

УДК 631.417

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕРЗЛОТНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ ЮГА ВИТИМСКОГО ПЛОСКОГОРЬЯ**Чимитдоржиева Г.Д., Чимитдоржиева Э.О., Цыбенюв Ю.Б.***ФГБУН Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ,
e-mail: erzhenach@mail.ru*

Исследованы препараты черноземов квазиглеевых юга Витимского плоскогорья. Изучение функциональных групп показало, что адсорбционные свойства и реакционная способность гуминовых кислот черноземов квазиглеевых достаточно высоки. Типовые признаки строения гуминовых кислот, такие как алифатические, ароматические фрагменты и функциональные группы, выявлены благодаря ^{13}C -ЯМР спектроскопии. Определено, что в пахотных почвах меньше алифатических фрагментов углерода, чем в целинных почвах. Однако в них большую долю углерода представляют карбоксильные группы, показывая преимущество окисления. Показано, что доминирующими фрагментами в макромолекулах гуминовых кислот были ароматические. Поскольку гуминовые кислоты квазиглеевых черноземов имели более конденсированную структуру молекул, то общая ароматичность характеризуется как высокая. В гуминовых кислотах агрогенных почв в структуре проявляется тенденция уменьшения алифатического углерода как аминотоксильных, так и альдегидных групп в связи с преимуществом улучшения биологической активности в пахотных вариантах. Наблюдается меньшая обуглероженность гуминовых кислот исследуемых черноземов в сравнении с черноземами более теплых фаций. В построении макромолекулы гуминовой кислоты черноземов составляло 25,3 ат. %. Содержание кислорода в исследованных препаратах 26,8 ат. %. Обедненность источников гумуса привела к тому, что азота в составе гуминовых кислот содержится незначительное количество. Оптимальные условия увлажнения обусловили Н:С, равный 0,67. Снижение показателя Н:С приводит к увеличению степени бензоидности до 23, тем не менее показатель характеризуется как достаточно низкий по сравнению с данными черноземов более теплых регионов.

Ключевые слова: структура гумусовых кислот, чернозем квазиглеевый, юг Витимского плоскогорья, ^{13}C -ЯМР, функциональные группы

FEATURES OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF HUMIC ACIDS OF PERMAFROST CHERNOZEMS OF THE SOUTH OF THE VITIMSKY PLATEAU**Chimitdorzhieva G.D., Chimitdorzhieva E.O., Tsybenov Yu.B.***FGBUN Institute of General and Experimental Biology SB RAS, Ulan-Ude, e-mail: erzhenach@mail.ru*

The preparations of quasigley chernozems in the south of the Vitim plateau were studied. The study of functional groups has shown that the adsorption properties and reactivity of humic acids in quasigley chernozems are quite high. Typical features of the structure of humic acids, such as aliphatic, aromatic fragments and functional groups, were revealed through ^{13}C -NMR spectroscopy. It was revealed that in arable soils there are fewer aliphatic carbon fragments than in virgin soils. However, in them a large proportion of carbon is represented by carboxyl groups, showing the advantage of oxidation. It was shown that the dominant fragments in the macromolecules of humic acids were aromatic. Since humic acids of quasigley chernozems had a more condensed molecular structure, the overall aromaticity is characterized as high. In the humic acids of agrogenic soils, the structure shows a tendency towards a decrease in aliphatic carbon, both amino-methoxyl and aldehyde groups, due to the advantage of improving the biological activity in arable variants. A lower carbonization of humic acids in the studied chernozems is observed in comparison with chernozems of warmer facies. In the structure of the humic acid macromolecule of chernozems, it was 25.3 at. %. The oxygen content in the studied preparations is 26.8 at. %. The depletion of humus sources led to the fact that nitrogen in the composition of humic acids contains an insignificant amount. Optimal moisture conditions resulted in H: C equal to 0.67. A decrease in the H: C index leads to an increase in the degree of benzene content up to 23; nevertheless, the indicator is characterized as rather low in comparison with the data of chernozems in warmer regions.

