

Р. М. МОРОЗОВА

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ФУЛЬВОКИСЛОТ ПОЧВ КАРЕЛИИ

Вопросу о строении и свойствах гумусовых веществ посвящена большая литература, так как они с давних пор привлекали внимание исследователей. Еще Я. Берцелиус и Г. Мульдер указывали на специфичность гуминовых кислот и фульвокислот. Ряд исследователей пытались дать формулы гуминовой, ульминовой кислот и фульвокислот (Детмер, Свен, Оден, Фукс, Шмук и др.).

В настоящее время считается установленным, что большая часть почвенного гумуса состоит из веществ специфической природы. Однако в отличие от ранее существовавших взглядов, считают, что почвенные гуминовые кислоты не являются химически индивидуальными соединениями, обладающими постоянными признаками и определенным химическим составом.

По современным представлениям (4, 15, 16, 5) гуминовые кислоты являются высокомолекулярными соединениями, построенными по типу гетерополиконденсатов. Они имеют ароматическое ядро, циклические и боковые азотсодержащие группировки. Для гуминовых кислот характерно наличие следующих функциональных групп: карбоксильных, метоксильных и фенольных гидроксильных.

Гумусовые кислоты, как и всякие высокомолекулярные соединения, различны по величине и строению молекул. На неоднородность гуминовых кислот указывают Тищенко и Рыдалевская (11), Шпрингер (18), Тюрин (14), Александрова (1), Кононова (7) и др. Отличаясь деталями строения ядра — степенью конденсации и характером периферических группировок — гумусовые вещества имеют общий тип структуры.

Для характеристики природы и свойств гуминовых кислот и фульвокислот нами были определены элементарный состав, оптическая плотность и порог коагуляции различных фракций гумусовых кислот и фульвокислот, выделенных из основных наиболее распространенных почв Карелии.

ПОДГОТОВКА ПРЕПАРАТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ФУЛЬВОКИСЛОТ

Из восьми образцов различных почв были выделены гуминовые кислоты I и III фракции и фульвокислоты. I фракция гуминовых кислот извлекалась из почвы 0,1N NaOH. III фракция гуминовых кислот переходила в раствор при переменной обработке почвы серной кислотой и щелочью.

Растворы гумусовых веществ тщательно фильтровали. В фильтрате осаждали гуминовые кислоты путем подкисления раствора серной кислотой.

Гель гуминовых кислот растворяли в 0, 02 NaOH и вторично осаждали, затем гель диализировали в целлофановых мешочках до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} и высушивали. Полученные препараты гуминовых кислот содержали от 2 до 5% золы.

Кислый раствор, после осаждения гуминовых кислот, пропускали через активированный уголь, на котором задерживались фульвокислоты. Фульвокислоты с активированного угля снимали 0,02N NaOH и диализировали в целлофановых мешочках. Отдиализированный раствор сгущали на водяной бане и затем высушивали на воздухе.

Определение углерода и водорода было проведено методом сухого сжигания в печи Густавсона. Для поглощения окислов азота, получавшихся при сгорании органического вещества, вводилась восстановленная спираль из меди. Навеска при сжигании бралась 0,1—0,05 г. Водород в виде H_2O поглощался хлоркальциевой трубкой, CO_2 — кали-аппаратом. Азот определялся по методу Кьельдаля. В отдельной пробе определялась зольность. Содержание кислорода высчитывалось по разности.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ

Гумусовые кислоты, как и всякие высокомолекулярные соединения, варьируют по величине и строению молекул. Выделенные из различных почв, они отличаются и по элементарному составу. Так, гуминовые кислоты черноземов содержат больше углерода и менее окислены по сравнению с такими же кислотами подзолистых почв.

В табл. 1 приведены средние данные (из 3—5 определений) элементарного состава гуминовых кислот и фульвокислот. Как видно из таблицы, гуминовые кислоты, выделенные из различных почв даже одной почвенной зоны, несколько различаются по элементарному составу. Содержание углерода в этих кислотах (первая фракция) колеблется около 54—55%. Наименьшее количество углерода (53%) содержат гуминовые кислоты из гумусово-иллювиальных горизонтов, так как из верхних горизонтов вымываются кислоты наиболее простого строения, обладающие высокой подвижностью.

Более сложно устроены и содержат повышенное количество углерода (56%) гуминовые кислоты из дерново-подзолистых почв, где создаются более благоприятные условия для конденсации и уплотнения молекулы гуминовой кислоты (меньшая влажность, реакция среды близкая к нейтральной, pH водное 6,3 и большее содержание кальция в поглощающем комплексе).

