

DOI10.31029/vestdnc76/2

УДК 631.4, 581.132(134)

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГУМУСИРОВАННОСТИ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ СЕВЕРНОГО ДАГЕСТАНА

**А. Т. Маммаев**, ORCID: 0000-0003-0948-8850

**М. Х.-М. Магомедова**, ORCID: 0000-0001-8182-6952

**М. Ю. Алиева**, ORCID: 0000-0002-0406-4111

**Е. В. Пиняскина**, ORCID: 0000-0003-0956-7110

**А. Б. Биарсланов**, ORCID: 0000-0001-5814-2587

Прикаспийский институт биологических ресурсов ДФИЦ РАН

---

Проведены исследования зависимости оптических параметров засоленных почв Дагестана от содержания гуминовых веществ. Прослеживается прямая корреляция интенсивности флуоресценции почв от содержания почвенного гумуса. Высокая чувствительность метода оптического зондирования почвы с точки зрения дифференциации органического углерода обуславливает преимущество данного метода перед другими, чувствительность которых постоянна и которой при малых различиях в содержании гуминовых кислот может оказаться недостаточно для выявления органики в почвах. Рассматривая параметры флуоресценции почвы, можно оценивать и прогнозировать стадийные изменения в почвенно-растительных системах в условиях эволюции почвенного покрова под влиянием климатического потепления.

The dependence of the optical parameters of saline soils of Daghestan on the content of humic substances has been studied. There is a direct correlation between the fluorescence intensity of soils and the content of soil humus. High sensitivity of the method of optical sensing soils from the point of view of differentiation of organic carbon determines advantage of this method over others which sensitivity is constant and, at small differences in the content of humic acids, may be insufficient to detect organic substance in soils. Considering the fluorescence parameters as the state of the soil, it is possible to evaluate and predict stadial changes in soil-plant systems under external influences of environmental factors at early stages in the conditions of soil cover evolution under the influence of climatic warming.

Ключевые слова: почвы, флуоресценция, гуминовые вещества, оптическое зондирование.

Keywords: soil, fluorescence, humic substances, optical sensing.

### Введение

Вопрос о роли гумуса в почвообразовании и развитии природных систем является предметом широких дискуссий и серьезных научных обобщений. Составляя более половины органического углерода почв, гуминовые вещества (ГВ) в значительной мере влияют на их основные физико-химические свойства. Значительный вклад гуминовых соединений в формирование качественных и количественных характеристик засоленных почв широко обсуждается в научной литературе в связи со сдвигом почвенных процессов к аридизации и опустыниванию [1–3]. Гумус обладает достаточной консервативностью, позволяющей считать его одной из системных характеристик почв. В то же время его происхождение и оценка влияния химического состава на почвообразование далеки от полного выяснения [2–5].

В научной литературе имеются единичные исследования, посвященные люминесценции почв и почвенных компонентов [6–9].

Значительные перспективы в этой области открываются при использовании люминесцентных методов для анализа флуоресцирующей части ГВ. Большое преимущество и особенность их состоит в том, что во многих случаях они позволяют изучить состав, строение и свойства почв, не проводя мокрых химических анализов. Методы, основанные на люминесценции веществ, исключительно селективны в отличие от методов определения элементов, использующих органические реагенты. Избирательность люминесцентного анализа можно повысить, варьируя экспериментальные условия (длину волны возбуждения и регистрации сигнала, химические параметры,

---

например рН раствора, температуру и т.д.). Достоинства флуориметрических методов (экспрессность, мультикомпонентность, высокая точность на качественном и количественном уровне, чувствительность, воспроизводимость и низкая цена) становятся решающим доводом в пользу попыток их внедрения в мониторинг окружающей среды, поскольку они позволяют изучать природную систему почв без какой-либо предварительной подготовки [10–11].

Принимая во внимание большое практическое и теоретическое значение изучения динамики изменения органического вещества в засоленных почвах в нашей работе была поставлена цель – исследовать растворенные органические вещества на основе структуры и динамики спектров их флуоресценции, поскольку именно гуминовые вещества содержат ароматические группы, ответственные за флуоресценцию органической субстанции почвы.

