

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Л. Ф. ЛОГИНОВ, И. Д. КОМИССАРОВ

Не рассматривая проблему молекулярного строения гуминовых кислот в целом, считаем необходимым более детально остановиться на отдельных свойствах гуминовых веществ, на которые обратили внимание исследователи в своих работах в последнее время. В состав макромолекул гуминовых кислот входит достаточно сложная по функциональному составу и динамичная по свойствам обратимая окислительно-восстановительная система. Окислительно-восстановительные свойства гуминовых кислот можно описать окислительно-восстановительными потенциалами, которые независимо от субстрата и способов выделения, очистки описываются уравнением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{b}{2} \lg \frac{\prod_{i=1}^{q-n} \text{Пк}_i^0}{\prod_{i=1}^p \text{Пк}_i} + \frac{b}{2} \lg \frac{C^0}{C} + \frac{b}{2} \lg \sum_{t=0}^{p-r} h^{p-t} \text{Пк}_t - \frac{b}{2} \lg \sum_{s=0}^{s-q} h^{q-s} \text{Пк}_s^0 + \frac{b}{2} \lg h^n, \quad (1)$$

где: φ_0 — кажущийся стандартный окислительно-восстановительный потенциал, Пк_i^0 ; Пк_i — произведение кажущихся протолитических констант диссоциации окисленных и восстановленных форм, C^0 ; C — суммы концентраций окисленных и восстановленных форм, q ; p — число последовательных стадий диссоциаций кислого типа окисленных и восстановленных форм, n — число стадий диссоциации основного типа; $b = \frac{2.3RT}{F}$, R — универсальная газовая постоянная; T — температура среды; F — число Фарадея; h — активность водородных ионов. В соответствии с уравнением (1), по величине окислительного потенциала гуминовых кислот можно дифференцированно изучить кислотные и окислительно-восстановительные свойства и определять направления процессов с их участием. Практическое осуществление таких исследований ставит перед экспериментатором задачи: первая — создание автоматической потенциометрической установки, состоящей из герметичной термостатированной ячейки с непрерывным перемешиванием раствора, коммутатора электродов, рН-метра и высокоомного милливольтметра с автоматической регистрацией величин, автоматического дискретного дозатора, линии подготовки газа; вторая — теоретическая интерпретация экспериментальной зави-

зависимости окислительного потенциала от активности водородных ионов среды.

Экспериментально измеряется значение потенциала гуминовых кислот с помощью платинового электрода в растворе с постоянной ионной силой 0,3 по KCl при различных значениях pH среды в атмосфере аргона. В соответствии с особенностью эксперимента сумма первых трех слагаемых уравнения (1) есть некоторая константа φ_m — максимальный кажущийся стандартный потенциал гуминовых кислот. Анализ экспериментальной зависимости окислительного потенциала гуминовых кислот несколько упрощается с помощью значений производных потенциала по pH, т. е. $\frac{d\varphi}{dpH}$, в исследуемой области pH среды. В ряде руководств по редоксиметрии рассматривается приближенная форма: $\frac{d\varphi}{dpH} = -$

$-\frac{b}{2} \{r - t + s + n\}$ (2), которая может успешно применяться лишь в условиях кислой среды при $pH < pK_1$ и $pH < pK_1^0$ или щелочной — $pH > pK_p$; $pH > pK_q^0$. Таким образом, анализ экспериментальной зависимости окислительного потенциала в достаточно кислых и щелочных средах позволяет однозначно определить величину n и разность $p - q$.

Численные значения p и q определяют по характеру изменения потенциала в слабо кислых и щелочных средах. Перегибы кривой окислительного потенциала с увеличением абсолютного значения тангенса угла наклона обусловлены переходами от одной ионизированной формы к другой в окисленных состояниях. Число таких перегибов на кривой потенциала может совпадать с величиной q . Перегибы кривой потенциала с уменьшением тангенса угла наклона двух смежных участков происходят при переходах от одной диссоциированной формы к другой восстановленного состояния в макромолекуле. Количество таких перегибов позволяет оценить величину p . При близких значениях отдельных констант диссоциации окисленных и восстановленных форм, т. е. $K_s^0 \approx K_t$, число перегибов на кривой потенциала становится меньше величин p и q . Экспериментальное определение максимального стандартного потенциала φ_m осуществляется путем линейной экстраполяции, полученной в результате исследований кривой окислительного потенциала до pH равной нулю с теоретическим значением тангенса угла наклона $-\frac{b}{2} (p - q + n)$. Величина первых кажущихся констант диссоциации K_1 или K_1^0 должна удовлетворять уравнению Оствальда.

Исследования окислительно-восстановительных состояний в макромолекулах гуминовых кислот показали, что свойства окис-

Таблица 1

Константы равновесий окислительно-восстановительных состояний
гуминовых кислот в водных растворах KCl с ионной силой 0,3 при 25 °С
в атмосфере аргона

