

УДК 631.4

СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СУХОСТЕПНЫХ ПОЧВ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Чимитдоржиева Г.Д., Чимитдоржиева Э.О.

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: galdorj@gmail.com

Элементный состав гуминовых кислот каштановых почв показал, что в макромолекуле доминирует алифатическая часть, ароматическая часть имеет слабо развитую структуру. В препаратах гуминовых кислот отмечено содержание углерода 36,3-38,9 ат. %. Водорода содержится 40,7-42,7 ат. %, азота 2,5-3,7 ат. %. Данные элементного состава гуминовых кислот каштановых почв сопоставимы с данными европейских аналогов. Коэффициенты вариации в элементном составе макромолекул гуминовых кислот черноземов и каштановых почв между собой, а также в сравнении с аналогичными почвами более теплых аналогов невысоки. В макромолекуле гуминовой кислоты сохранена структура, характерная генетическому ряду сухостепных почв. Анализ характера ИК-спектров показал, что в исследуемых препаратах гуминовых кислот присутствуют все компоненты углерода. В исследуемых криоаридных почвах преобладает алифатическая часть, понижено количество ядерной части макромолекулы гуминовой кислоты, из чего можно сделать вывод о том, что гумус сухостепных почв обладает невысокой устойчивостью. Низки коэффициенты экстинкции гуминовых кислот. Максимальная степень бензоидности обнаружена в образце ГК-1с – 20%, что соответствует по шкале СБ среднему уровню. Показатель в препарате ГК-3и равен 13% и ГК-2у – 10%, что по шкале степени бензоидности является низким уровнем ароматизации макромолекулы гуминовой кислоты. Общее количество функциональных групп незначительно. Все это свидетельствует о «молодости» молекулы гуминовых кислот, результатом чего является низкая реакционная способность, это объясняется длительным воздействием холода, а также процессов дефляции. Образуются макромолекулы гуминовых кислот с более развитыми боковыми цепями, что связано с процессами длительного и глубокого промораживания почвы вглубь, а также короткого теплого периода и сухости почв.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, каштановые почвы, ЯМР-спектры, ИК-спектры, элементный состав, функциональные группы, Забайкалье

STRUCTURE OF HUMIC ACIDS OF DRY-STEPPE SOILS OF ZABAİKALYA

Chimitdorzhieva G.D., Chimitdorzhieva E.O.

Institute of General and Experimental Biology SB RAS, Ulan-Ude, e-mail: galdorj@gmail.com

The elemental composition of humic acids in chestnut soils showed that the aliphatic part dominates in the macromolecule, while the aromatic part has an underdeveloped structure. In the preparations of humic acids, a carbon content of 36.3 – 38.9 at.% was noted. Hydrogen contains 40.7-42.7 at.%, Nitrogen 2.5-3.7 at.%. The data on the elemental composition of humic acids in chestnut soils are comparable to those of European analogues. The coefficients of variation in the elemental composition of macromolecules of humic acids in chernozems and chestnut soils among themselves, as well as in comparison with similar soils of warmer analogs, are low. The humic acid macromolecule retains the structure characteristic of the genetic line of dry steppe soils. Analysis of the nature of the IR spectra showed that all carbon components are present in the studied preparations of humic acids. In the studied cryo-arid soils, the aliphatic part predominates, the amount of the nuclear part of the humic acid macromolecule is reduced, from which it can be concluded that the humus of dry steppe soils is not very stable. The extinction coefficients of humic acids are low. The maximum degree of benzoicity was found in the GK-1s sample – 20%, which corresponds to the average level on the SB scale. The indicator in the preparation GK-3i is 13% and GK-2u – 10%, which on the scale of the degree of benzoicity is a low level of aromatization of the humic acid macromolecule. The total number of functional groups is negligible. All this testifies to the «youthfulness» of the humic acid molecule, which results in a low reactivity, this is explained by the prolonged exposure to cold, as well as deflation processes. Macromolecules of humic acids with more developed side chains are formed, which is associated with the processes of prolonged and deep freezing of the soil deep into the depths, as well as a short warm period and dry soil.

