

УДК 631.445.41:661.185.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СУБСТРАТА НА ПРОЦЕСС ГУМИФИКАЦИИ РАСТЕНИЙ

© 2013 Г.Н. Курочкина

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино

Поступила в редакцию 21.05.2013

Установлена взаимосвязь между природой поверхности почвенных минералов и свойствами гуминовых кислот, выделенных из гумусовых веществ, сформировавшихся в процессе гумификации растительных веществ различного вида (клевер, пшеница) на поверхности кварцевого песка и бентонита, а также бескарбонатного суглинка при определенных термовлажностных условиях. По данным ИК-спектроскопии и элементному составу выявлено, что изученные образцы можно отнести к гуминовым кислотам различной степени созревания.

Ключевые слова: *поверхность, минералы, гумификация, гуминовые кислоты, ИК-спектроскопия, растения*

Процессы трансформации органического вещества (ОВ) является одним из главных звеньев биологического круговорота. Основными процессами трансформации ОВ в почве является разложение, вплоть до полной минерализации и гумификации, процесс образования особого класса органических соединений – гумусовых кислот. Процесс гумификации – один из самых важных процессов трансформации ОВ на планете, занимающего второе место после фотосинтеза. Разложение растительных остатков и формирование гумусовых веществ (ГВ) в почвах тесно связано с минеральными компонентами почв. По мнению Зубковой Т.А. и Карпачевского Л.О [1], синтез высокомолекулярных ОВ происходит на почвенной минеральной матрице, причем минеральная часть почвы выступает как катализатор, способствующий полимеризации органических соединений. В работе Заварзиной А.Г. показано [2], что в дерново-подзолистых почвах и иллювиально-железисто-гумусовых подзолах создаются условия, необходимые для синтеза гуминовых веществ по механизму гетерофазного катализа *in situ*. Роль природы поверхности в формировании минералоорганических соединений, их кластерный характер и функции установлен в ряде наших работ [3-5]. Золотаревой Б.Н. установлено, что подвижность ГВ определяется, главным образом, составом минеральных элементов в илистых фракциях различных типов почв [6]. Определение закономерностей процессов минерализации, гумусообразования и трансформации ГВ при разложении растительных остатков под влиянием различных факторов

представляет возможность регулирования почвенных процессов, определяющих плодородие и устойчивость почв к антропогенным воздействиям [7]. Добровольским В.В [8] установлено, что в процессе почвообразования на поверхности высокодисперсных минеральных частиц почвы формируются полимолекулярные пленки гуминовых кислот (ГК). Исследования поверхностных свойств на примере сформировавшихся природных почвенных минералах или илистых фракциях почв показано, что механизмы устойчивости проявляются в буферных, прочностных, адсорбционных, лиофильно-лиофобных и других свойствах почв [9-14]. Следовательно, изучение влияния природы поверхности почвенных минералов и почв на процессы минерализации и гумификации растительных остатков является актуальной проблемой.

Цель работы: исследование в модельном эксперименте влияния природы минерального субстрата на гумификацию растительных остатков и анализ продуктов гумификации по элементному анализу и ИК-спектроскопическим методом.

Объекты и методы исследования. В данной работе использованы препараты ГК, любезно предоставленные Малыгиной Т.П. и Золотаревой Б.Н. Препараты ГК получены в лабораторных моделях, где в качестве минеральных сред использовался чистый кварцевый песок, отмытый от примесей и пленок железа соляной кислотой и промытый дистиллированной водой, бентонит в смеси с кварцевым песком в соотношении 1: 6 и бескарбонатный суглинок. Состав суглинка: гидрослюда – 32,6%; смектит + хлорит – 1,2%; каолинит – 20,7%; кварц – 38,3%; микроклин – 7,0%; ОВ – 1,81%. Измельченную наземную

Курочкина Галина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: colloid41@rambler.ru

