

26. Гар К. А. Инсектициды в сельском хозяйстве, М., 1974.
27. Богдарина А. А. Физиологические основы действия инсектицидов на растения. Изд. с.-х. литературы, журналов и плакатов, 1961.
28. H. Lentz, W. Liechmann, Physical—chemical properties of humic acids. Transactions of the international symposium Humus et planta v, Prague, 1971.
29. Ziechmann, W. The structure of humic substances and their formation by e-donor-acceptor-relations International symposium on soil organic matter studies, Brunswick, 1976.
30. Weis S., Nakamoto T. Prve waf. Al. Sei, 47, 1400, 1961.
31. Paleg Z. G. Physiological effect of gibberelic acid. I On carbohydrate metabolism and amylase activity of barley endosperm.

Проблемная лаборатория по гуминовым удобрениям  
Днепропетровского СХИ.

УДК 631.411.4.001.5

## ИЗУЧЕНИЕ «БИОКОСНЫХ» ГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. С. ДРАГУНОВ, Н. Г. КАБЛОВА

Академик В. И. Вернадский [1] указывал, что в биосфере следует различать три типа естественных тел: живые (растения, насекомые и т. д.), косные (горные породы, кварц и т. д.) и биокосные (почва, озерная вода и т. д.). Исходя из этой классификации, торф, сапрпель следует отнести к биокосным телам, а бурый уголь, окисленный каменный уголь, как горные породы — к телам косным, хотя все эти естественные тела по существующей терминологии содержат одни и те же соединения — гуминовые, гиматомелановые кислоты, фульвокислоты и гумины, являющиеся специфической особенностью почв.

Мы считаем, что гуминовые кислоты, фульвокислоты и т. д., выделенные из почв, торфов, сапрпелей, следует называть веществами биокосными, а выделенные из бурых и окисленных каменных углей — косными. Этим различием в названии подчеркивается необходимость различного подхода к изучению тех и других, к методам их выделения, хотя по ряду химических показателей у них много общего.

В одной из наших работ мы указывали [2], что торфяные гуминовые кислоты обладают неэксплицитными (размытыми) свойствами. То же самое можно сказать относительно всех биокосных и косных гуминовых веществ. Это обстоятельство было причиной того, что гуминовые вещества не явились до настоящего времени предметом исследования как химические соединения и не вошли в учебники органической химии.

В учебнике органической химии Берцелиуса, изданном в 1839 г., специфические гумусовые соединения рассматривались наряду с другими природными органическими соединениями,

так как Берцелиус приписывал им постоянный состав. Постоянство состава — это основной критерий по Прусту для того, чтобы считать вещество химическим соединением; все же вещества, имеющие переменный состав, являются смесями и не подлежат изучению химиками. Другой французский ученый Бертолле считал, что состав и строение вещества зависит от способа его получения и что между двумя какими-нибудь соединениями, например,  $FeS$ ,  $FeS_2$ , возможны решительно все переходы. Как известно, в этом споре двух направлений, происходившем в 1801—1808 гг., победителем оказался Пруст. Тогда же был установлен и закон постоянства состава.

Ученик Берцелиуса Мульдер рассматривал гуминовые соединения как индивидуальные безазотистые соединения, имеющие постоянный и разнообразный состав. Вопрос, содержат ли гуминовые кислоты в своем составе азот или не содержат, долгое время оставался дискуссионным, хотя уже исследования Германа показали, что в состав гуминовых веществ входит азот. Однако большое разнообразие состава природных гуминовых кислот и их неэксплицитные свойства привели к тому, что химики перестали изучать природные гуминовые кислоты, не считая их химически индивидуальными соединениями и как неподчиняющиеся закону постоянства состава. Так что известное выражение Олеха, что гумус «*Chemicogum stux et scandalum*», сказано не совсем по адресу. Уместно напомнить, что примерно через 100 лет после начала работ Берцелиуса и Мульдера в почвоведении, в торфоведении возникают сомнения в реальном существовании гуминовых кислот и их кислотной природы. Так, Бауманн и Гулли отрицали существование гуминовых кислот, а их кислотные свойства приписывали коллоидной природе. Подобный неверный взгляд, как известно, был вскоре опровергнут рядом ученых [13]. Начиная с 1920 года, химики Стадников [5], Свен Оден [14], Шмук [6] и другие заложили основу химического подхода к изучению гуминовых соединений почв, торфов, углей. Была разработана методика выделения гуминовых веществ из почв, торфов и углей. По способности гуминовых веществ растворяться в воде, спирте и щелочных растворах они были разделены на фульвокислоты (Свен Оден), гиматомелановые (Гойпе Зейлер), гуминовые кислоты (по Стадникову гумусовые) и нерастворимые гумины. Была разработана методика определения функциональных групп — карбоксильных и фенольных гидроксильных.