Keywords: humic acids, chestnut soils, NMR spectra, IR spectra, elemental composition, functional groups, Transbaikalia

Гуминовые вещества представляют собой полидисперсные макромолекулы сложного строения [1]. Среди органических веществ гуминовые кислоты отличаются наибольшей биохимической устойчивостью [2]. Однако их состав и структура изменчивы во времени и в пространстве, отражая условия гумусообразования.

Почвенный гумус выполняет важную роль в плодородии почв, поэтому изучение основных характеристик гумуса, структу-

ры гуминовых кислот необходимо для комплексной оценки плодородия.

Известно, что молекула гуминовой кислоты состоит из ядерной и периферической частей. Ароматическая часть молекулы сформирована более устойчивыми фрагментами. Боковые фрагменты характеризуются неустойчивыми химическими связями с ядерной частью, являясь питательным ресурсом для микроорганизмов почвы.

Цель исследования: выявить особенности структуры макромолекул гуминовых кислот каштановых почв Забайкалья.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования – препараты гуминовых кислот, выделенные из каштановых почв (0-20 см): ГК-1с – Селенгинское среднегорье; ГК-2у – Удинская котловина, ГК-3и – Иволгинская котловина.

Препараты ГК были выделены по методу Д.С. Орлова [3].

Элементный состав проанализирован на приборе CHNS/O Series II фирмы Perkin Elmer (США) в Институте общей и экспериментальной биологии СО РАН (г. Улан-Удэ). ИК-спектры определены на инфракрасном спектрофотометре «ISF-25» (Bruker).

¹³C-ЯМР-спектры сняты на спектрофотометре UNIT-500. В зависимости от интенсивности сигналов ¹³C-ЯМР-спектров методом количественного анализа выявлен фрагментарный состав С в препаратах ГК каштановых почв.

Методы инфракрасного (ИК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют получить информацию о структуре макромолекулы ГК, а также об определенном нахождении разных функциональных групп и молекулярных фрагментов [4-6].

Каштановые почвы Забайкалья являются самыми теплообеспеченными в регионе с суммой температур выше 10 °С 1700-1800 ° и наибольшим биологически активным периодом – в среднем 111 дней. Они формируются на различных породах: в основном на песках, супесях, легких суглинках. В основном каштановые почвы имеют легкий гранулометрический состав, а также часто содержат в почвенном профиле много камней и щебня плотных пород.

Растительный покров забайкальских сухих степей имеет своеобразную криоксерофильность. Средообразующей способностью характеризуются *Artemisia frigida* (Willd.), *Artemisia gmelinii* (Web. et Stechm.), *Koeleria gracilis* (Pers.), *Carex duriuscula* (C.A. Mey) и др.

Растительность Забайкалья своеобразная, обусловленная наложением широтной зональности на высотную поясность при выраженных горно-котловинных инверсиях и экспозиционных эффектах. Основными особенностями климата региона являются: высокий приход солнечной радиации (до 3000 час/год), незначительное количество осадков и неравномерность их выпадения, резкие колебания температуры

воздуха, проявляющиеся в значительных амплитудах колебаний среднесуточных и среднемесячных температур.

Подземная растительная масса (BNP) сухих степей густо переплетает гумусово-аккумулятивный горизонт вследствие недостатка увлажнения и элементов питания. Корневая масса образует мощную дернину, последняя является своего рода биологическим экраном, который удерживает многие элементы питания, аккумулируя их в верхних слоях почвы. BNP для каштановых почв в слое 0-20 см достигает 200 ц/га [7].

Величина чистой первичной продукции составляет в каштановой почве в среднем 1,3-1,5 кг/м²-год, из которых на надземную массу приходится до 9-10%, а на подземную 94-95%. Выявлены большие различия в весовом соотношении надземной и подземной частей фитоценозов, которые составляли 1:14,7 – 1:23,5, что связано с невысоким продуцированием надземной растительной массы растительностью сухостепных экосистем.