### Методика

Для сравнительного изучения флуоресцентных показателей почв отбор материала проводился на севере Республики Дагестан:

– разрез № 505. Местоположение: Республика Дагестан, прибрежная полоса Кизлярского залива. Координаты – 44° 31.496'С, 46° 36.895'В. Тип и вид почвы – бугристый солончак легкосуглинистый (*Gleyic Solonchaks Aridic*). Слабонаклонная равнина на север, мезорельеф бугристый. Абсолютная высота – минус 27 м. Растительность весной – сарсазановое сообщество;

– разрез № 106. Местоположение: Республика Дагестан, континентальная часть Терско-Кумской низменности. Координаты – N 44° 39'268" E46°25'504". Тип и вид почвы – светло-каштановая (*Haplic Kastanozems Sodic*). Растительность – таврическо-полынное сообщество, с небольшим участием злаков.

Объемный вес почвы определялся буром Качинского (объем 100 см<sup>3</sup>) в трехкратной повторности [12]. Образцы почв отбирали по генетическому горизонту А, 0–10 см. Анализ почвы проводился на определение рН, катионный и анионный состав, содержание плотного остатка, гумуса, нитратного азота и подвижных форм фосфора и калия.

Подготовка водной вытяжки из почв проводилась по ГОСТ 26432-85. Для определения содержания водорастворимых солей в почвах проводился анализ водной вытяжки по общепринятой методике [13] и на системе капиллярного электрофореза «Капель-105». Измерение люминесцентных показателей водных вытяжек почв для определения массовой концентрации органических соединений (гуминовых веществ) в почве проводилось на спектрофлуориметрическом анализаторе жидкости «Флюорат 02, Панорама». Для анализа количественных характеристик гуминовых веществ с опытных площадок Р-505 и Р-106 были установлены длины волн возбуждения в области 270, 310 и 355 нм [14].

Работа на системе капиллярного электрофореза «Капель-105» и спектрофлуориметрическом анализаторе жидкости «Флюорат 02, Панорама» проводилась в АЦКП ДФИЦ РАН.

### Результаты и обсуждение

Нами проведены исследования люминесцентных характеристик водных вытяжек засоленных почв Северного Дагестана и сравнение их оптических параметров и содержания гумуса в целях внедрения нового физического показателя описания почв в информационные технологии. В предыдущих работах нами предлагался оптический метод в исследовании проблем аридизации [15,16].

В результате наших исследований выявлено, что тип (химизм) засоления почвы по анионному составу на опытной площадке Р-505 – хлоридный, на площадке Р-106 –сульфатно-хлоридный (см. таблицу). Степень засоления почвы по плотному остатку водных вытяжек на площадке Р-505 – очень сильно засоленная (> 1,4), на Р-106 – сильнозасоленная (> 0,8), но меньше, чем почва в Кизлярском заливе. Содержание гумуса в почвах с Кизлярского залива (Р-505) достоверно выше этого же показателя в почве с площадки КБС (Р-106) 3,1% к 1,7% соответственно.

Химический анализ водной вытяжки из образцов почв: бугристого солончака легкосуглинистого, Прибрежье Кизлярского залива Р-505, светлого-каштановой, Кочубейская биосферная станция (КБС) Р-106 в генетическом горизонте А 0–10 см

Разрез	Н <sup>d</sup>	Анализ водной вытяжки почв							Анализ образцов почв									
		в % от абс. сухой почвы						в мг/экв.	подвижная P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг на 100 г	подвижная K <sub>2</sub> O мг на 100 г	нитратный N мг на 100 г	гумус в %						
Р-505	5,9	3,255	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CL <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> по разности	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CL <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> по разности	6,2	56	1,04	3,1
Р-106	6,3	0,870	0,026	0,225	0,310	0,036	0,012	0,261	0,43	6,34	6,46	1,80	1,00	10,43	2,4	28	0,34	1,7

Сравнительно небольшое содержание ГВ (1–12%) определяет весь комплекс физических и физико-химических свойств почв, является весьма эффективным агентом почвенных экосистем, осуществляющим инактивацию и разрушение устойчивых к разложению поллютантов с использованием энергии солнечного света, на тяжелых глинистых почвах ГВ способствуют взаимному отталкиванию глинистых частиц за счет удаления излишних солей и разрушения компактной трехмерной структуры глины.