Keywords: structure of humic acids, quasi-gleychernozem, southern Vitim plateau, ^{13}C -NMR, functional groups

Гумусовые вещества – это молекулярный ансамбль со сложной системой, подчиняющейся стохастическим законам развития [1]. Гуминовые вещества широко распространены в почвах, природных водах, а также в донных осадках [2]. Они являются темноокрашенными аморфными продуктами трансформации отмершей растительности и составляют до 90% органического вещества почв [3] – главного пула углерода органического в биосфере [4]. Характеристики макромолекул гуминовых веществ

зависят от гидротермических условий их формирования. Они содержатся в составе органического вещества биокосных тел, их можно назвать главной составляющей этого вещества, они имеют наиболее термодинамически устойчивую и естественную форму, которая способствует их сохранению в биосфере. Гуминовые вещества по своей экологической важности занимают центральное место в составе органического вещества почв, выполняя важнейшие функции [5]. Органическое вещество является

связующим звеном в эволюции живой и неживой материи.

Процесс гумусообразования в мерзлотных почвах специфичен. Суровые биоклиматические условия Витимского плоскогорья способствовали формированию мерзлотных черноземов с характерными особенностями содержащихся в них органических веществ. Наличие мерзлотного экрана, короткий вегетационный период, а также определенный состав органического вещества, которое поступает в почву, накладывают отпечаток на процессы формирования гумуса. Наличие в почвенном профиле мерзлоты обуславливает такой процесс, как криогенная иммобилизация гуминовых веществ по криогенным трещинам, в результате чего гумус практически выводится из активного биологического круговорота, т.е. консервируется на значительной глубине, этим объясняется снижение плодородия мерзлотных почв.

От гуминовых кислот зависят особенности водных, физических, химических и тепловых свойств почвы, поэтому можно их считать агрономически важным и ценным компонентом почвенного гумуса. В связи с этим возникает интерес к исследованию гуминовых кислот, от которых зависят плодородие почвы и ее устойчивое функционирование.

Цель исследования – изучить особенности химической структуры гуминовых кислот мерзлотных черноземов юга Витимского плоскогорья, функционирующих под целиной и пашней.

Практическая значимость: полученные данные дополняют общую базу данных по характеристике гуминовых кислот мерзлотных черноземов, а также послужат основой для корректирования показателей гумусного состояния почв в мерзлотных зонах.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования были препараты квазиглеевых черноземов юга Витимского плоскогорья.

Черноземы квазиглеевые формируются под лугово-степными растительными ассоциациями на промороженных аллювиально-лимнических фациальных комплексах мерзлотной лесостепи. Характеристики: мощность гумусового горизонта – до 24 см, тяжелосуглинистый гранулометрическим состав. Сорг = 4,0%, резко уменьшаясь вниз по профилю почвы до 0,9%; сумма обменных оснований 36,5 моль-экв/100 г почвы. В верхней части профиля реакция

среды нейтральная (рН 7,3), в нижней – слабощелочная. Общего азота содержится 0,81–0,99%.

В исследуемом регионе климат можно охарактеризовать как резко континентальный, сумма активных температур равна 1350–1750 °С, а период вегетации растительности – всего 80–100 дней. Регион исследования характеризуется тем, что среднегодовые температуры – отрицательные, сокращен теплый период, мало снега и глубоко промерзают почвы, отмечаются значительные колебания амплитуд температур в разных циклах (сутки, сезон, год), а также высокая интенсивность ультрафиолетового излучения и переменный режим увлажнения. На гидротермический режим почв огромное влияние оказывает многолетняя мерзлота. Режим температуры квазиглеевых черноземов относят к мерзлотному типу, континентальному подтипу. Следует отметить низкую теплообеспеченность исследуемых почв, особенно весной и ранним летом. Этим создаются жесткие условия для роста и развития растительности, что, в свою очередь, влияет на почвенные процессы, при этом формируются генетически самобытные мерзлотные почвы.

Водный режим черноземов квазиглеевых характеризуется дефицитом продуктивной влаги в верхних горизонтах в июне–июле, особенно в годы с засухой, из-за высокой скорости испарения, которое в 5–7 раз превышает сумму выпавших осадков. Этот недостаток почвенной влаги значительно ослаблен за счет оттаивания почвенной влаги.

Препараты гуминовых кислот выделяли методом экстракции [6]. Содержание золы в препаратах варьировало от 6% до 11%, что допустимо. В препаратах определен элементный состав на анализаторе Perkin Elmer. Спектры ¹³C-ЯМР макромолекул гуминовых кислот регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (100,614 МГц) в Институте органической химии СО РАН (Новосибирск). Для определения кислых функциональных групп использовали метод А.Ф. Драгуновой, карбоксильных групп – метод Т.А. Кухаренко. По разности рассчитывались фенольные гидроксилы.