Суровые почвенно-климатические условия затрудняют рост и развитие растительности, в результате чего образуется своеобразная адаптированная растительность с определенным качественным составом (высокое содержание лигнина, низкое – азота, фосфора, кальция и магния). Незначительное поступление свежего органического вещества обусловлено низкой биологической продуктивностью растительных ассоциаций.

Известно, что биомасса, образующаяся в течение короткого вегетационного периода, первоначально накапливается в верхних слоях почвы, тем самым создает ежегодное накопление органического вещества [8-10].

В исследуемых каштановых почвах в условиях криоаридного климата значительно сокращены периоды гумификации и минерализации растительных остатков, что является благоприятным условием для более длительного сохранения слабогумифицированных растительных остатков и неспецифических соединений [7].

На элементный состав гуминовых кислот оказывает существенное влияние химический состав растительности, произрастающей на каштановых почвах. В сухостепных почвах региона азотный фонд беден, растительность обеднена азотом и содержит его 1,43% в ANP и 1,52% в BNP.

Исследуемые каштановые почвы характеризуются следующими показателями: небольшая (до 22-23 см) мощность

горизонта А, низкое содержание углерода органического Сорг. 0,8%, N обнаружено до 0,10% в 0-20 см слое почвы, наличие карбонатного горизонта, отсутствие по профилю гипсового горизонта, легкий гранулометрический состав, рН нейтральная, вниз по профилю переходящая в щелочную, суммарное количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} составляют почти 20 ммоль/100 г почвы. Эти почвы отличаются значительным количеством кальция и магния (2,2 и 1,9%).

Результаты исследования и их обсуждение

А. Элементный состав ГК

В экспериментальных образцах ГК каштановых почв отмечено содержание углерода от 36,3 до 38,9 ат.%. Водорода содержится 40,7-42,7 ат.%, азота 2,5-3,7 ат.%. Следует отметить, что данные по элементному составу гуминовых кислот каштановых почв сопоставимы с данными европейских аналогов.

Степень бензоидности (СБ) позволяет учесть бензоидные структуры, которые входят в состав ядерной части макромолекулы гуминовой кислоты [11]. Максимальная степень бензоидности обнаружена в образце ГК-1с – 20%, что соответствует по шкале СБ среднему уровню. Показатель в препарате ГК-3и равен 13% и ГК-2у – 10%, что является низким уровнем ароматизации макромолекулы гуминовой кислоты. Степень бензоидности каштановых почв региона невелика, это связано с тем, что простые соединения, которые

образуются в результате разложения органического вещества, активно участвуют в формировании алифатической части макромолекулы ГК. К примеру, у почв мерзлотного ряда формируются гуминовые кислоты, получающие незначительное количество материала для построения алифатической части макромолекулы, что связано с увеличением длительности периода с положительными температурами. Высокая степень бензоидности (до 45%) обусловлена тем, что в процессе гумификации отщепляется больше боковых цепочек.

Элементный состав препарата ГК-2у, полученного из сильнодефлированного варианта каштановой почвы, нехарактерный таковому в аналогичных почвах. Это, по-видимому, связано с тем, что данные почвы характеризуются большей степенью прогревания и иссушения в короткий период весной и летом, а также подвержены дефляции, содержание углерода низкое (36,3 ат.%). Содержание углерода в элементном составе показало, что не происходит достаточное усложнение строения ГК, в результате чего макромолекула ГК менее обуглерожена. Это связано с процессами дефляции и иссушения, которые препятствуют конденсации молекул и оказываются со значительным содержанием водорода и азота в своем составе, где соотношение $H:C=1,17$. Природно-климатические условия региона исследования обуславливают развитие криоксерофитной лигнинофицированной растительности и специфической криоаридной микрофлоры, которые являются причиной их низкой обуглероженности.