В гуминовых кислотах окультуренных почв содержится повышенное количество углерода по сравнению с такими же кислотами из целинных почв, находящихся в одинаковых природных условиях (табл. 1).

Для I фракции гуминовых кислот, выделенных из подзолистых почв, характерно постоянное содержание в них водорода, колеблющееся около 5%, что отличает их от гуминовых кислот других почвенных зон. Следовательно, гуминовые кислоты подзолов по сравнению с такими же кислотами черноземных почв характеризуются значительно большей обводненностью. Содержание азота в гуминовых кислотах очень непостоянно и зависит от природных условий гумусообразования (характера растительного опада, интенсивности микробиологической деятельности и т. д.).

щелочью непосредственно из почвы (I фракция), устроены сложнее и содержат большее количество углерода.

Гуминовые кислоты III фракции по своим свойствам являются как бы переходной ступенью от гуминовых кислот I фракции к фульвокислотам.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ ФУЛЬВОКИСЛОТ

Данные элементарного состава фульвокислот приведены в табл. 3. Фульвокислоты, выделенные из различных почв Карелии, отличаются по элементарному составу. Содержание углерода в фульвокислотах колеблется от 48 до 42%. Наибольшее количество углерода (48%) содержат фульвокислоты, выделенные из лесной подстилки, т. к. фульвокислоты более простого строения, вынесены в нижележащие горизонты (табл. 3). Они отличаются и меньшим содержанием водорода.

Таблица 2

Элементарный состав гуминовых кислот III фракции
(% к беззольному абсолютно сухому веществу)

Название почвы	Горизонт и гл. (см)	C	H	O	N
Подзол железисто-гумусовый . .	Ао				
	0-7	54,30	5,07	37,70	2,93
	В ₁				
Подзол торфянистый гумусово-ил- лювиальный	12-17	53,15	5,54	36,90	4,41
	ВН				
Дерново-подзолисто-глеевая . . .	12-18	53,17	6,04	37,43	3,36
	А ₁				
Дерново-подзолисто-глеевая окультуренная	0-12	53,64	6,22	35,10	5,04
	Ап				
Дерново-подзолисто-глееватая окультуренная	0-20	53,00	5,74	37,27	3,99
	ВН				
Дерново-подзолистая окультурен- ная	12-18	53,77	6,99	36,10	3,14

Таблица 3

Элементарный состав фульвокислот
(% к абсолютно сухому беззольному веществу)

Название почвы	Горизонт и гл. (см)	C	H	O	N
Подзол железисто-гумусовый	Ао				
	0-7	48,10	4,84	46,73	0,43
	ВН				
Подзол торфянистый гумусово- иллювиальный	12-17	44,78	5,41	48,54	1,27
	ВН				
Дерново-подзолисто-глеевая . . .	12-18	48,74	4,99	43,96	2,31
	А ₁				
Дерново-подзолисто-глеевая . . .	0-12	45,74	6,04	46,63	1,59
	Ап				
Дерново-подзолисто-глееватая окультуренная	0-20	42,64	6,22	49,92	1,22
	Ап				
Дерново-подзолистая окультуренная	0-12	47,36	5,63	42,29	4,72
	ВН				
Фульвокислоты, диффундирующие через целлофан	12-18	41,53	4,43	53,47	0,57

Особенностью фульвокислот подзолистых почв является значительно меньшее содержание в них азота (от 0,43 до 2,5%), чем в фульвокислотах, выделенных из почв черноземного типа. Фульвокислоты, выделенные Александровой из чернозема, содержат 5—7% азота, а из подзола — 0,5—3%.

Фульвокислоты подзолистых почв беднее азотом, чем гуминовые кислоты, в то время, как для почв черноземного типа приводятся данные обратного порядка. Фульвокислоты, выделенные даже из одной почвы, не однородные по величине молекулы. Мы получили две фракции фульвокислот — диффундирующую через целлофан и недиффундирующую. Они ясно различаются по элементарному составу. Фульвокислоты, диффундирующие через целлофан, содержат только 41,5% углерода, в то время как недиффундирующие содержат 48,7%.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что фульвокислоты не однородны по величине молекулы, но они обладают одним типом строения. Фульвокислоты целым рядом переходов связаны с гуминовыми кислотами.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ФУЛЬВОКИСЛОТ

В настоящее время для изучения природы гумусовых веществ, кроме химических, применяют и физико-химические методы исследования. Работами Кононовой и Бельчиковой установлено, что оптическая плотность гуминовых кислот, выделенных из различных почв, изменяется закономерно. Наибольшей плотностью обладают гуминовые кислоты, выделенные из черноземов. В подзолистых почвах гуминовые кислоты имеют невысокую оптическую плотность. Это связано с более простым строением молекулы гуминовых кислот подзолов.