Характеризуя работу химиков в рассматриваемый нами период, Т. Л. Стадников пишет: «Двадцатые годы настоящего столетия прошли для химиков в напряженных исследованиях в

области медленных изменений растительного материала. Это изучение было вызвано плодотворной теорией Franz Fischer о роли лигнина в образовании углей и привело к созданию химии превращений богатого лигнином растительного материала под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов...». Необходимо подчеркнуть, что единство происхождения гуминовых соединений прежде всего указывало на необходимость искать общие признаки и свойства у всех гуминовых соединений: почвенных, торфяных, угольных. Это направление сознательно, а часто подсознательно поддерживает большинство исследователей и в настоящее время.

Деление гуминовых кислот на биокосные и косные требует искать различия у тех и других. И в первую очередь для биокосных гуминовых кислот мы должны искать различия для почвенных гуминовых соединений, выделенных из почв различных зон, для выделенных из торфов не только из различных видов, но и в зависимости от глубины залегания торфяного слоя, что, как правило, связано со временем образования этого слоя торфяника. Различия гуминовых соединений, выделенных из различных объектов, касаются как строения специфических гуминовых соединений, их фракционного состава, так и индивидуальных химических соединений, с ними связанных: аминокислот, углеводов, ферментов, витаминов и т. д.

Какие из индивидуальных соединений связаны с гуминовыми кислотами, а какие выделяются совместно, являются примесью и требуют очистки — эти вопросы согласуются прежде всего с методом выделения гуминовых соединений из почв торфов и сапропелей. Здесь уместно спросить, возможно ли изучение гуминовых соединений почв, торфов и сапропелей без предварительного их выделения? Эта задача, по-видимому, будущего. Успехи физиков и физиков-химиков в области твердого тела привели к тому, что уже в настоящее время особой отраслью науки становится химия твердого тела. Это дает право считать, что параллельно с изучением твердых кристаллических веществ, пластмасс и др. можно подойти к изучению гумуса почв, торфов и сапропелей, тем более, что в области изучения углей уже сделаны значительные успехи.

Например, пытаются судить о качестве кокса, полученного из угля, на основе изучения отражательной способности витринита. Данные рентгенструктурного анализа углей позволяют сделать вывод о структуре их компонентов, не разделяя их на составляющие компоненты. Подобного рода работы известны также и для почв. По данным Д. С. Орлова, на разломе черноземной почвы обнаруживается такой же характер текстуры, как

и у выделенных из этой почвы гуминовых кислот [10]. Характерные полосы поглощения в инфракрасном спектре гуминовых кислот наблюдаются и для исходного образца почвы [11].

Тем не менее исследование выделенных из каустобиолитов и почв гуминовых кислот остается решающим при определении их молекулярной массы и суждений о химической структуре. Д. С. Орлов пишет: «...не сомневаясь в реальности гуминовых кислот и сравнительно слабого влияния на них экстрагентов, мы считаем все же необходимым подчеркнуть, что получение препаратов гумусовых кислот неизбежно влечет за собой пусть малые, но обязательные изменения выделенных веществ». Мы добавим, что эти изменения зависят от условий и приемов выделения гумусовых кислот. Сравнивая результаты выделения из торфов гуминовых кислот жестким методом Инсторфа и более мягким, примененным нами, можно судить не только о прочности связи их в гумусе торфа, но и о характере тех органических соединений, с которыми гуминовые кислоты реагировали, а также о побочных процессах, происходящих с органическими компонентами торфа при воздействии на них кислот или щелочей.

При сравнении данных группового анализа по двум методам для соснового и тростникового торфа прежде всего следует отметить резкое повышение выхода фульвокислот и легкогидролизуемых редуцирующих и нередуцирующих веществ по методу Инсторфа. Но для некоторых исследованных нами торфов (медиум,  $R=15\%$ ; фускум,  $R=10\%$ ; шейхцериевый,  $R=22\%$ , и гипновый,  $R=20\%$ ) при резком повышении выхода фульвокислот по методу Инсторфа наблюдалось увеличение выхода легкогидролизуемых нередуцирующих веществ по мягкому методу. Часть неокрашенных и нередуцирующих веществ попала в раствор фульвокислот.

Выход легкогидролизуемых веществ по методу Инсторфа обусловлен кислотным гидролизом углеводов, а также пептидов, находящихся в торфе как в свободном, так и в связанном с гумусовыми веществами состоянии. В процессе гидролиза происходит не только инверсия полисахаридов до моносахаридов, уроновых кислот и деструкция пептидов до аминокислот и других нередуцирующих веществ, но и разрыв углерод-углеродных связей в некоторых гумусовых соединениях, что приводит к образованию фульвокислот, чем отчасти и можно объяснить повышенный выход фульвокислот по методу Инсторфа.