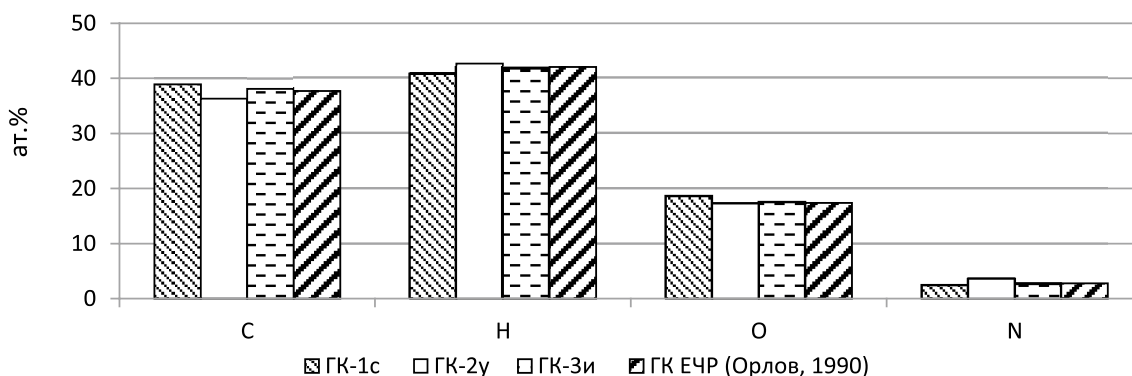


Рис. 1. Элементный состав каштановых почв. Условные обозначения: GK-1с – препарат ГК каштановой почвы центральной части Селенгинского среднегорья, Селенгинский район; GK-2у – препарат ГК каштановой почвы Удинской котловины, Заиграевский район; GK-3и – препарат ГК каштановой почвы Иволгинской котловины, Иволгинский район, ГК EЧР – препарат ГК чернозема европейской части России по Д.С. Орлову (1990)

Предположительно, что в таких су- ровых условиях процессы ароматизации, формирующие гуминовые кислоты, заторможены и ослаблены. На строение и состав гуминовых кислот оказывают влияние также химические и биологические условия состава органических остатков, а также процессы дефляции. Достаточно низкая биологическая активность исследуемых почв способствует снижению интенсивности минерализации неспецифических веществ и накоплению алифатических боковых углеродистых цепей.

Относительно высоко содержание азота в гуминовых кислотах. В препарате ГК-2у содержание азота достигает 3,7 ат.%. Величина C:N в среднем составляет 13%. К примеру, в одноименных почвах европейской части России показатель соответствует 17-18% [11]. В алифатической части молекулы ГК находится большая часть азота, следовательно, белки и аминокислоты аммонифицируются и нитрифицируются довольно слабо. Не исключено и относительное повышение содержания азота при понижении углерода.

Выявленные различия в элементном составе исследуемых препаратов гуминовых кислот с результатами, полученными другими авторами, с одноименными почвами более теплых фаций связаны со вторичным влиянием внешней среды [12].

Коэффициенты вариации ГК сухостепных почв между собой, а также в сравнении с аналогичными почвами более теплых аналогов невысокие для C, H, N – 2,01-3,53%, немного выше для N – 17,61%.

Выявлено, что в криоаридных условиях, при длительном промораживании и высушивании почвенного профиля сухостепных почв, формируются низкоконденсированные с развитыми боковыми алифатическими цепями макромолекулы гуминовых кислот.

Б. Инфракрасные спектры поглощения ГК

Информацию о конкретном расположении отдельных групп, а также набор основных атомных групп и типов связей можно определить по инфракрасным спектрам (ИК-спектры). Инфракрасные спектры препаратов гуминовых кислот каштановых почв выявляют общие закономерности построения макромолекулы ГК.

Выявлено, что самая высокая интенсивность полос поглощения определена для групп: гидроксильных, карбоксильных и метоксильных. О доминировании ядерной или периферической частей в ГК судят по разной интенсивности отдельных полос. В препара-

тах гуминовых кислот выявлены интенсивные полосы поглощения, относимые к скелетным колебаниям гидроксильных групп, которые имеют полосы поглощения 3400 см⁻¹; а также метиленовым группам с областью поглощения 2920 см⁻¹. На доминирование в образцах вышеперечисленных групп показывают также полосы поглощения в области 1375-1480 см⁻¹ (рис. 2).