растительную массу (РМ) клевера и озимой пшеницы смешивали с минеральной средой (МС) в соотношении РМ: МС 1:10. Разложение растительных остатков проводили инкубированием при влажности 60% ПВ и температуре 19⁰С в термостатированных условиях с инокуляцией почвенными микроорганизмами, добавляя в среду почвенной болтушки [7]. ГВ, образовавшиеся при разложении РМ, экстрагировали последовательно водными растворами нейтрального пиррофосфата натрия (0,1 М Na₄P₂O₇, рН 7,0) и гидроксида натрия (0,1 М NaOH) (эксперимент с клевером) или однократной обработкой водным раствором щелочного пиррофосфата натрия (0,1М Na₄P₂O₇ + 0,1 М NaOH; рН 10) (эксперимент с озимой пшеницей). ГК выделяли путем подкисления экстрактов ГВ до рН=1-2. Определение С, Н, N выполнено методом автоматического микроанализа на автоматическом HCNS-анализаторе "Vario EL III" ("Elementur", Германия). ИК-спектры препаратов ГК, выделенных после 30, 180, 360 суток инкубирования, снимали на модернизированном (компьютеризированном) спектрофотометре «Spesord M-80». Образцы ОВ сушили при 40⁰С в течение 2-х суток. Затем навеску образца 1 мг растирали со 199 мг KBr в агатовой ступке и формовали таблетку в пресс-форме при давлении 10 атм. и одновременном откачивании воздуха форвакуумным насосом. В качестве образца сравнения использовали ГК промышленную – немецкий препарат фирмы «Aldrich-Chemie D 7924 Stein heim» Hummussaeure Natriumsalt в натриевой форме, выделенный из торфа. Элементный состав ГК (GK₂): вода – 11,96%; COOH – 4,8%; С – 41,9%; Н – 4,1%; О – 50,4%; N – 0,55%; S – 1,84%.

Результаты исследований. Продукты гумификации растительных веществ, полученные на субстратах различной природы, были проанализированы на элементный состав (табл. 1). Во все сроки инкубации отношения Н/С для большинства образцов ГК примерно одинаковое, колеблется в пределах 1,03-1,22 и только для системы клевер-суглинок выявлено повышенное отношение Н/С 1,78-1,85. По данным Д.С. Орлова [15] отношение Н/С в препаратах ГК более 2 указывает на преимущественное содержание в молекуле насыщенных углеводородов – парафинов. Для циклопарафинов эти отношения составляют от 1,5 до 1,8-2,0, а для ароматических углеводородов – менее 1,0. Следовательно, повышенное отношение Н/С для системы клевер-суглинок при длительности компостирования 210 и 360 суток свидетельствует о преобладании в продуктах гумификации алифатических цепочек, то есть ГК данного продукта по составу ближе к циклопарафинам. Для более точного определения типа углеводорода по элементному

составу, найденные при анализе величины Н/С, нами исправлены на содержание кислорода. Полученные значения Н/С_{исп.} показывают число замещенных водородных атомов с учетом кислородных функций. Так, приведенные в таблице значения Н/С_{исп.} указывают на возможность образования в некоторых продуктах гумификации ароматических углеводородов, например, в системах «клевер-песок» и «озимая пшеница-песок». Однако следует отметить преобладание в молекулах ГК алифатических углеводородов, что особенно характерно для системы «клевер-суглинок» и «озимая пшеница-суглинок». Различие продуктов гумификации на изученных субстратах подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями.

На рис. 1 а, б, в, г, д, е, ж приведены ИК-спектры выделенных продуктов гумификации. Как известно, ИК-спектры специфических гумусовых веществ имеют характерный облик и постоянный набор полос поглощения, позволяющий отличить ГК от соединений других классов [15]. Так, исследование ИК-спектра ГК промышленной показало (рис. 1а), что она имеет широкую полосу поглощения в области 3600-2200 см⁻¹. Она состоит из полосы поглощения валентных колебаний свободной гидроксильной группы (3600 см⁻¹) и гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями 3448-3192 см⁻¹. Слабые полосы поглощения в высокочастотной области 2908, 2848, 2628 и 2328 см⁻¹ идентифицируются в области валентных колебаний -С- Н, как полосы метильных и метиленовых группировок. Кроме того, указанные полосы обнаруживаются и в области деформационных колебаний в интервале 1312-1372 см⁻¹ (несколько мелких полос). Полосы поглощения в диапазоне 1200-1216 см⁻¹ обусловлены, по-видимому, гидроксильной группой и группой =С-О-. Четко выделяются полосы деформационных колебаний гидроксильных групп спирта и полосы поглощения полисахаридов при 1056 см⁻¹. Карбоксильная группа COOH проявляется по полосе с максимумом 1744 см⁻¹. Часть карбоксильных групп находится в ионизированной форме, то есть свободная карбоксильная группа преобразуется в карбоксилатную с образованием солей ГК-OONa, которая интенсивно поглощает колебания при 1692, 1590, 1400-1390 см⁻¹. Кроме того, в спектре GK₂ в интервале 1604-1508 см⁻¹ проявляются С=С связи алифатических и ароматических систем, а также азотсодержащие группировки [16]. Однако в спектре GK₂ они совпадают с ароматическими группировками (1604 и 1550 см⁻¹). Слабые ароматические группы проявляются также при 748 и 848 см⁻¹.