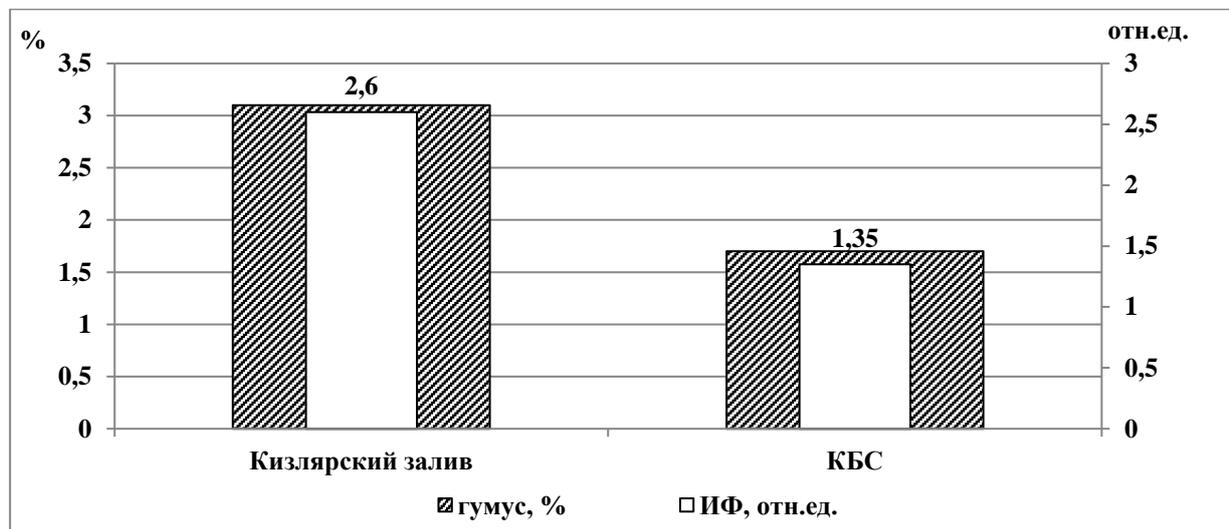


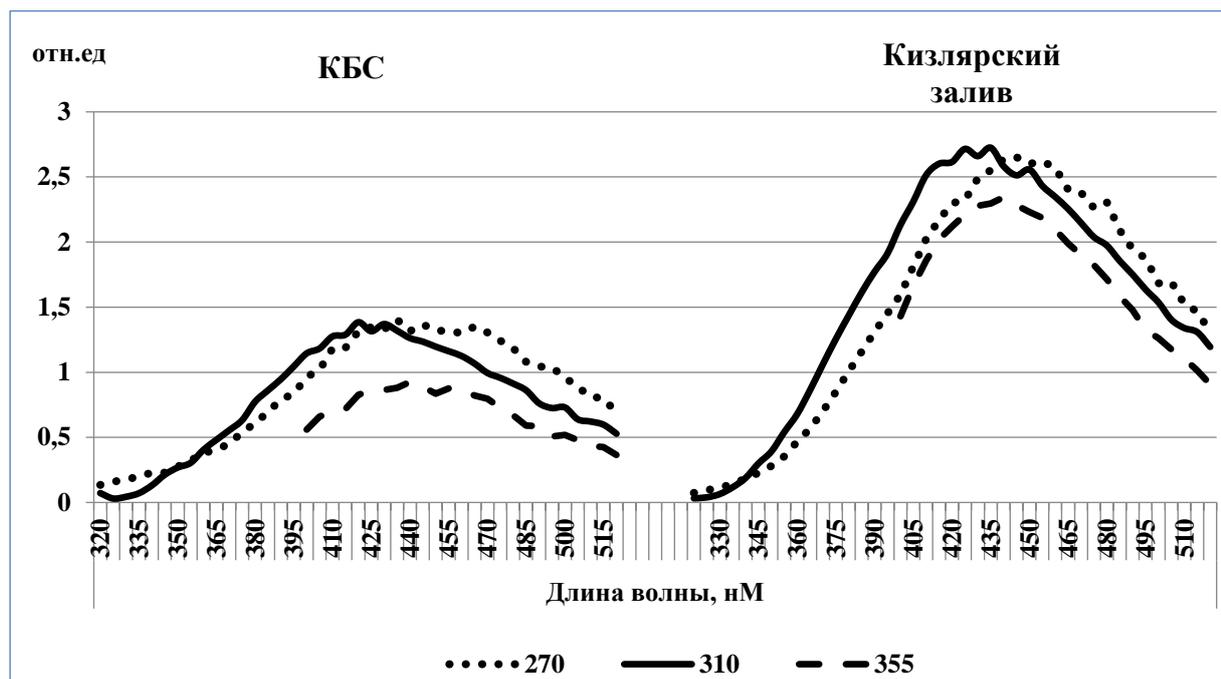
Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции водных вытяжек почв от содержания гумуса в почвах прибрежной полосы Кизлярского залива и Кочубейской биосферной станции (КБС)

