

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМА ВЫЩЕЛОЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

К. Е. Стекольников, В. В. Котов, И. Н. Донских*, Е. С. Гридяева

Воронежский государственный аграрный университет им. К. Д. Глинки

** Санкт-Петербургский государственный аграрный университет*

Исследован элементный состав гуминовых кислот (ГК) пахотного слоя чернозема выщелоченного вариантов с различной степенью антропогенного воздействия. Установлено, что по сравнению с контрольным вариантом ежегодное систематическое внесение больших доз минеральных удобрений приводит к увеличению в ГК содержания углерода и ароматических фрагментов. Выявлено, что состав ГК почв, обработанных кальциевым мелиорантом, близок к составу, характерному для ГК контрольного варианта. Установлены восстановительный характер ГК всех исследуемых вариантов и их высокая теплотворная способность.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) образуют отдельную группу высокомолекулярных соединений, не обладающих строгим постоянством состава и свойств, но объединенных рядом четких специфических признаков. Благодаря химической гетерогенности гуминовые кислоты могут менять свой состав и свойства в ходе гумификации и при изменении условий почвообразования. Это в свою очередь позволяет использовать данные об их природе для выявления особенностей гумусообразования в той или иной почве.

ГК в сравнении с другими органическими соединениями почвы играют особую роль в гумусовом режиме почв вследствие их термодинамической и биохимической устойчивости и многообразия функций. Если свойства гуминовых кислот целинных черноземов хорошо изучены, то этого нельзя сказать о гуминовых кислотах пахотных черноземов. Исследования влияния различных систем удобрения на изменчивость физико-химических свойств и элементного состава ГК немногочисленны.

Целью работы было выявление особенностей изменения элементного состава ГК чернозема выщелоченного при длительном применении органических и минеральных удобрений и кальциевого мелиоранта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами исследованы образцы гуминовых кислот, выделенные из пахотного слоя почв абсолютного контроля, вариантов с внесением двойной дозы минеральных удобрений ($N_{120}P_{120}K_{120}$), а также с применением кальциевого мелиоранта дефеката.

Препараты ГК выделялись по методу Кононовой-Бельчиковой с последующим кондиционированием ионообменными смолами. В полученных образцах ГК определялось содержание углерода и водорода по скоростному методу Коршун и Климовой, азота — по микрометоду Дюма [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный состав ГК является одним из важных показателей, по которому можно получить представление об их строении и свойствах. Различия в элементном составе обусловлены природой и строением гуминовых кислот. Данные об антропогенном воздействии на элементный состав гумусовых кислот, включая такие аспекты, как влияние минеральных и органических удобрений, обработок, орошения, осушения почв, очень мало численны. Это, как отмечает Д.С. Орлов [2], с одной стороны, вызвано трудоемкостью выделения препаратов и их исследования, а с другой — широко распространенным мнением о сохранении устойчивости гуминовых кислот в различных вариантах землепользования. Некоторые авторы считают, что элементный состав гуминовых кислот при сельскохозяйственном использовании почв не меняется [3, 4]. В тоже время в ряде других работ [5, 6] приводятся данные о возрастании содержания углерода в процессе дегидрогенизации молекул гуминовых кислот при окультуривании почв, что свидетельствует об усложнении строения их молекул с повышением содержания ароматической части и об углублении процессов гумификации при сельскохозяйственном использовании почв.

Влияние различных систем удобрения на элементный состав гуминовых кислот чернозема выщелоченного (в массовых процентах на беззольное вещество)

Вариант	С	Н	Н	О	С/Н	С/Н	С/О
Контроль	60,4	4,5	3,5	31,6	1,14	20,40	2,55
Фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$	63,0	4,3	3,7	29,0	1,22	20,20	2,90
Фон + дефекат	59,1	5,1	3,7	32,1	0,97	18,95	2,45

По данным А.М. Лыкова [7] и Л.К. Шевцовой [8], применение органических и минеральных удобрений на разных типах почв приводит к усилению процессов новообразования ГК, что выражается в уменьшении содержания углерода и увеличении водорода по данным элементного состава. Общая тенденция к увеличению содержания углерода в ГК, испытывающих влияние удобрений, выявлена многими авторами [9]. Наиболее заметен такой эффект в ГК тяжелосуглинистой почвы, где доля углерода возросла по сравнению с контролем на 2—3 атомных процента. В песчаной почве влияние удобрений оказалось заметным только при внесении минеральных удобрений совместно с торфянонавозным компостом.

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены данные элементного состава ГК, выделенных из гумусового горизонта во всех изучаемых вариантах опыта.