№ обр	Субстрат	Способ извлечения обра- ботки	Величины физико-химических констант											
			pK ₁ pK ⁰ ₁	pK ₂ pK ⁰ ₂	pK ₃ pK ⁰ ₃	pK ₄ pK ⁰ ₄	pK ₅ pK ⁰ ₅	pK ⁰ ₆	pK ₇ pK ⁰ ₈	Φ _m мВ	p-q+n	n	Φ' ₀ мВ	[ПМЦ] 10 ⁻¹⁷ е/г
1.	Солонец мелко- столочатый	1-я фракция	3,50 3,84	3,50 8,03	4,72 10,79	7,07 —	9,26 —	11,06	— —	946	4	1	140	0,534
2.	»	HCl и HF	3,54 5,15	4,36 9,44	5,79 11,41	9,20 —	9,90	11,88	— —	931	4	1	41	106,4
3.	»	2-я фракция	2,98 4,26	4,97 7,33	5,82 9,47	5,83 10,31	8,14 10,54	9,18	10,18 11,50	918	4	1	113	2,48
4.	Луговая карб. почва	1-я фракция	3,00 3,50	4,23 7,50	5,91 10,22	9,56 12,24	9,95 —	12,05	— —	776	3	1	111	2,58
5.	»	HCl и HF	2,50 2,71	2,50 5,00	6,00 9,26	6,36 12,53	8,81 —	13,83	— —	726	3	1	44	143,2
6.	»	2-я фракция	3,00 4,26	3,65 4,29	5,17 7,88	5,18 11,39	5,52 11,40	6,48	6,96 12,06	1112	5	2	148	0,429
7.	Торф низинный	0,1 нNaOH	3,00 3,30	3,00 4,65	4,15 10,01	4,86 11,12	5,68 —	8,18	10,80 —	788	4	1	116	2,44
8.	»	0,5 нNaOH	3,00 2,92	3,00 6,08	4,15 10,00	5,25 11,41	5,94 —	9,58	11,08 —	801	4	1	120	1,56

лительно-восстановительных систем значительно различаются в зависимости от исходного сырья и способа выделения (табл. 1). Оно проявляется в количестве протолитических стадий, находящихся в динамическом равновесии, в реакционных способностях стадий, величиной максимальных стандартных потенциалов. Последовательная обработка гуминовых кислот соляной и плавиковой кислотами с целью деминерализации не приводит к существенным изменениям окислительно-восстановительных состояний. Деминерализация гуминовых кислот способствует уменьшению максимальных кажущихся стандартных потенциалов и уменьшению кажущихся констант диссоциации завершающих стадий окислительно-восстановительных равновесий.

Наиболее сложной функциональной зависимостью потенциала характеризуются гуминовые кислоты луговой карбонатной почвы второй фракции по Тюрину.

Электронный парамагнетизм гуминовых кислот является одним из фундаментальных свойств молекулярной структуры, механизм образования которого пока неизвестен. Нами была сделана попытка установить закономерность между окислительно-восстановительными и парамагнитными свойствами гуминовых кислот, которой характеризуются все исследованные в нашей лаборатории гуминовые препараты. Величина максимального кажущегося стандартного потенциала такой универсальностью не обладает (табл. 1).

Из величины потенциала G_m было исключено слагаемое, характеризующее реакционную способность функциональных групп окислительно-восстановительной системы:

$$G_0 = G_m + \frac{b}{2} \lg \text{Пк}_i^0 - \frac{b}{2} \lg \text{Пк}_i \quad (3)$$

Окислительный потенциал G'_0 по численному значению близок к величине кажущегося стандартного потенциала окислительно-восстановительной системы, так как отношение концентраций $\frac{C^0}{C}$ находится в пределах единиц. Линейная зависимость окислительного потенциала G'_0 от логарифма содержания парамагнитных центров в гуминовых кислотах позволяет получить закономерность следующего вида:

$$[\text{ПМЦ}] = 1,41 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-\frac{G'_0}{41,2}}, \quad (4)$$

где $[\text{ПМЦ}]$ — количество парамагнитных центров на 1 г органического вещества гуминовых кислот; G'_0 — окислительный потенциал в милливольтгах.

Таким образом, исследования окислительно-восстановительных состояний гуминовых кислот позволяют получить, наряду с индивидуальными особенностями той или иной группы гуминовых веществ, некоторые общие закономерности, которые присущи гуминовым кислотам.

Тюменский сельскохозяйственный институт

УДК 631.411.4.001.2:631.46

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГУМУСА С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ПОЧВ ЗАПАДНОГО УЧАСТКА БАМа

**В. П. КИСЛИЦИНА, Е. М. ЖДАНОВА, Е. А. СУДАКОВА,
М. В. ФРОЛОВА**

Органическое вещество является одним из основных компонентов почвы и ее плодородия. Почвенный гумус — продукт сложнейших биохимических взаимоотношений веществ растительного и животного происхождения с микробным миром почвы.

Важнейшим биологическим процессом, участвующим в синтезе гумусовых веществ почвы, является деструкция целлюлозы. Работами М. М. Кононовой [1] установлено, что на ранних этапах гумификации, когда еще лигнифицированные ткани остаются неизменными, целлюлоза распадается с образованием гумусовых веществ.

В условиях дерново-луговых почв западного участка БАМа целлюлозоразрушители в основном приурочены к верхнему горизонту почвы (0—20 см), с глубиной их количество уменьшается. Это связано прежде всего с самим процессом минерализации органики. В результате одна часть органического вещества минерализуется до воднорастворимых соединений, другая полимеризуется в малоподвижные молекулы постоянного гумуса (сложные кислоты, углеводороды, лигнин, полифенолы). С глубиной изменяются все параметры и, следовательно, биохимическая характеристика почвы, что сказывается на деятельности целлюлозоразрушающих микроорганизмов. Отсюда возникают коррелятивные связи между количеством целлюлозоразрушителей и гумусом в верхнем слое дерново-луговых почв и на глубине по профилю.

Исследования показали, что процент грибов в дерново-луговых почвах превалирует, энергия разложения клетчатки падает на долю бактерий и частично актиномицетов.

Количественный показатель микрофлоры почв свидетельствует о потенциальной возможности протекания в почвах тех или