ГК исследуемых препаратов характеризуются сильными поглощениями:

1) относимые к скелетным колебаниям карбоксильных групп 1700 см⁻¹;

2) относимые к скелетным колебаниям ароматических, карбонильных, хинонных групп 1625-1610 см⁻¹.

В ИК-спектрах всех экспериментальных образцов ГК четко отражена полоса, характерная для карбоксильной группы. Отмечено наличие полос поглощения, характерных для третичных, вторичных и первичных групп спиртов (1150-1050 см⁻¹).

О высоком содержании азота свидетельствуют полосы поглощения, характерные для амидов (1650 см⁻¹). Полосы поглощения от 1622,0–1626,9 и 1512,0-1515,0 см⁻¹, характерные для ароматических фрагментов, имеют малую интенсивность. Интенсивность поглощения в области 1620 см⁻¹ уменьшается в следующем порядке: ГК-3и → ГК-1с → ГК-2у.

Выявлено наличие бензольных колец с двумя и более незамещенными атомами водорода, о чем говорят спектры с низкой интенсивностью в области поглощения 860-730 см⁻¹.

Выявлена небольшая роль алканов в строении макромолекул ГК, о чем свидетельствует наличие полос с невысокой интенсивностью поглощения метильных метиленовых групп.

Анализ ИК-спектров показал, что в исследуемых препаратах ГК отмечены все группы C, где более развита боковая часть и отмечено пониженное количество ароматических компонентов, что свидетельствует о невысокой устойчивости гумуса каштановых почв Забайкалья.

В. Оценка спектров 13С-ЯМР

Структурные особенности гуминовых кислот получены в результате расчета количественных данных фрагментного состава ГК каштановых почв из спектров ЯМР.

В результате исследования выявлено, что в образцах содержится высокое количество C алкильных групп – до 31,9 (ГК-3и); а также значительное количество C метоксильных групп – до 8,3 (ГК-2у).

