

УДК 631.421.2

## ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМУСА ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ

**О.В. Миронова, аспирант 2 курса  
ФГБОУ ВПО «ВГАУ им. Императора Петра I»  
Тел. +7(950)768-10-34  
olga\_mironova\_1988@mail.ru**

**К.Е. Стекольников, доктор с.-х. наук, доцент  
ФГБОУ ВПО «ВГАУ им. императора Петра I»  
Тел. +7(951) 856-58-05**

***Ключевые слова:** Гумусовые кислоты, фульвокислоты, УФ, ИК-спектроскопия*

*Методами УФ, ИК-спектроскопии исследовано строение гумусовых и фульвокислот чернозема выщелоченного. Показано четкое разделение гуминовых кислот вариантов опыта по величине оптической плотности на три группы. Установлено, что по величине коэффициента цветности фульвокислоты сильно ароматизированы.*

**Введение.** Важнейшим неблагоприятным фактором изменения черноземов является утрата запасов органического вещества, в частности гумуса. Опасность потери черноземами гумуса отмечалась еще В.В. Докучаевым и П.А. Костычевым. Ныне это стало острой проблемой. В последние годы уменьшилось как суммарное содержание гумуса в черноземах, так и мощность гумусовых горизонтов. Это связано с усиленной минерализацией гумуса и резким снижением поступления органических веществ в пахотные неудобряемые почвы, а такие почти повсеместным развитием водной и ветровой эрозии.

Установление химического состава и строения гумусовых кислот является одной из фундаментальных задач в почвоведении. Сведения об этих показателях позволяют прогнозировать физические и физико-химические свойства почв – емкость поглощения, буферность, водоудерживающую способность и т.д. В ряду методов исследования гумусовых кислот достаточно информативными являются оптические, основанные на данных светопоглощения в широком интервале длин волн. Имеющиеся

литературные данные показывают, что если методом инфракрасной (ИК) спектроскопии выявляются четкие полосы поглощения, позволяющие определить состав, строение гумусовых кислот и их различия для разных типов почв, то в ультрафиолетовой (УФ) области спектра наблюдаются лишь монотонно убывающие зависимости оптической плотности растворов с увеличением длины волны [1]. Трудность расшифровки таких спектров связана со сложным строением молекул гумусовых кислот, содержащих различные хромофорные и ауксохромные группировки. Их многообразие вызывает сдвиг максимумов поглощения в батохромную область и их перекрытие [2] в результате чего формируется вид кривой светопоглощения.

**Целью работы:** является выявление особенностей строения гумусовых веществ почв, извлекаемых методом последовательной экстракции при различных значениях рН.

Решались следующие задачи:

- изучить особенности строения молекул разных форм гумуса;
- выделить разные формы гумуса;
- выявить влияние применения удобрений и мелиоранта на оптические свойства различных форм гумуса.

Для ГВ характерна высокая интенсивность светопоглощения в ультрафиолетовой области, что дает возможность использовать метод УФ-спектроскопии при изучении их строения [3]. С помощью этого метода можно проводить качественный и количественный анализ.

Наиболее широкое применение получили показатели оптической плотности (D) растворов ГВ в видимой области спектра (350-800 нм) [4]. Изучению же спектральных свойств ГВ в ближней УФ-области (195-350 нм) уделяется значительно меньшее внимание, несмотря на то, что эта область спектра является наиболее информативной при изучении структуры органических молекул [5].

**Материалы и методы исследований.** Исследовались гумусовые вещества, выделенные из чернозема выщелоченного стационара кафедры агрохимии, заложенного в 1987 г на опытной станции ВГАУ. Почвенный покров стационара представлен

черноземом выщелоченным среднемоощным среднегумусным тяжелосуглинистым со следующими физико-химическими характеристиками пахотного слоя (в скобках даны средние значения): содержание гумуса 4,20%, рН водной вытяжки 5,58-6,15 (5,90), рН солевой вытяжки 5,14-5,48 (5,32), сумма обменных оснований 26,3-30,3 (28,03) мг.-экв/100 г почвы, гидролитическая кислотность 5,20-7,03 (6,01) мг.-экв/100 г почвы, степень насыщенности основаниями 81-85 (82)%.

В опыте использован следующий севооборот: пар черный, озимая пшеница, сахарная свекла, вико-овсяная смесь, озимая рожь (с 2006 г. озимая пшеница), ячмень.

Все культуры севооборота выращивались с учетом агротехнических требований их возделывания в условиях Воронежской области. Минеральные удобрения вносились ежегодно. Применялась аммиачная селитра, двойной суперфосфат, хлористый калий. Навоз вносился один раз за ротацию севооборота под сахарную свеклу в дозе 40 т/га.

