комиссаров, Л.Ф. Логинов, И.Н. Стрельцова* // Науч. тр. Тюменского с.-х. ин-та. - Тюмень, 1971. - Т. XIV. - С. 75-90.
6. *Корсунов, В.М.* Особенности гумуса мерзлотных почв Забайкалья / *В.М. Корсунов, В.М. Чиркова* // Почвоведение. - 2003. - № 3. - С. 301-307.
7. *Орлов, ДС.* Химия почв / *ДС. Орлов*. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 376 с.
8. *Орлов, ДС.* Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот / *ДС. Орлов, ОН. Розанова, С.Г. Матюхина* // Почвоведение. - 1962. - № 1. - С. 17-25.
9. *Практикум по почвоведению / под ред. И. С. Кауричева*. - 3-е изд. - М.: Колос, 1980. - 272 с.
10. *Семаль, В.А.* Почвенный покров Уссурийского заповедника: автореф. дис.... канд. биол. наук / *В.А. Семаль*. - Владивосток, 2005. - 20 с.
11. *Семаль, В.А.* Состав и структура почвенного покрова южной части Сихотэ-Алиня (на примере Уссурийского заповедника) / *В.А. Семаль* // Почвоведение. - 2007. - № 8. - С. 901 - 908.
12. *Filip, Z.* Microbial utilization and transformation of humic acid-like substances extracted from a mixture of municipal refuse and sewage sludge disposed of in a landfill / *Z. Filip, W. Pecher, J. Berthelin* // Environmental Pollution. - 2000. - Vol. 109. - P. 83-89.
13. *Grasset, L.* Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis / *L. Grasset, A. Ambles* // Org. Geochem. - 1998. - Vol. 29. - № 4. - P. 881-891.

14. *Landgraf, M.D.* Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost / *M.D. Landgraf, S.C. da Silva, O. cte O. Rezende // Analytica Chimica Acta.* - 1998. - Vol. 368. - P.155-164.
15. *Shin, H.-S.* Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid / *H.-S. Shin, J.M. Monsalier, G.R. Choppin // Talanta.* -1999. - Vol. 50. - P. 641-647.
16. *Tomikawa, A.* Characteristics of soil humic substances fractionated in relation to particle weight. VI. Particle weight distribution, optical properties, and infrared absorption spectra of fractions of humic acids with different particle weights / *A. Tomikawa, Y. Oba // Soil. Sci. Plant Nutr.* - 1991. - Vol. 37. - № 2. - P. 211-221.