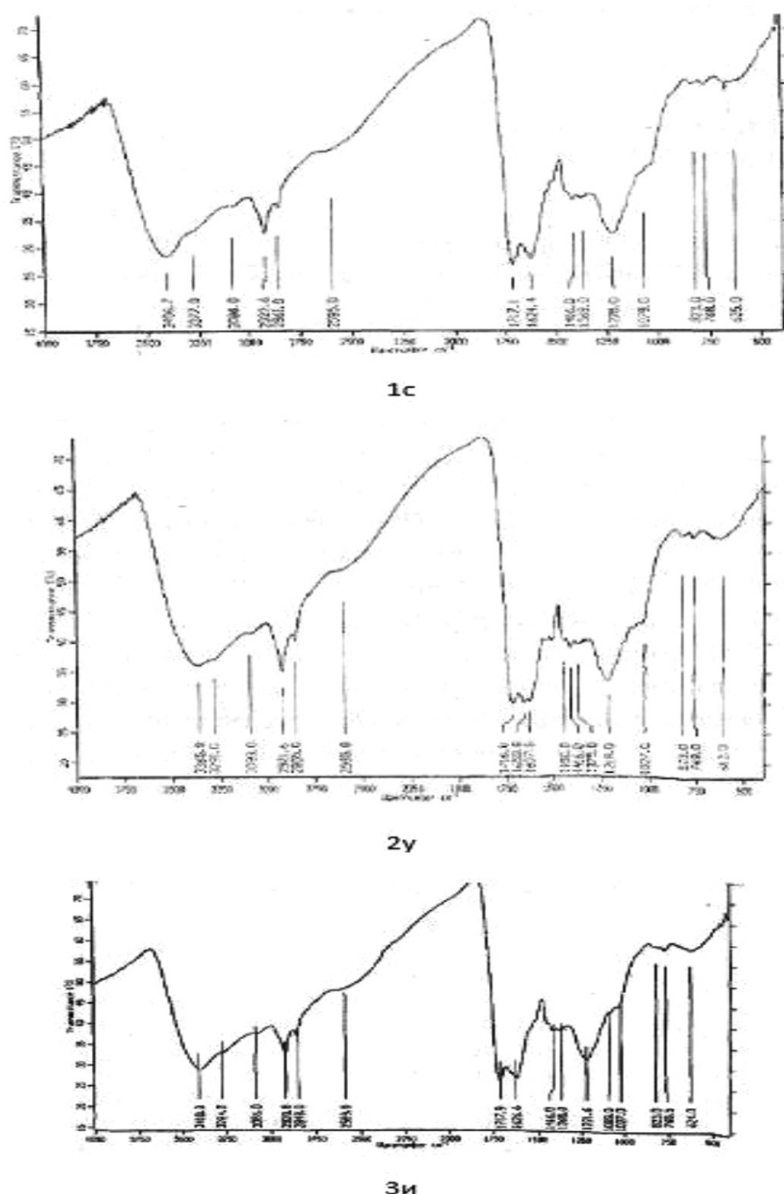


Рис. 2. ИК-спектры ГК каштановых почв

Содержание углерода –COOH групп низкое – 12,5% (160-168 и 170-180 м.д.), что обусловлено невысоким темпом биологической и биохимической активностей исследуемых каштановых почв.

Содержание углерода, связанного с группой фенола, определили по разности данных в диапазонах C_{ar} и C_{H3O} , ее количество составило в среднем 3,5%.

Количество Слигн. в препаратах исследуемых образцов составляет до 3%. На состав макромолекул ГК оказывает влияние высокая лигнинофицированность расти-

тельности, так как лигнин растительных остатков является первоисточником гумусовых веществ. Максимальное содержание С группы хинонов обнаружено в препарате каштановой почвы ГК-1с (2,8%), самое низкое – в ГК-3и (0,9%).

Показатель общая ароматичность (f_a) наименьший для препарата ГК-2у и составляет 35,2% (106-140, 140-160 м.д.), соответственно в ряду исследованных почв данный препарат характеризуется низким содержанием ядерного С. У образца ГК-3и f_a составляет 37,7%. Общая аро-

матичность у препаратов ГК-2у также невысока. Соотношение Н:С убывает в ряду ГК-2у (1,2) → ГК-3и (1,1) → ГК-1с (1,0).

Соотношение в составе гуминовых кислот гидрофильных и гидрофобных компонентов является важной характеристикой макромолекул гуминовых кислот. Функциональные группы, включающие в свой состав кислород, такие как СОН, СООН, С=О, СалкО, относятся к гидрофильным компонентам, их содержание составляет в среднем 43,7%. Салк, СаpС, Н относят к гидрофобным компонентам.

Таким образом, высокое содержание функциональных групп, включающих в свой состав кислород, предопределяет более развитую периферическую часть ГК каштановых почв Забайкалья.

Криоаридные условия степей Забайкалья вносят коррективы в химическую структуру гуминовой кислоты, сохраняя при этом относительную устойчивость и основные черты его структуры, которые характерны сухостепным почвам. При нарастании индекса аридности, а также длительном промораживании и высушивании почвенного профиля каштановых почв формируются ГК с низким уровнем конденсации.

Заключение

Элементный состав гуминовых кислот каштановых почв показал, что ГК имеют развитую периферическую структуру. В препаратах гуминовых кислот отмечено содержание углерода 36,3-38,9 ат.%, водорода содержится 40,7-42,7 ат.%, азота 2,5-3,7 ат.%. В целом следует отметить, что элементный состав гуминовых кислот сохраняется и сопоставим с таковым каштановых почв более теплых фаций.

В каштановых почвах содержание кислых функциональных групп низкое и находится в пределах 4,0-5,0 ммоль/г почвы, тогда как этот показатель в ГК одноименных почв европейской части России 6,0-7,0 ммоль/г. Все это свидетельствует о неразвитой ароматической структуре молекулы гуминовой кислоты.