Дефекат в дозе 28 т/га был внесен в черном пару под озимую пшеницу в 1987 и повторно в дозе 20 т/га в 1999 году (начало третьей ротации севооборота) на 13 и 15 вариантах. В 2005 году (начало четвертой ротации севооборота) внесено по 22 т/га дефеката на 13 и 15 вариантах.

Для проведения исследований нами были выбраны следующие варианты опыта: 1 – контроль абсолютный, 2 – контроль фон (40 т/га навоза), 3 – фон +  $N_{60}P_{60}K_{60}$ , 5 – фон +  $N_{120}P_{120}K_{120}$ , 13 – фон + 21 т/га дефеката, 15 –  $N_{60}P_{60}K_{60}$  + 21 т/га дефеката. Образцы почвы отбирались послойно с шагом 20 см до глубины 1 метр.

Гумусовые вещества выделялись из почвы путем последовательной экстракции горячей водой (по Кершенсу), 0,1 н раствором гидроксида натрия, смесью 0,1 н растворов пирофосфата натрия с гидроксидом натрия при рН 7; 10; 13. Электронные спектры экстрактов снимались на спектрофотометре СФ 101 в диапазоне длин волн 200-350 нм с шагом 5 нм.

**Результаты исследований.** Наибольший интерес вызывают электронные спектры щелочной вытяжки из недекальцированной почвы. Наблюдается четкое разделение вариантов по

величине оптической плотности на три группы. Первая группа с максимальной оптической плотностью представлена вариантами с одной и двойной дозами минеральных удобрений. Наименьшая оптическая плотность наблюдается на вариантах с дефекатом, а контрольные варианты занимают промежуточное положение. Однако сами кривые практически идентичны, гумусовые кислоты этой формы имеют достаточно выраженную ядерную, и хорошо выраженную алифатическую структуры. Максимальные величины коэффициентов цветности характерны для абсолютного контроля и фонового вариантов 4,33 и 4,75 соответственно. Минимальные величины коэффициентов цветности характерны для вариантов с дефекатом по органическому и минеральному фонеам, 3,67 и 3,16 соответственно. По величине коэффициентов цветности варианты с одной и двойной дозами минеральных удобрений занимают промежуточное положение, 4,00 и 3,96 соответственно.

Это позволяет нам сделать вывод о том, что органические удобрения способствуют алифатизации щелочнорастворимой формы гумуса, а минеральные удобрения и дефекат их ароматизации.

Электронные спектры лабильного гумуса характеризуются незначительным варьированием оптической плотности. Однако сами кривые практически идентичны, гумусовые кислоты и этой формы имеют достаточно выраженную ядерную, и хорошо выраженную алифатическую структуры. Следует отметить, что лабильный гумус, судя по величинам коэффициентов цветности более алифатизирован, чем остальные формы гумуса. Распределение вариантов по оптической плотности практически обратное в сравнении со щелочнорастворимой формой.

Таким образом, если органические удобрения способствуют ароматизации, то минеральные удобрения и мелиорант алифатизации лабильного гумуса. Максимально этот эффект проявляется на варианте с дефекатом по органическому фону.

Оптическая плотность потенциально лабильной формы гумуса варьирует в более широком, чем у лабильного гумуса диапазоне. Судя по величинам коэффициентов цветности, потенциально лабильный гумус более ароматизирован, чем ла-

бильный. Распределение вариантов по оптической плотности имеет обратный характер по отношению к щелочнорастворимому гумусу.

Самый сложный характер электронных спектров наблюдается у стабильной формы гумуса. Для нее характерна самая низкая величина оптической плотности (при самом большом разведении), причем максимальные величины наблюдаются на абсолютном контроле, а минимальные на варианте органического фона, хотя по величинам коэффициентов цветности они различаются незначительно - 3,20 и 3,37 соответственно. Эта форма гумуса имеет самую высокую ароматичность.

Оптическая плотность ГК щелочнорастворимого гумуса варьирует незначительно, однако варианты опыта сгруппированы идентично спектрам щелочнорастворимого гумуса. ГК более алифатизированы, чем щелочнорастворимый гумус. Максимально это проявляется на контроле органического фона. Минеральные удобрения повышают, а дефекаат снижает алифатичность ГК. Следует отметить, что у ГК наблюдается незначительный батохромный эффект по сравнению с ФК. Для ФК характерна высокая ароматичность молекул, величина коэффициента цветности варьирует в пределах 2,10-2,57 за исключением варианта с двойной дозой минеральных удобрений, где он равен 4,33, т.е. на этом варианте молекулы алифатизированы. Т.о. органические и одна доза минеральных удобрений повышают ароматичность ФК, а дефекаат незначительно снижает.