При анализе зависимости интенсивности флуоресценции водных вытяжек почв от концентрации гумуса обнаружена прямая корреляция интенсивности флуоресценции водных вытяжек почв с содержанием гумуса в почве, концентрацией анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и обратная корреляция от концентрации анионов  $\text{HCO}_3^-$  (см. таблицу, рис. 1).

Возможно, это связано с тем, что бикарбонаты считаются наиболее токсичными из анионов и высокое их содержание приводит к защелачиванию почвы, часто отрицательно влияют на растения, вызывая нарушение минерального питания растений, что нередко приводит к заболеванию хлорозом, которое усиливается при недостаточном содержании гумуса, плохой структуре и неблагоприятных физических свойствах почвы [17]. Источником гумуса в основном являются сами растения, при избыточном содержании бикарбонатов рост растительности угнетен, и это может являться причиной низких показателей содержания гумуса в почве (см. таблицу) с опытной площадки Р-106 КБС и, соответственно, флуоресцентных показателей водных вытяжек почв с этой же площадки (рис. 1).

Гуминовые вещества в водных вытяжках почв обладают способностью флуоресцировать, однако их спектрально-люминесцентные свойства пока еще мало изучены. Известно, что квантовый выход флуоресценции ГВ почвенного происхождения при возбуждении длинами волн = 270, 310 или 355 нм составляет 0,1–0,3% [14, 18]. Анализ спектров флуоресценции может быть первым этапом в выявлении их структуры, поскольку особенности и характеристики полос флуоресценции несут информацию о составе, структурных особенностях и их генезисе [19].

Обнаружены достоверные различия в квантовом выходе флуоресценции и прямая корреляция ее с содержанием гумуса при всех трех длинах возбуждения (270, 310 и 355 нм) – чем меньше содержание гумуса в почвах, тем ниже показания интенсивности флуоресценции ГВ в водных вытяжках почв (см. таблицу, рис. 2).



**Рис. 2.** Интенсивность флуоресценции водных вытяжек почв прибрежной полосы Кизлярского залива и Кочубейской биосферной станции (КБС) при различных длинах волн возбуждения (270, 310 и 355 нм)

При длинах волн возбуждения 270 и 310 максимум спектра флуоресценции дает широкую эмиссионную полосу в интервале 425–470 нм (плато), что может являться результатом наложения спектров нескольких флуорофоров в составе образцов почв с опытной площадки КБС (рис. 2). На опытной площадке Кизлярский залив такого плато не наблюдалось. По результатам исследований последних лет получены прямые доказательства наличия нескольких независимых флуорофоров, формирующих широкий без очевидных максимумов флуоресцентный спектр ГВ благодаря локализации флуорофоров на наночастицах ГВ различного размера [20–22].

При смене длины волны возбуждения с 270 на 310 нм наблюдается гипсохромный коротковолновый сдвиг максимума спектра флуоресценции в более коротковолновую область на 20–30 нм «синий сдвиг», который никак не зависит от различий в содержании гумуса на двух опытных площадках (рис. 2). Положение максимума спектра флуоресценции при возбуждении длинами волн от 270 и 355 с двух опытных площадок оставалось постоянным и находилось в более длинноволновой области и не проявляло достоверного гипсохромного сдвига спектров флуоресценции.