При извлечении гумусовых веществ по мягкому методу деструкции полисахаридов и пептидов до моносоединений не происходит. Однако в щелочной среде возможен гидролиз не-

которых эфирных связей гумусовых кислот с углеводами с отщеплением полисахаридов, которые могут попасть в раствор фульвокислот и тем самым повысить выход легкогидролизуемых редуцирующих веществ. Для шейхцериевого верхового торфа содержание редуцирующих легкогидролизуемых веществ, перешедших в раствор фульвокислот, равняется 8,62% на органическую массу торфа, для осокового низинного — 10,53 и для пушицево-сфагнового — 10,61.

Таблица 1

Определение группового состава низинных торфов по двум различным методам

Компоненты органического вещества торфа	Выход на органическую массу, %			
	тростниковый		сосновый	
	R = 50% W = 83,9% A = 16,24%		R = 60% W = 81,7% A = 11,55%	
	метод			
	Инс-торф	мягкий	Инс-торф	мягкий
Фракция декальцирования	—	1,32	—	1,20
Фракция спиртовая	—	2,33	—	1,44
Фракция бензольная	4,88	3,45	2,28	1,53
Гуминовые кислоты	50,30	70,18	47,20	56,14
Фульвокислоты	13,76	0,71	27,07	3,98
Сумма гуминовых и фульвокислот	64,06	70,89	74,27	60,12
Легкогидролизуемые редуцирующие	8,51	2,50	4,92	1,27
Легкогидролизуемые нередуцирующие	9,79	1,09	6,39	2,09
Сумма редуцирующих и нередуцирующих	18,30	3,59	11,31	3,36
Трудногидролизуемые редуцирующие (целлюлоза)	2,13	0,45	9,77	1,63
Трудногидролизуемые нередуцирующие	—	10,08	—	5,62
Негидролизуемый остаток	10,43	6,29	1,75	24,74
Сумма	99,80	98,40	99,38	99,64

Высокий процент негидролизуемого остатка для соснового торфа, полученного по мягкому методу, и уменьшение для тростникового может быть объяснено особенностью свойств полисахаридов этих торфов. Для тростника характерны полисахариды глюкоуроноарабоксиланы, для сосны обыкновенной *Pinus silvestris* — галактоглюкоманнаны и 4—0 метилглюкоуроноарабоксилан.

Особенностью ксилоуридов является способность продуктов их инверсии в кислой среде образовывать стойкие к после-

дующему воздействию щелочей и кислот гуминоподобных веществ, ведущих к накоплению «кажущегося лигнина». Именно этим объясняется увеличение негидролизуемого остатка по методу Инсторфа для тростникового торфа.

Ксилоурониды — полисахариды, хорошо растворимы в щелочах. Они могут образовывать сложные эфиры с фенолкарбоновыми и другими органическими кислотами, а следовательно, и с гумусовыми веществами. За счет этого уменьшается негидролизуемый остаток и повышается выход гуминовых кислот по мягкому методу.

Полисахариды сосны обыкновенной — галактоглюкоманнаны плохо растворимы в слабых щелочах и способны под воздействием их приобретать устойчивость к последующему кислотному гидролизу, что приводит к резкому увеличению негидролизуемого остатка по мягкому методу.

Таким образом, в процессе выделения гумусовых веществ любым существующим в настоящее время методом неизбежны некоторые изменения выделенных гумусовых веществ, которые зависят не только от метода их выделения, но и обусловлены характером самого органического вещества торфа.

#### Выводы

1. Предложено природные гуминовые кислоты разделять на биокосные и косные по характеру субстрата, из которого они выделены.

2. Всякое выделение гуминовых кислот из субстрата приводит к более или менее глубокому их изменению.

3. Знание химического состава гемицеллюлоз растений-торфообразователей позволяет судить о тех изменениях в групповом составе торфов, которые получатся при анализе по одной из методик.

Для познания неизменной природы гуминовых кислот наряду с химическими методами следует широко использовать физические, позволяющие изучать торф и почву.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский. Проблема биогеохимии, II изд. АН СССР, М.-Л., 1939.
2. С. С. Драгунов, А. П. Рождественский. Химическая характеристика и особенности растворения торфяных гуминовых кислот. Химия твердого топлива. 1973, № 3.
3. Р. Герман. Земледельческий журнал моск. о-ва сельского хозяйства, 1836, 1837. По Тюрину И. В. Органическое вещество почв. 1937.
4. Е. Гулли. Почвоведение. 1914, № 3.
5. Г. Л. Стадников. Химия торфа, 1932.