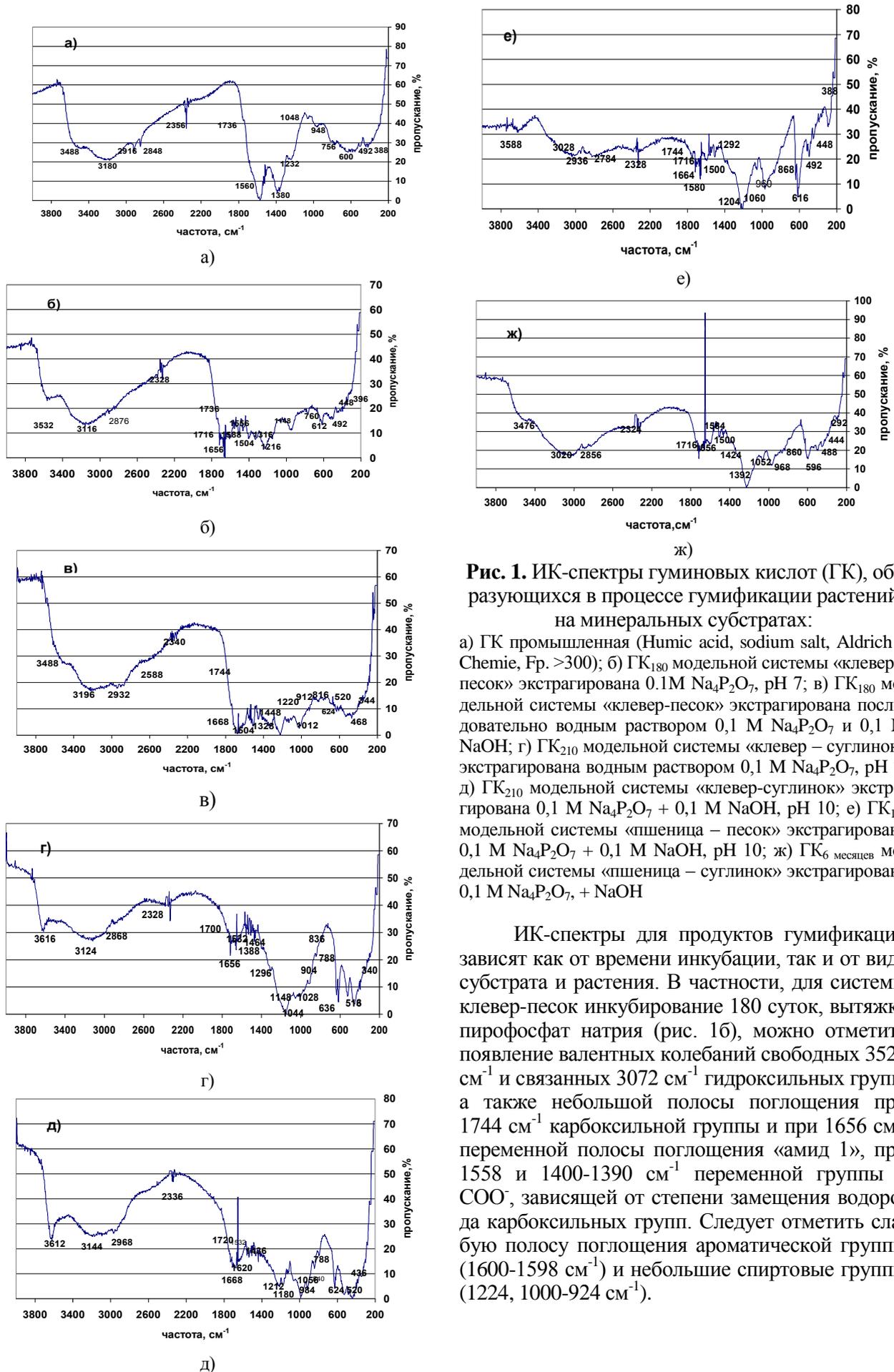


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых кислот (ГК), образующихся в процессе гумификации растений на минеральных субстратах:

а) ГК промышленная (Humic acid, sodium salt, Aldrich – Chemie, Fr. >300); б) ГК₁₈₀ модельной системы «клевер – песок» экстрагирована 0.1M Na₄P₂O₇, pH 7; в) ГК₁₈₀ модельной системы «клевер-песок» экстрагирована последовательно водным раствором 0,1 M Na₄P₂O₇ и 0,1 M NaOH; г) ГК₂₁₀ модельной системы «клевер – суглинок» экстрагирована водным раствором 0,1 M Na₄P₂O₇, pH 7; д) ГК₂₁₀ модельной системы «клевер-суглинок» экстрагирована 0,1 M Na₄P₂O₇ + 0,1 M NaOH, pH 10; е) ГК₁₈₀ модельной системы «пшеница – песок» экстрагирована 0,1 M Na₄P₂O₇ + 0,1 M NaOH, pH 10; ж) ГК₆ месяцев модельной системы «пшеница – суглинок» экстрагирована 0,1 M Na₄P₂O₇, + NaOH