Оптическая плотность ГК лабильного гумуса варьирует в достаточно широком диапазоне 0,11-0,36. Судя по величинам коэффициентов цветности, ГК этой формы гумуса более ароматизированы, чем ГК щелочнорастворимого гумуса. Как и у щелочнорастворимого гумуса наблюдается батохромный эффект, максимум оптической плотности смещен в область 220-225 нм. На варианте с одной дозой минеральных удобрений ГК максимально ароматизированы, а на варианте с дефекаатом с минеральными удобрениями алифатизированы, коэффициенты цветности 2,91 и 5,19 соответственно.

Оптическая плотность ФК лабильного гумуса практически идентична таковой у щелочнорастворимого гумуса, однако мак-

симильная оптическая плотность наблюдается на варианте с дефектом по органическому фону, а минимальная с дефектом совместно с минеральными удобрениями. По величинам цветности ФК контрольных вариантов и с дефектом по минеральному фону наиболее алифатизированы, а на остальных вариантах, наоборот, ароматизированы. Удвоение дозы минеральных удобрений усиливает этот процесс.

По оптической плотности потенциально лабильного ГК вариантов аналогичны спектрам этой формы гумуса, однако они более четко различаются по их группировке. Так варианты с дефектом имеют максимальную оптическую плотность, с минеральными удобрениями минимальную, а контрольные варианты промежуточную. ГК более ароматизированы, чем ГК лабильного гумуса. Максимально ароматизированы ГК вариантов с минеральными удобрениями, а минимально ГК контрольных вариантов и с дефектом по минеральному фону. ФК потенциально лабильного гумуса в целом несколько более ароматизированы, чем ФК лабильного гумуса. Максимально ароматизированы ФК контрольных вариантов и с дефектом, а минимально с минеральными удобрениями. В отличие от ГК этих вариантов ФК алифатизированы.

Самые сложные спектры получены по ГК и ФК стабильного гумуса. Высокая исходная интенсивная окраска ГК этой формы гумуса потребовала самого большого разбавления 1:100. Самая высокая оптическая плотность наблюдается у ГК варианта с дефектом по органическому фону, а минимальная на варианте с двойной дозой минеральных удобрений. ГК этой формы гумуса в неодинаковой степени ароматизированы. Максимально ароматизированы ГК с одной дозой минеральных удобрений, а минимально на варианте с дефектом по органическому фону.

Самые сложные спектры получены для ФК стабильного гумуса. Прежде всего, следует отметить высокую оптическую плотность исходного раствора ФК. Сами спектры очень сложные, с многочисленными, хорошо выраженными максимумами, характеризующие как ароматические структуры, так и алифатические. ФК этой формы гумуса имеют хорошо выраженный батохромный эффект, максимум поглощения смещен в область 203 нм.

Максимальная оптическая плотность наблюдается на варианте с дефекатом по органическому фону, а минимальная на варианте органического фона.

Судя по величине коэффициента цветности, ФК предельно ароматизированы, причем по этому показателю варианты опыта не различаются.

**Заключение.** Таким образом, УФ-спектроскопия является экспрессным информативным методом для изучения особенностей строения молекул гумусовых веществ.

**Библиографический список:**

1. Дюшофур Ф. Методы фракционирования гумуса, его типы, роль в агрегатообразовании / Ф. Дюшофур, М. Гайфе. // Почвоведение. – 1992. – № 10. – С.112-121.

2. Ганжара Н.Ф. Почвоведение / Н.Ф. Ганжара. – М.: Агропромиздат, 2001.– 392 с.

3. Иоффе Б.В. Физические методы определения строения органических соединений / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков. – М.: Высш. школа, 1984. – 336 с.

4. Литвинович А.В. Изменение гумусного состояния дерново-подзолистой песчаной почвы при окультуривании и последующем исключении из хозяйственного оборота / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Д.В. Чернов, А.С. Фомина // Агрехимия. – 2004. – № 8. – С. 3-19.

5. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В.Свердлова. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.

**CHARACTERIZATION OF HUMIC BY ELECTRONIC SPECTRA**

**Mironova O.V.,Stekolnikov K.E.**

**Key words:** *Humic acid, fulvic acid, UV, IR-spectroscopy methods*

*The structure of humic and fulvic acids of alkaline chernozem was studied by UV and IR-spectroscopy. It was shown clear division of humic acids of the experiment variants by value of optical density on tree groups. Fulvic acids are proved to be very aromatic by the colour of the coefficient value.*