Следствием этого является низкая реакционная способность, это объясняется длительным воздействием холода, а также процессов дефляции. Низкоконденсированные ГК с развитыми алифатическими цепями образуются в результате: промораживания почвенного профиля на длительное время, короткого биологически активного периода, а также от иссушения поверхностных слоев почвы.

Работа выполнена по теме госзадания № 121030100228-4.

Список литературы / References

1. Aristilde L., Sposito G. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environmental toxicology and chemistry*. 2013. Vol. 32. No. 7. P. 1467-1478.
2. Жаринова Н.Ю., Ямских А.А. Гумусовые характеристики аллювиальных темногумусовых почв Красноярской лесостепи // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология*. 2011. № 1 (13). С. 5-10.
3. Zharinova N.Y., Yamskih A.A. Humus characteristics of alluvial dark-humus soils of Krasnoyarsk forest-steep // *Vestn. Tom. gos. un-ta. Biologiya*. 2011. Vol. 1. No. 13. P. 5-10 (in Russian).
4. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.
5. Orlov D.S., Grishina L.A. Workshop on the chemistry of humus. M.: Izd-vo MGU, 1981. 271 p. (in Russian).
6. Lupachev A., Abakumov E., Gubin S. The influence of cryogenic mass exchange on the composition and stabilization rate of soil organic matter in cryosols of the Kolyma Lowland (North Yakutia, Russia). *Geosciences*. 2017. No 7. P. 24. DOI: 10.3390/geosciences7020024.
7. Szymański W., Wojtuń B., Stolarczyk M., Siwek J., Waścińska J. Organic carbon and nutrients (N, P) in surface soil horizons in a non-glaciated catchment, S.W. Spitsbergen. *Polish Polar Research*. 2016. No. 37. P. 49-66. DOI: 10.1515/popore-2016-000.
8. Поляков В.И., Чегодаева Н.А., Абакумов Е.В. Молекулярный и элементный состав гуминовых кислот выделенных из почв Российской Арктики // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология*. 2019. № 47. С. 6-21. DOI: 10.17223/19988591/47/1.
9. Polyakov V.I., Chegodaeva N.A., Abakumov E.V. Molecular and elemental composition of humic acids isolated from selected soils of the Russian Arctic // *Vestn. Tom. gos. un-ta. Biologiya*. 2019. No 47. P. 6-21. DOI: 10.17223/19988591/47/1 (in Russian).
10. Чимитдоржиева Г.Д. Органическое вещество холодных почв. Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра, 2016. 386 с.
11. Chimitdorzhieva G.D. Organic matter in cold soils. Ulan-Ude: Izdatel'stvo Buryatskogo nauchnogo tsentra, 2016. 386 p. (in Russian).
12. Zubrzycki S., Kutzbach L., Pfeiffer E.-M. Permafrost-affected soils and their carbon pools with a focus on the Russian Arctic. *Solid Earth*. 2014. No. 5. P. 595-609. DOI: 10.5194/se-5-595-2014.
13. Kirpotin S.N. Western Siberia in a changing climate. *International J. Environmental Studies*. 2014. Vol. 71. No. 5. P. 591-594. DOI: 10.1080/00207233.2014.945695.
14. Cazzolla Gatti R., Callaghan T.V., Rozhkova-Timina I., Dudko A., Lim A., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N., Pokrovsky O.S. The role of Eurasian beaver (*Castor fiber*) in the storage, emission and deposition of carbon in lakes and rivers of the River Ob flood plain, western Siberia. *Science of the Total Environment*. 2018. No. 644. P. 1371-1379. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.042.
15. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
16. Orlov D.S. Humic acids of soils and the general theory of humification. M.: Izd-vo MGU, 1990. 325 p. (in Russian).
17. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
18. Popov A.I. Humic substances: properties, structure, education / Pod red. E.I. Ermakova. SPb.: Izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2004. 248 p. (in Russian).