

Применение физиологически активного гумата натрия и минеральных удобрений в виде внекорневых обработок совместно с ядохимикатами способствует ускорению разложения яда, чем и достигается уменьшение аккумуляции ядов в плодах. Это коррелирует с усилением ферментативной активности и повышением содержания аскорбиновой кислоты.

Днепропетровский сельскохозяйственный институт.

УДК 631.411.4 : 631.87.001.2

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА

Л. Ф. БОБЫРЬ

К одной из важных физико-химических характеристик гумусовых веществ относятся их окислительно-восстановительные свойства. Так как окислительно-восстановительный потенциал гумусовых препаратов зависит от рН среды [1], представлялось интересным изучить эту зависимость с целью определения различных протолитических стадий.

В силу низкой электрохимической активности гумусовых веществ [2], потенциометрическое исследование препаратов в представленной работе проводили с помощью медиаторов [3, 4]. Объектом исследования служили гуматы, фульваты и гиматомеланаты натрия, полученные из низинного осоково-тростникового торфа Замглайского месторождения. Способ их получения и физико-химическая характеристика даны в работах [5, 6, 7]. Медиатором являлась эквимольная смесь ферри- и ферроцианида. Редокспотенциал этой пары не меняется при изменении кислотности среды, что позволяет изучать окислительно-восстановительное состояние гумусовых веществ в широком диапазоне рН. Кро-

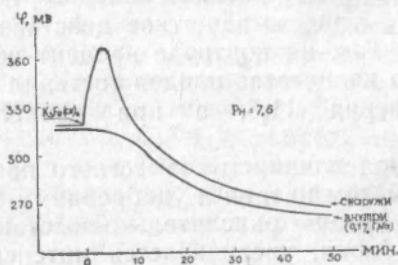


Рис. 1. Окислительная способность гумусовых веществ с помощью медиаторов и диализа

ме того, маловероятно образование комплекса между полианином гумусовой кислоты и анионом ферро- и или феррицианида.

При окредметрии гумусовых веществ учитывали методические указания о том, что буферные растворы должны иметь рН в пределах $pK \pm 1$, применяемых в качестве буфера кислоты или основания, а концентрация их должна быть по крайней мере в 20 раз больше, чем редоксактивного вещества [4]. Учитывали также возможность акватации и реокисления анионов ферроцианида и образование ассоциатов с катионами электролита при увеличении ионной силы раствора.

Все редоксизмерения проводили на 0,5 М универсальном буфере Девиса. Чтобы выровнять ионную силу при различных зна-



Рис. 2. рН-потенциал диаграммы гумусовых фракций в зависимости от сроков хранения растворов.

чениях рН среды, буфер готовили на 1 м КСl. Минимальное необходимое количество медиатора находили экспериментально методом, описанным нами ранее [8]. Редоксизмерения проводили электрончувствительным стеклянным электродом ЭОЛ-01 в паре с хлорсеребряным электродом. Усилителем служил рН-метр типа рН-121, запись потенциала велась самопишущим потенциометром КСП-4. Калибровку показаний электродов вели по хингидрону.

Для исключения ошибок в потенциометрических измерениях за счет возможной адсорбции гумусовых веществ на электродах был поставлен следующий предварительный опыт. 0,1%-ный раствор гуматов натрия в буфере (рН 7,6) помещали в целлофановый диализный мешочек, а его — в стакан с этим же буфером. Как внутри мешочка, так и в наружном растворе находились электроды для измерения редокspotенциалов. К наружному раствору добавляли небольшое количество 0,1 М $K_3Fe(CN)_6$ — 0,5 мл/100 мл

буфера. Результаты измерений представлены на рис. 1. После добавления феррицианида редокспотенциал наружного раствора сначала повышался. Затем по мере перехода $K_3Fe(CN)_6$ через диализную мембрану и восстановления гуматом натрия падал ниже исходного фонового уровня. В данном случае падение потенциала не связано с адсорбцией гумусовых веществ на электроде, так как через мембрану они не проходили. Во внутреннем растворе по мере поступления феррицианида редокспотенциал падал ниже исходного уровня до определенного стационарного значения, которое и является, очевидно, истинным редокспотенциалом гумусового препарата.