Определение оптических свойств гуминовых кислот и фульвокислот было проведено по методике, предложенной Кононовой и Бельчиковой, на фотометре Пульфриха с семью светофильтрами при длинах волн 726, 665, 619, 574, 541, 496 и 465 м μ . Оптические свойства гуминовых кислот и фульвокислот определялись в тех же образцах, в которых был опре-

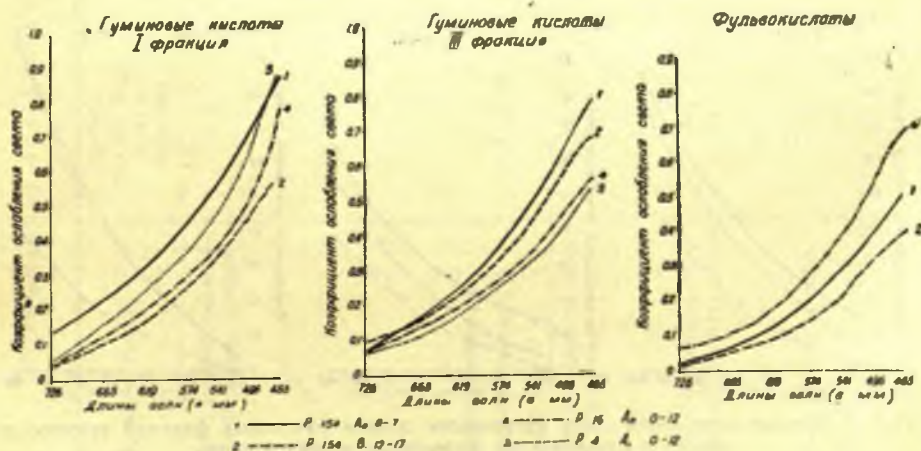


Рис. 1. Кривые ослабления света натриевыми солями гуминовых кислот и фульвокислот, выделенных из различных почв.

делен элементарный состав. Результаты определения оптической плотности гуминовых кислот и фульвокислот приводятся в табл. 4 и на рис. 1. Оптические свойства гуминовых кислот, выделенных из различных почв, не одинаковы. Наиболее четкие различия видны в области длинных волн. В синей части спектра эти различия сглаживаются.

Наименьшей оптической плотностью обладают гуминовые кислоты, выделенные из гумусово-иллювиального горизонта, которые содержат и наименьшее количество углерода (53%). Повышенной оптической плотностью обладают гуминовые кислоты из лесной подстилки.

Оптическая плотность гуминовых кислот, выделенных из дерново-подзолистого-глеевых почв как целинных, так и окультуренных имеет один и тот же характер, причем гуминовые кислоты ясно различаются по элементарному составу. Содержание углерода в гуминовой кислоте из окультуренной почвы 57%, а в целинной — 54. Из этого можно заключить, что определенное количество углерода не всегда соответствует одной и той же оптической плотности. По-видимому, здесь играют большую роль группировки, в которых находится углерод.

Как уже указывалось, гуминовые кислоты, выделенные из одной почвы, не однородны по строению и составу. Поэтому было проведено определение оптической плотности в различных фракциях гуминовых кислот.

Оптическая плотность гуминовых кислот III фракции (прочно связанных с минеральной частью почвы) значительно ниже по сравнению с оптической плотностью гуминовых кислот I фракции. Это характерно для всех почв. На эту закономерность указывала и Бельчикова (3).

По оптической плотности гуминовые кислоты III фракции различных почв довольно близки между собой. Это говорит о том, что с минеральной частью почвы закрепляются гуминовые кислоты довольно определенного состава.

Фульвокислоты по оптическим свойствам сильно отличаются от гуминовых кислот. В целом можно сказать, что оптическая плотность фульвокислот значительно ниже оптической плотности гуминовых (табл. 4, рис. 2).