Результаты исследования и их обсуждение

А. Функциональные группы

Важное место в структурных фрагментах гуминовых кислот занимают функциональные группы, от них зависит реакци-

онная способность гуминовых кислот. Для карбоксильных и гидроксильных групп характерны кислые свойства, показывающие соотношение структурных фрагментов, благодаря им можно произвести оценку реакционной способности. При взаимодействии гуминовых кислот с различными минеральными удобрениями, тяжелыми металлами, загрязнителями почв важными являются такие характеристики, как емкость катионного обмена и способность адсорбировать различные вещества. $\frac{2}{3}$ общего почвенного поглощения обусловлены гуминовыми кислотами. Поглощительная способность катионов гуминовых кислот обусловлена заменой водорода карбоксильных групп. Следует отметить, что Н-фенолгидроксильных групп может заместиться катионами только при щелочной реакции среды. Таким образом, количество функциональных групп – это важный показатель для гуминовых кислот, его изучение дает возможность оценки плодородия почв.

Содержание кислых функциональных групп в гуминовых кислотах исследуемых почв равно 685 мг-экв/100 г. По данным элементного состава можно рассчитать степень окисленности, которая составила + 0,23. Емкость поглощения гуминовой кислоты (или общее содержание карбоксильных групп) составило 501 мг-экв/100 г почвы, величина фенольных гидроксидов достигала – 184.

Преобладание карбоксильных групп в гуминовых кислотах квазиглеевых черноземов, скорее всего, связано с разнообразными сочетаниями процессов окисления и восстановления в почвах. В местах, где сильнее выражены процессы восстановления, образуются соединения, которые обогащены гидроксильными группами. В формировании алифатической части молекул в большей степени принимают участие углеводные компоненты, а также вещества вторичного генезиса – это оксикислоты, альдегидо- и кетокислоты, производные оксibenзолов, обогащенные гидроксильными группами.

Следует отметить достаточно сильную выраженность окислительных процессов в исследуемых квазиглеевых черноземах; повышение доли карбоксидов происходит в результате того, что окисляются гидроксиды. Многоосновные органические кислоты участвуют в формировании алифатической части гуминовых кислот.

Таким образом, степень адсорбционной и реакционной способностей гуминовых

кислот черноземов квазиглеевых достаточно высокая и находится на одном уровне с показателями аналогичных почв Западной Сибири.

Б. Спектроскопия молекулярных структур ГК методом ^{13}C -ЯМР

Считается, что среди органического вещества почв гуминовые кислоты отличаются высокой биологической и химической устойчивостью. Прямым отражением условий образования гумуса являются характерные структура и состав гуминовых кислот. С помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопии возможно количественно определить структурные и функциональные параметры гуминовых кислот, использовать этот метод можно для оценки изменения гуминовых кислот при воздействии различного рода факторов [7], а также для решения задач, которые связаны с процессами потери гумуса агрогенных почв. Следует отметить, что в исследуемых почвах при вовлечении почв в пахоту потери достигали 30 т/га.

^{13}C -ЯМР спектроскопия дала возможность получить данные в определенных интервалах спектров резонансные сигналы атомов углерода, которые характеризуют признаки строения гуминовых кислот: фрагментов – алифатических и ароматических функциональных групп: альдегиды, кетоны и хиноидные структуры, спирты, углеводы и фенолы. Химический сдвиг (ppm), относящийся к сигналу ЯМР стандартного вещества, позволил определять принадлежность атомов углерода к определенным фрагментам молекул. В спектрах черноземов квазиглеевых имелось различие в распределении интегральной интенсивности сигналов, которые регистрировались. Выявлено, что в агрогенных почвах доля алифатического фрагмента углерода ниже, чем в целине. Можно отметить, что большая доля углерода представлена карбоксильными группами, что показывают окислительные процессы (табл. 1). Соотношение углерода ароматических структур к углероду алифатических (AR:AL) используется для того, чтобы оценить количественные параметры структурных фрагментов гуминовых кислот. Сигналы в области 105–165 и 185–200 ppm характерны для ароматических атомов углерода, а 0–105 и 165–185 ppm – для алифатических. Отношение ароматических атомов к алифатическим атомам углерода гуминовых кислот черноземов квазиглеевых являлось идентичным как на целине (1,31), так и на пашне (1,32), что свидетельствует

о том, что они в агрогенном обороте находятся относительно небольшое время. Показатель AR:AL > 1, что говорит о преобладании ароматических фрагментов. Показатель общей ароматичности (fa), т.е. относительного содержания ароматических атомов углерода, был достаточно высоким в исследуемых почвах, что связано с тем, что гуминовые кислоты квазиглеевых черноземов характеризуются наиболее конденсированной структурой макромолекул.