Как видно из полученных данных, содержание углерода в ГК изучаемых вариантов колеблется незначительно — от 59,1 до 63,0%. Среди исследуемых вариантов выделяется почва с двойной дозой минеральных удобрений (Фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$), ГК которой содержат наибольшее количество углерода. Результаты показывают, что выявленное содержание углерода высокое даже для ГК черно-

земных почв. По данным Д.С. Орлова [2] среднее содержание углерода в ГК черноземов равно 57,9%. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что длительное сельскохозяйственное использование черноземов способствует существенному увеличению содержания углерода в ГК. Можно предположить, что систематическое ежегодное внесение высоких доз минеральных удобрений приводит к отщеплению периферических малоуглеродных фрагментов ГК и увеличению ароматических высокоуглеродных фрагментов. Отщепление алифатических цепей может произойти под влиянием микроорганизмов, а также при окислительном воздействии нитрат-ионов и сопровождающем его действии образующихся кислот.

Несколько сильнее изменяется содержание в ГК водорода. В условиях опыта оно колеблется в пределах 4,3—5,1%. Как отмечает Д.С. Орлов [2], среднее содержание водорода в ГК черноземов равно 4,05%. Различия в содержании водорода в ГК вариантов абсолютного контроля и с двойной дозой минеральных удобрений невелики, и только ГК почвы варианта фон + дефекат характеризуются высоким его содержанием (5,1%). Возможно, использование дефеката совместно с органическими удобрениями приводит к тому, что образовав-

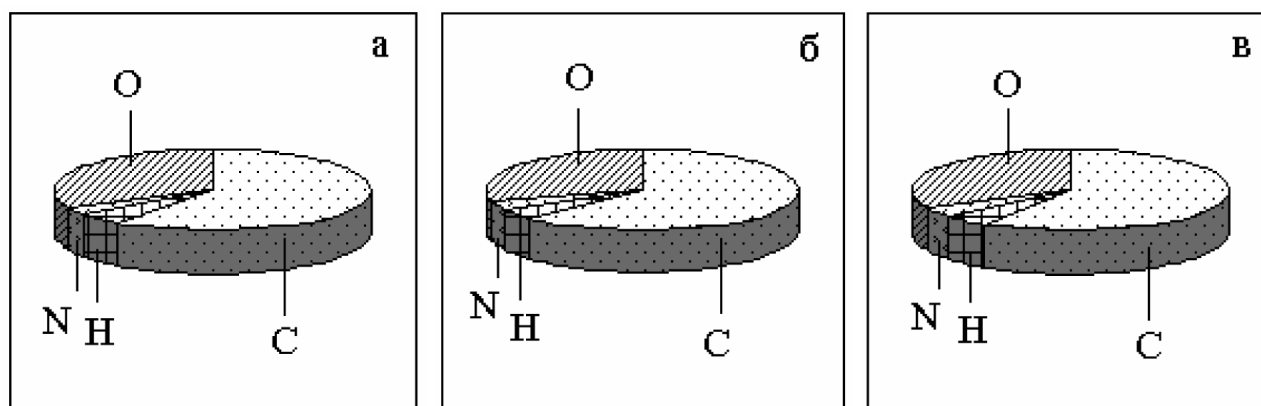


Рис. 1. Элементный состав ГК (в массовых процентах). а — абсолютный контроль, б — фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$, в — фон + дефекат

Таблица 2

Влияние различных систем удобрения на элементный состав гуминовых кислот чернозема выщелоченного (в атомных процентах на беззольное вещество) и теплота сгорания

Вариант	С	Н	N	О	Теплота сгорания, ккал/кг
Контроль	43,1	37,9	2,1	16,9	4620
Фон + N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	45,2	37,0	2,2	15,6	5305
Фон + дефекаат	40,1	41,5	2,1	16,3	4845

шиеся ГК быстро переходят в необратимые гели гуматов кальция с последующим образованием водопрочных микроагрегатов. Известно, что нахождение гуматов кальция в составе микроагрегатов способствует длительному сохранению ГК в неизменном состоянии [2].

Очень важными являются изменения содержания углерода и кислорода в элементном составе ГК. Соответствующая зависимость характеризуется уравнением [2]:

$$[O] = 82.5 - 0.84 [C], \quad (1)$$

где [O] и [C] — процентное содержание кислорода и углерода в ГК.