Выявленные зависимости интенсивности люминесценции от гумифицированности почвенных образцов могут служить показателем потенциальной продуктивности и перспективности люминесцентного метода и вытеснить из практики почвенных анализов химические («мокрые») методы определения гумуса. Для определения содержания флуорофорных гуминовых веществ в образцах легкосуглинистых засоленных почв предлагается оптический параметр, получаемый на основе флуориметрического измерения концентрации гуминовых экстрактов. Показано, что для гуминовых фракций характерна тесная линейная корреляция между оптическим параметром и содержанием органического углерода. Быстрый неразрушающий флуориметрический метод может быть использован при мониторинге накопления и состояния гуминовых веществ в различных типах почв.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере : сб. науч. тр. М.: Наука, 1993. С. 16–27.

2. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
3. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1997. 75 с.
4. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России / под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 146–162.
5. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: Геос, 2009. 186 с.
6. Евсюхина К.Г., Пацаева С.В., Южаков В.И. Люминесценция органических соединений – компонентов природного растворенного органического вещества // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. 1998. № 4. С. 58–61.
7. Ефремов И.В., Савченкова Е.Э. Исследование кинетики замедленной флуоресценции почв Оренбургской области // Вестник ОГУ. 2006. № 12. С. 400–405.
8. Komada T., Schofield O.M.E., Reimers C.E. Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension // Marine Chemistry. 2002. Vol. 79. P. 81–97.
9. 3D-Fluorescence Spectroscopic Analysis of HPLC Fractionated Estuarine Fulvic and Humic Acids / M.M.D. Sierra, M. Giovanella, E. Parlanti and E.J. Soriano-Sierra // J. Braz. Chem. Soc. 2006. Vol. 17, N 1. P. 113–124.
10. Perdue E.M. Acidic Functional Groups of Humic Substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. Ed. by Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. N.Y., 1985. P. 493–525.
11. Современные инструментальные методы химического анализа почв (Лекция 1) [Электронный ресурс]. URL: <http://docplayer.ru/40397811-Sovremennye-instrumentalnye-metody-himicheskogo-analiza-pochv-lekciya-1.html> (дата обращения: 18.03.2020).
12. Качинский Н.А. Физика почв. М.: Высшая школа, 1965. 321 с.
13. Ариунушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1972. 487 с.
14. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / О.М. Горикова, С.В. Пацаева, Е.В. Федосеева, Д.М. Шубина, В.И. Южаков // Вода: Химия и Экология. 2009. № 11. С. 31–37.
15. Флуоресцентные исследования системы почва – растение / А.Т. Маммаев, М.Ю. Алиева, М.Х.-М. Магомедова, Е.В. Пиняскина // Аридные экосистемы. 2016. Т. 22, № 2. С. 48–55.
16. Об изменении оптических параметров растений в зависимости от степени засоленности почв засушливых территорий / М.Х.-М. Магомедова, М.Ю. Алиева, А.Т. Маммаев, Е.В. Пиняскина, А.В. Муртузова // Аридные экосистемы. 2019. Т. 25, № 2. С. 70–75.
17. Негруль А.М., Крылатов А.К. Подбор земель и сортов для виноградников. М.: Колос, 1964. 217 с.
18. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде / А.С. Милюков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горикова, Е.М. Працикина // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. 2007. № 6. С. 34–38.
19. Флуоресценция водных растворов промышленных гуминовых препаратов / О.Ю. Гостева, А.А. Изосимов, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.С. Якименко // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78, № 6. С. 943–950.
20. Fluorescence properties of the <5kDa molecular size fractions of a soil humic acid / C. Richard, C. Coelho, G. Guyot, L. Shaloi, O. Trubetskoy and O. Trubetskaya // Geoderma. 2011. Vol. 163, N 1–2. P. 24–29.
21. Determination of hydrophobicity and optical properties of soil humic acids isolated by different methods / Olga E. Trubetskaya, Oleg A. Trubetskoy, Guillaume Vyard, Claire Richard // Journal of Geochemical Exploration. 2013. Vol. 132. P. 84–89.
22. RP-HPLC and spectroscopic characterization of Suwannee River water NOM after concentrated urea treatment and dialysis / Olga E. Trubetskaya, Claire Richard, Guillaume Vyard, Victor V. Marchenkov, Oleg A. Trubetskoy // Desalination and Water Treatment. 2016. Vol. 57, issue 12. P. 5358–5364.

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.  
Принята к печати 26.03.2020 г.