Следует отметить, что для гуминовых кислот целинных черноземов квазиглеевых характерна достаточно высокая ароматичность, в структуре гуминовых кислот почв под влиянием агрогенной обработки происходит уменьшение алифатического углерода как аминотоксильных, так и альдегидных групп в связи с преимуществом улучшения биологической активности в пахотных вариантах. Следует отметить, что не исчерпаны возможности их дальнейшей трансформации.

В. Элементный состав

При изменении биотермодинамических условий формирования гуминовых кислот, гранулометрического состава, гидроморфизма и оглеения, содержания карбонатов и почвообразующей породы гуминовые кислоты при сохранении устойчивости элементного состава также откликаются на внешние факторы.

Количество углерода в соединении определяет структуру и состав гуминовых кислот. Эта величина в черноземах Республики Казахстан, европейской части России и Западной Сибири составила 55,8–58,6 ат. % [8, 9]. В гуминовых кислотах черноземов квазиглеевых углерода содер-

жится 37,8–38,7 ат. % (табл. 2), что является результатом ослабления реакции конденсации исходных веществ, а также усиления гидролитического распада новообразованных гуминовых кислот. В итоге мы можем наблюдать увеличение алифатических цепей, что приводит к уменьшению содержания углерода в их составе. Биологическая трансформация отмерших растительных остатков в мерзлотных условиях сокращена во времени, в результате чего происходят их медленное разложение и длительная консервация в слабогумифицированном виде. Таким образом, исследуемые молекулы гуминовых кислот мерзлотных квазиглеевых черноземов менее обуглерожены по сравнению с молекулами гуминовых кислот черноземов европейской части России и Западной Сибири (табл. 2).

В макромолекуле гуминовой кислоты атомов водорода содержится 25,3 ат. %, что объясняется реакцией среды со сдвигом в щелочную сторону. Кислород содержится в препаратах гуминовых кислот в количестве 26,8 ат. %.

В составе гуминовых кислот азот содержится в достаточно низких количествах (2,1 ат. %), что является следствием обедненности растительности азотом. Роль соединений, содержащих азот, в процессах гумификации выражает показатель C:N, он говорит о низком содержании азота в гуминовых кислотах черноземов квазиглеевых (табл. 2). Тем не менее это отношение (17,8) равно показателю черноземов европейской части России (17,7), что связано с достаточно низкими количественными данными углерода в макромолекуле гуминовых кислот квазиглеевых черноземов.

Таблица 1

Молекулярные фрагменты гуминовых кислот черноземов квазиглеевых, %

Вариант	Алифатические	Амино- и метоксильные	Полисахариды	Ароматические	Карбоксильные	Альдегидные	AR:AL	fa
Целина	17,8	6,0	6,4	55,4	12,7	16	1,31	0,55
Пашня	14,1	4,8	8,9	56,0	16,2	1,0	1,32	0,56

Таблица 2

Элементный состав гуминовых кислот черноземов

Подтипы черноземов	Доля, ат. %				H:C	O:C	C:N	Степень бензоидности
	C	H	N	O				
Квазиглеевый чернозем	37,8	25,3	2,1	26,8	0,67	0,71	17,8	23,0
Черноземы европейской части России [8, 9]	42,5	35,2	2,4	19,9	0,83	0,47	17,7	32,4

Важными показателями уровня различий в макромолекулах гуминовых кислот при оценивании условий образования гумуса являются показатель Н:С и степень бензоидности.

Величина Н:С в макромолекулах гуминовых кислот исследуемых почв составляет 0,67, что объясняется оптимальными условиями влажности. Следует отметить, что уменьшение величины Н:С связано с преобладанием углерода в ароматической части молекулы, что привело к повышению степени бензоидности, показатель составил 23, что ниже средней величины степени бензоидности для черноземов европейской части России [8, 10].