ИК-спектры для продуктов гумификации зависят как от времени инкубации, так и от вида субстрата и растения. В частности, для системы клевер-песок инкубирование 180 суток, вытяжка пирофосфат натрия (рис. 1б), можно отметить появление валентных колебаний свободных 3520 см⁻¹ и связанных 3072 см⁻¹ гидроксильных групп, а также небольшой полосы поглощения при 1744 см⁻¹ карбоксильной группы и при 1656 см⁻¹ переменной полосы поглощения «амид 1», при 1558 и 1400-1390 см⁻¹ переменной группы – COO⁻, зависящей от степени замещения водорода карбоксильных групп. Следует отметить слабую полосу поглощения ароматической группы (1600-1598 см⁻¹) и небольшие спиртовые группы (1224, 1000-924 см⁻¹).

Таблица 1. Элементный состав гуминовых кислот, атомные проценты

Минеральная среда	Время инкубации, сутки	С	Н	N	О	H/C	O/C	C/N	H/C _{исп}
озимая пшеница									
песок	90*	34	40	2	25	1,18	0,73	17	2,14
	360	38	41	3	18	1,08	0,47	13	1,71
суглинок	90	34	40	3	24	1,18	0,7	11	2,10
	360	33	34	3	29	1,03	0,88	10	2,25
клевер									
песок	90**	37	43	3	16	1,16	0,43	12	1,78
	180	36	41	3	20	1,14	0,55	12	1,88
	360	36	40	2	22	1,11	0,61	18	1,93
	90***	39	43	3	15	1,1	0,38	13	1,61
	180	36	44	3	17	1,22	0,47	12	1,85
	360	36	42	2	19	1,17	0,53	18	1,92
песок:	180	27	50	3	21	1,85	0,78	9	2,84
бентонит 6:1	360	27	48	3	23	1,78	0,8	9	2,88

Примечание: * - ГК, экстрагируемые водным раствором щелочного пирофосфата натрия (рН 10); ** - ГК, экстрагируемые водным раствором нейтрального пирофосфата натрия (рН 7); *** - ГК, экстрагируемые водным раствором гидроксида натрия после нейтрального пирофосфата натрия

В системе клевер-песок (инкубирование 180 суток, вытяжка пирофосфат калия+ NaOH, рН=7) ИК-спектр довольно близок к предыдущей системе (рис. 1в). Проявляются валентные колебания свободной и связанной гидроксильных групп, небольшая полоса карбоксильной группы, имеется полоса поглощения ароматического соединения и спиртовых групп. Замена песка на суглинок приводит к значительному изменению ИК-спектра (рис. 1г). Так, в системе «клевер – суглинок» (инкубирование 210 суток, пирофосфат натрия) можно отметить усиление межмолекулярных связей по гидроксильным группам, хотя проявляются и свободные при 3616 см^{-1} и связанные - 3124 см^{-1} гидроксильные группы, а также валентные колебания алкенов и алканов – CH_2 , CH_3 (2868 , 2328 см^{-1}), соответственно. Извлечение ГК в этой системе сочетанием пирофосфата натрия и щелочи мало влияет на ее ИК спектр в высокочастотной области по сравнению с предыдущим образцом, однако основные различия появляются в средней и низкочастотной области (рис. 1д). Например, исчезает полоса поглощения 1700 см^{-1} и усиливаются межмолекулярные связи в низкочастотной области.

С заменой клевера на озимую пшеницу (песок, инкубирование 180 суток, пирофосфат натрия + щелочь) группы ГК менее выражены, чем с клевером (рис. 1е). Так, усиливаются межмолекулярные взаимодействия по гидроксильным группам и ослабевают интенсивности амидной (амид 1 и амид 2 1550 - 1664 см^{-1}) и карбоксильной групп (1744 , 1204 см^{-1}). На суглинке

с озимой пшеницей (инкубирование 6 месяцев, пирофосфат натрия – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaOH-вытяжка) еще больше усиливается межмолекулярное взаимодействие в средней- и низкочастотной областях (рис. 1ж). Полученные данные свидетельствуют о влиянии суглинка не только на гумификацию растительной массы, но и на процесс полимеризации гуминовой кислоты.