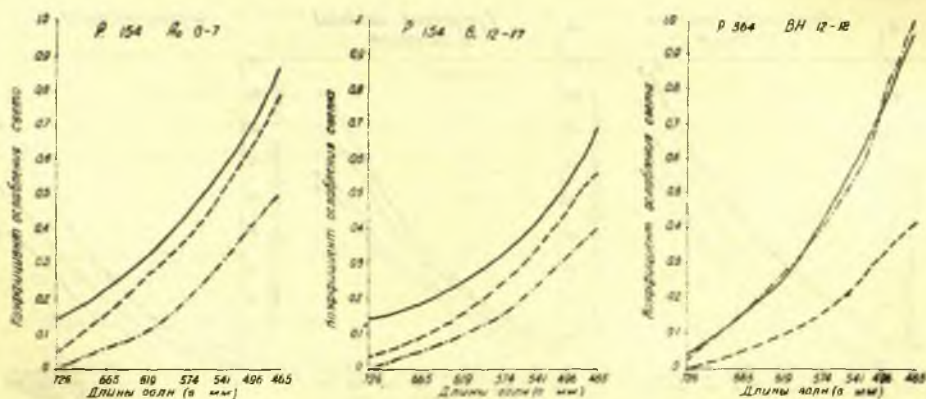


Рис. 2. Кривые ослабления света натриевыми солями различных фракций гуминовых кислот и фульвокислот, выделенных из одной почвы

— гуминовые кислоты (I фракция);
 ---- гуминовые кислоты (III фракция);
 фульвокислоты.

Таблица 4

Коэффициент ослабления света Е в различных частях спектра растворами гуматов и фульватов натрия

Почва и угодие	Глубина взятия обр. (см) и горизонт	Препарат	Длины волн (м/μ)						
			726	665	619	574	541	496	465
Подзол гумусово-железистый, лес березово-еловый	Ао 0-7	Гуминовые кислоты:							
		I фракция	0,14	0,23	0,32	0,49	0,51	0,69	0,89
		III фракция	0,04	0,16	0,27	0,39	0,50	0,70	0,79
	В ₁ 12-17	фульвокислоты	—	0,07	0,10	0,215	0,29	0,41	0,50
		Гуминовые кислоты:							
		I фракция	0,14	0,17	0,25	0,32	0,40	0,63	0,69
		III фракция	0,04	0,08	0,15	0,24	0,31	0,47	0,54
		фульвокислоты	—	0,06	0,08	0,13	0,26	0,34	0,40
Подзол торфянистый гумусово-иллювиальный сосновый лес V б.	ВН 12-18	Гуминовые кислоты:							
		I фракция	0,03	0,15	0,25	0,41	0,52	0,77	0,98
		III фракция	—	0,05	0,07	0,16	0,21	0,35	0,40
	А ₁ 0-12	фульвокислоты	—	0,15	0,26	0,40	0,54	0,86	1,02
		Гуминовые кислоты:							
		I фракция	0,06	0,16	0,25	0,34	0,46	0,71	0,90
Дерново-подзолисто-глеевая, дуг шучковский	Ап 0-12	III фракция	0,04	0,10	0,17	0,27	0,32	0,40	0,55
		фульвокислоты	не определялись						
		Гуминовые кислоты:							
	Ап 0-12	I фракция	0,10	0,17	0,24	0,35	0,57	0,75	0,93
		III фракция	—	0,24	0,35	0,43	0,56	0,73	0,83
		фульвокислоты	—	0,07	0,12	0,22	0,32	0,43	0,47
Дерново-подзолистая окультуренная, травы	Ап 0-12	Гуминовые кислоты:							
		I фракция	0,04	0,14	0,21	0,28	0,37	0,56	0,81
		III фракция	0,06	0,15	0,18	0,26	0,34	0,48	0,56
		фульвокислоты	—	0,11	0,18	0,30	0,39	0,57	0,70

В наших исследованиях это положение подтвердилось для большинства почв, хотя имелись некоторые отклонения. Оптическая плотность фульвокислот была всегда ниже оптической плотности гуминовых кислот I фракции, однако в некоторых образцах она превышала оптическую плотность гуминовых кислот III фракции. Особенно высокая оптическая плотность была обнаружена в фульвокислотах гумусово-иллювиального горизонта торфянистого подзола, причем она равнялась оптической плотности I фракции гуминовых кислот. Это еще раз свидетельствует о разнообразии строения гумусовых кислот и существовании переходных форм между гуминовыми кислотами и фульвокислотами.

ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Определение элементарного состава и оптической плотности показывает, что гуминовые кислоты и фульвокислоты подзолистых почв имеют несложную молекулу и поэтому обладают высокой степенью дисперсности. Благодаря этому они более легко растворимы и устойчивы к действию электролитов. Это положение подтверждается определением порога коагуляции, которое проводилось в тех же образцах по методике Кононовой и Бельчиковой (6).

Резкого расхождения в пороге коагуляции для гуминовых кислот, выделенных из различных почв, не было. Можно только отметить, что начало коагуляции наступало сразу при внесении 15—20 мл электролита (CaCl_2). Полной коагуляции не наблюдалось, раствор над осадком оставался слегка желтоватым.

Гуминовые кислоты I фракции оказались менее устойчивыми к действию электролитов, на что указывала и Бельчикова (3). Это подтверждает, что гуминовые кислоты III фракции обладают большей дисперсностью по сравнению с I фракцией.

Наиболее дисперсными оказались фульвокислоты, которые даже после прибавления больших доз электролита полностью не осаждались, и раствор над осадком имел желтую окраску.

ВЫВОДЫ

1. Гуминовые кислоты целинных почв Карелии имеют несложную молекулу, содержание углерода в них колеблется около 54—55%. Для них характерно также повышенное содержание водорода, что отличает их от гуминовых кислот других почвенных зон.

2. Прочно с минеральной частью почвы закрепляются гуминовые кислоты довольно определенного элементарного состава с содержанием углерода в них около 53%. Они обладают также повышенной степенью дисперсности и низкой оптической плотностью.

3. Особенностью состава фульвокислот почв Карелии является очень незначительное содержание в них азота (от 0,5 до 2,5%).

4. При окультуривании почв происходит конденсация и уплотнение молекул гуминовых кислот. Они становятся менее дисперсными, а следовательно, и менее подвижными, поэтому накапливаются в почве, улучшая ее химические и физические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Гумус как система полимерных соединений. Тр. юбил. сессии, посвящ. 100-летию со дня рожд. В. В. Докучаева. Изд. АН СССР, 1949.
2. Алешин С. Н., Жупахина Е. С. Применение метода спектрофотометрирования к изучению органического вещества почв. Почвоведение, № 3, 1950.
3. Бельчикова Н. П. Некоторые закономерности содержания, состава гумуса и свойств гуминовых кислот в главнейших группах почв СССР. Тр. почв. ин-та, т. 38, 1951.
4. Гиммерлинг В. В. Опыт характеристики гуминовых веществ на основании их коллоидно-химических свойств. Уч. зап. МГУ, вып. 141, Почвоведение, 1952.
5. Драгунов С. С. Характеристика гуминовых кислот различного происхождения. Тр. юбил. сессии, посв. 100-летию со дня рожд. В. В. Докучаева. Изд. АН СССР, 1949.
6. Кононова М. М., Бельчикова Н. П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектрофотометрии. Докл. АН СССР, № 1, 1950.
7. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи ее изучения. Изд. АН СССР, 1951.
8. Наткина А. И. Исследование состава и свойств гуминовых кислот из чернозема и подзолистой почвы. Тр. почв. ин-та, т. 23, 1940.
9. Пономарева В. В. О методах выделения и химической природе фульвокислот. Почвоведение, № 12, 1947.
10. Пономарева В. В. К характеристике гумусового состояния пахотных почв Карельского перешейка. Почвоведение, № 9, 1954.
11. Тищенко В., Рыдалевская М. Опыт химического исследования гуминовых кислот различных почвенных типов. Докл. АН СССР, т. IV (XIII), № 3 (107), 1936.
12. Тюрин И. В. Органическое вещество почв. Сельхозгиз, 1937.
13. Тюрин И. В. К вопросу о химической природе фульвокислот почвенного гумуса. Тр. почв. ин-та, т. 23, 1940.
14. Тюрин И. В. Географические закономерности гумусообразования. Тр. юбил. сессии, посвящ. 100-летию со дня рожд. В. В. Докучаева, 1949.
15. Шмук А. А. К химии органического вещества почвы. Тр. Кубанского с.-х. ин-та, т. I, вып. 2, 1924.
16. Шмук А. А. К вопросу о химической природе органического вещества почвы. Бюллетень почвовед, № 5—7, 1930.
17. Flaic W., Scheffer F., Klamroth B. Zur Charaktisierung der Huminsäuren des Bodens. Z. Pflanzenernähr., 71, № I, 1955.
18. Springer U. Der heutige stand der Humusuntersuchungsmethoden. Bodenkunde und Pflanzenernährung, Bd. 6 (51), H. 5—6, 1938.