Сравнение степени бензоидности с показателями других регионов показало, что максимальным был показатель в почвах европейской части России, а самым низким – в Забайкалье.

Изучение элементного состава гуминовых кислот исследуемых почв свидетельствовало о том, что мерзлотные процессы вносят изменения в их химическую структуру. Выявлено, что в мерзлотных системах образуются макромолекулы гуминовых кислот с достаточно низким содержанием углерода и азота в сравнении с элементным составом черноземов европейской части России.

Низкие температуры и достаточная влажность приводят в квазиглеевых черноземах к тому, что в них формируются гуминовые кислоты в основном с неразвитыми боковыми компонентами, что связано с гидролитическим распадом, последний ответственен за относительное повышение количества ароматических фрагментов макромолекул гуминовых кислот. Наблюдается выполнение известной закономерности – при уменьшении величины Н:С увеличивается степень бензоидности.

Заключение

Результаты исследования свидетельствуют о том, что мерзлота влияет на химическую структуру макромолекулы гуминовых кислот посредством образования в профиле почвы мерзлотного экрана, тормозящего все биологические, физические и химические процессы. Реакционная способность и адсорбционные свойства гуминовых кислот черноземов квазиглеевых высокие. Гуминовые кислоты целинных квазиглеевых черноземов с высокой ароматичностью, сельскохозяйственная

обработка привела к снижению алифатического углерода за счет уменьшения альдегидных, аминных, метоксильных структур и, наоборот, увеличения карбоксильных и полисахаридных групп. Рост последних, по-видимому, обусловлен возрастанием степени окисленности.

Работа выполнена в рамках темы Госзадания № госрегистрации: АААА-А 17-117011810038-7 «Эволюция, функционирование и эколого-биогеохимическая роль почв Байкальского региона в условиях аридизации и опустынивания, разработка методов управления их продукционными процессами».

Список литературы / References

1. Zhernov Y.V., Kremb S., Helfer M., Schindler M., Harir M., Mueller C., Hertkorn N., Avvakumova N.P., Konstantinov A.I., Brack-Werner R., Schmitt-Kopplin Ph, Perminova I.V. Supramolecular combinations of humic polyanions as potent microbicides with polymodal anti-HIV-activities. *New Journal of Chemistry*. 2017. V. 41. P. 212–224.
2. Senesi N. Humic substances as natural nanoparticles ubiquitous in the environment. *Molecular environmental soil science at the interfaces in the Earth's critical zone* / Eds. J. Xu, P.M. Huang. Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. P. 249–251.
3. Hayes M.H.B., Swift R.S. An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances. *J. Soil. Sediments*. 2018. V. 18. P. 1212–1231.
4. Batjes N.H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *Eur. J. Soil. Sci*. 2014. V. 65. P. 4–21.
5. Piccolo A., Spaccini R., Savy D., Drosos M., Cozzolino V. The Soil Humeome: Chemical Structure, Functions and Technological Perspectives. In: Vaz Jr. S. (eds) *Sustainable Agrochemistry*. Springer, Cham, 2019. DOI: 10.1007/978-3-030-17891-8_7.
6. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.
7. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Workshop on the chemistry of humus. Moscow: Moscow State University Publishing House, 1981. 271 p. (in Russian).
8. Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В. Структура гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР 13 // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1064–1073.
9. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. structure of humic acids in zonal soils from 13C NMR data // *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. № 9. P. 976–983.
10. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
11. Орлов Д.С. Humic acids of soils and the general theory of humification. Moscow: MSU Publishing House, 1990. 325 p. (in Russian).
12. Кленов Б.М. Устойчивость гумуса автоморфных почв Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 173 с.
13. Klenov B.M. Humus stability of automorphic soils in Western Siberia. Novosibirsk: Publishing house of SB RAS, 2000. 173 p. (in Russian).
14. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Васильева Д.И., Фадеева В.П. Элементный состав гуминовых кислот целинных черноземов разных условий формирования // Вестник ОГУ. 2012. № 10 (146). С. 87–93.
15. Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Vasilieva D.I., Fadeeva V.P. Humic acid elemental composition of different formation condition virgin chernozems // *OSU Bulletin*. 2012. № 10 (146). P. 87–93 (in Russian).