Выводы: изученные продукты гумификации растительных остатков в присутствии различных минеральных субстратов можно отнести к ГК различной степени созревания. Они различаются способностью к межмолекулярным взаимодействиям по водородным и амидным связям, степенью ионизации или замещения водорода карбоксильных групп, а также составом и соотношением алифатических и ароматических группировок. Большей способностью к гумификации и образованию свободной ГК обладает клевер, инкубированный на песке. Установлено, что характеристические функциональные группы ГК при разложении растительных остатков в системах с гетерогенной адсорбционной поверхностью минерального субстрата (на суглинке) проявляются в меньшей степени, по-видимому, из-за сопутствующего гумификации процесса сополимеризации выделяющихся мономерных продуктов.

За предоставленные образцы продуктов гумификации и за участие в обсуждении результатов работы выражаем благодарность Б.Н. Золотаревой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Зубкова, Т.А.* Матричная организация почв / *Т.А. Зубкова, Л.О. Карпачевский*. – М.: Русаки, 2001. 207 с.
2. *Заварзина, А.Г.* Образование почвенных гуминовых веществ путем окислительной полимеризации на поверхностях минералов / *А.Г. Заварзина, Т.А. Семенова, А.М. Кузнецова, Е.Ю. Погожев* // Труды IV Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере». – СПб., 2007. С. 139-145.
3. *Курочкина, Г.Н.* Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава / *Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский* // Журнал физической химии. 2002. Вып. 76, № 6. С. 1113-1118.
4. *Курочкина, Г.Н.* Кинетика и термодинамика адсорбции по-лиэлектролитов на синтетических алюмосиликатных гелях / *Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский* // Почвоведение. 2003. № 2. С. 164-172.
5. *Курочкина, Г.Н.* Формирование минералорганической матрицы при адсорбции полиэлектролитов на почвенных минералах и почвах / *Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский* // Почвоведение. 2012. № 11. С. 1199-1210.
6. *Золотарева, Б.Н.* Гидрофильные коллоиды и почвообразование. Монография. – М.: Наука, 1982. 289 с.
7. *Демкина, Т.С.* Активность микробоценоза и трансформация растительных остатков в модельных условиях / *Т.С. Демкина, А. Горник, Т.П. Малыгина, Л.М. Мироненко* // Динамика продукции биомассы растений и гумуса почв. – М.: Наука, 1992. 169 с.
8. *Добровольский, В.В.* Роль гуминовых кислот в формировании миграционных массопотоков тяжелых металлов // Почвоведение. 2004. № 1. С. 32-39.
9. *Милановский, У.Ю.* Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы / *У.Ю. Милановский, Е.В. Шейн, А.А. Степанов* // Почвоведение. 1993. № 6. С. 122-126.
10. *Перминова, И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф...дисс. д-ра хим. наук. – М., 2000. 50 с.
11. *Murphy, E.M.M.* The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding / *E.M.M. Murphy, J.M. Zachara, S.C. Smith, J.L. Phillips* // *Sci.Total Environ.* 1992. 117/118. P. 413-423.
12. *Murphy, E.M.M.* Inter action of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances / *E.M.M. Murphy, J.M. Zachara, S.C. Smith et al.* // *Environ. Sci. and Technol.* 1994. V. 28. P. 1291-1299.
13. *Theng, B.K.G.* The adsorption of ¹⁴C-labelled humic acid by montmorillonite / *B.K.G. Theng, H.W. Sharpenseel* // *Proc. Int. Clay Conf.* 1975. P. 643-653.
14. *Varadachari, C.* The influence of crystal edges on clay-humus complexation / *C. Varadachari, A.H. Mondal, K. Ghosh* // *Soil Science.* 1995. V. 159, No. 3. P. 185-190.
15. Орлов, Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. Монография. – М.: Наука, 1993. С. 16-26.
16. *Луттл, Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. 514 с.

RESEARCH THE INFLUENCE OF MINERAL SUBSTRATUM ON PROCESS OF PLANTS HUMIFICATION

© 2013 G.N. Kurochkina

Institute of Physical-chemical and Biological Problems of Soil Science RAS, Pushchino

The interrelation between the nature of soil minerals surface and properties of humic acids, emitted from humic substances, created in the process of humification of vegetable substances of a various type (clover, wheat) on surface of quartz sand and bentonite, and also noncarbonated loam under certain thermomoist conditions is established. According to IR-spectroscopy and to element structure it is revealed that the studied samples can be carried to humic acids of various extent of ripening.

Key words: *surface, minerals, humification, humic acids, IR-spectroscopy, plants*