Для изучения редоксостояний различных гумусовых фракций готовили ряды пробирок. В пробирки каждого ряда добавляли по 10 мл буферной смеси в диапазоне рН от 5 до 10 через 0,1 единицы. Затем туда же вносили по 0,05 мл раствора 0,1 М $K_3Fe(CN)_6 + 0,1$ М $K_4Fe(CN)_6$. В опытные ряды добавляли по 5 мл приготовленного на воде 1,5%-ного раствора гумусовых веществ. В контрольный ряд вносили по 5 мл H_2O . Ежедневно регистрировали редокспотенциалы в пробирках контрольного и опытных рядов. В промежутках между замерами закрытые пробирки помещали в темноту.

Из полученных данных следует, что редокспотенциалы растворов исследуемых фракций изменяются с течением времени. На 4—5 сутки хранения растворов их редокспотенциалы принимают стационарные значения (рис. 2). Так, например, в первые сутки после приготовления растворов гумусовых фракций рН-потенциал диаграмма имеет несколько перегибов, свидетельствующих о наличии различных форм редоксактивного компонента, что и отмечалось нами ранее [8]. Так как с увеличением рН наклон линейных участков кривой $\varphi = f(pH)$ увеличивается, можно говорить о диссоциации окисленной формы гумусовых фракций [3].

С течением времени рН-потенциал диаграмма качественно изменилась. Появились новые изгибы и участки с уменьшением наклона, указывающие на диссоциацию восстановленной формы препаратов. Обращает на себя внимание значительное понижение окислительно-восстановительных потенциалов, особенно в щелочной области рН. Изгибы и наклоны кривой $\varphi = f(pH)$ качественно близки для всех исследуемых фракций, однако наблюдаются при различных значениях рН среды. Приведенные данные показывают, что окислительно-восстановительный потенциал гумусовых фракций падает в ряду «фульваты-гуматы-гиматомеланаты».

Интерпретация рН-потенциал диаграммы гумусовых фракций затруднена. Сложная форма кривой $\varphi = f(pH)$ позволяет считать, что вклад в окислительно-восстановительную активность гумусовых веществ могут вносить электроны не только хинонных и фенольных функциональных групп, но и других (очевидно,

—NH₂, NO₂⁻, делокализованные π-электроны). Уменьшение наклона $\frac{d\varphi}{d\text{pH}}$ в кислой среде указывает, вероятно, на образование (за счет ассоциации) димеров окисленной формы гумусовых фракций, а в щелочной — димеров восстановленной формы. Изменение редокspotенциалов препаратов с течением времени может быть связано с влиянием кислородной редоксистемы, с внутри- или межмолекулярными перестройками гумусовых веществ в растворе, а также с наличием в препаратах как обратимого, так и необратимого в окислительно-восстановительном смысле компонента.

Значительное изменение редокspotенциалов гумусовых веществ в зависимости от pH среды и сроков хранения приготовленных растворов препаратов может иметь большое значение в проявлении ими биологической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Логинов Л. Ф. Потенциометрическое исследование окислительно-восстановительных состояний гуминовых кислот.— В кн.: Тезисы докладов к совещанию по физико-химии торфа. Минск, 1977, с. 65—66.
2. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв.— М.: Изд-во МГУ, 1974.—333 с.
3. Оксредметрия/Под ред. Никольского Б. П. и Пальчевского В. В.— Л.: Химия, 1975.—304 с.
4. Вольке Дж. Электрохимические свойства в растворах.— В кн.: Физические методы в химии гетероциклических соединений.— Мл.— Л.: Химия, 1966, с. 227—317.
5. Реутов В. А., Репка В. П., Кравченко Р. Н., Куксин Е. М. Технология заводского производства физиологически активного безбалластного препарата гуматов натрия.— В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровск, 1980, т. VII, с. 165—177.
6. Корбанюк Р. А., Кравченко Р. Н., Сумина А. Д., Реутов В. А. Сравнительная характеристика физиологически активных препаратов гумусовой природы методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровск, 1980 т. VII, с. 22—33.
7. Реутов В. А., Кравченко Р. Н. Фракционирование гумусовых веществ торфа, физико-химическая характеристика фракций и физиологическая активность.— В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровск, 1973, т. IV, с. 50—57.
8. Бобырь Л. Ф., Епишина Л. А. О связи между окислительно-восстановительным состоянием гуминовых веществ и их биологической активностью.— В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровск, 1980, т. VII, с. 41—53.

Днепропетровский сельскохозяйственный институт.