Как видно из данных таблицы 1, содержание кислорода колеблется в пределах 29,0—32,1%. При этом чем больше в исследуемых ГК содержание кислорода, тем меньше в них углерода. Минимальное содержание кислорода (29,0%), характеризует ГК, в которых наблюдается максимальное количество углерода (63,0%). Расчет содержания кислорода по уравнению (1) показывает, что в ГК почв абсолютного контроля оно составляет 31,7%, в варианте с двойной дозой минеральных удобрений — 29,6%, а с дефекаатом — 32,9%. Сравнение расчетных и опытных (табл. 1) данных показывает

близкие величины содержания кислорода на варианте абсолютного контроля и более высокие расчетные значения для ГК почв других вариантов.

Содержание азота в изучаемых препаратах ГК изменяется незначительно. Оно колеблется в пределах 3,5—3,7%, что ниже среднего содержания азота (3,8%) в ГК черноземов [2].

Как полагает Д.С. Орлов [2], выражение элементного состава ГК в массовых процентах не дает правильного и полного представления ни о роли отдельных элементов в строении вещества, ни о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами при различных реакциях в ходе почвообразования. Более точные показатели можно получить, используя атомные доли или атомные проценты отдельных элементов в молекулах. Соответствующие данные по элементному составу ГК, выраженные в атомных процентах, представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Как видно из таблицы 2, различия в содержании углерода в исследуемых ГК выражены сильнее, чем показанные в таблице 1. Наибольшим содержанием углерода характеризуются ГК варианта с двойной дозой минеральных удобрений, наименьшим — ГК варианта фон + дефекаат. Среднее значение имеют ГК почв варианта абсолютного контроля. Это сви-

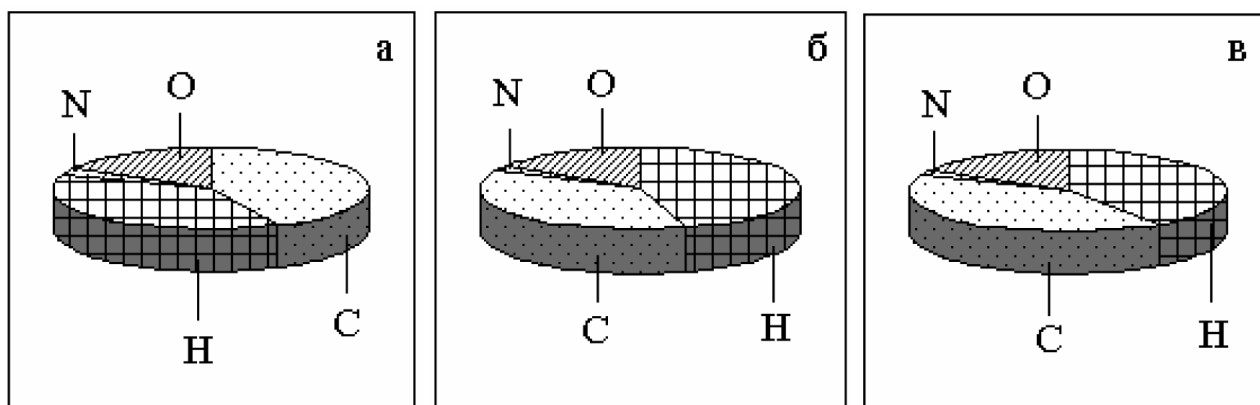


Рис. 2. Элементный состав ГК (в атомных процентах). а — абсолютный контроль, б — фон + N₁₂₀P₁₂₀K₁₂₀, в — фон + дефекаат

Атомные отношения и степень окисленности гуминовых кислот выщелоченного чернозема при применении различных систем удобрения

Вариант	Атомные отношения					Степень окисленности
	С : Н	С : N	С : О	Н : С	О : С	
Контроль	1,03	20,39	2,54	0,88	0,39	-0,09
Фон + N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	1,22	20,18	2,90	0,82	0,35	-0,13
Фон + дефекаг	0,97	18,93	2,46	1,03	0,41	-0,22

детельствует о том, что ГК, выделенные из почв исследуемых вариантов, характеризуются неодинаковым строением. Применяемые удобрения или мелиоранты оказывают существенное влияние на содержание углерода в молекулах ГК. Применение органических удобрений на фоне дефеката значительно снижает содержание углерода в молекулах ГК. Объяснение этому мы видим в следующем. Внесение в почву органических удобрений увеличивает биологическую активность, а следовательно, и процессы минерализации не только органических веществ навоза, но и гумусовых веществ. При этом, как известно, отщепляются периферические фрагменты ГК, а наиболее обуглероженные ароматические структуры остаются. Менее выраженная картина повышения содержания углерода наблюдается в ГК почв варианта, в котором применялись минеральные удобрения (фон + N₁₂₀P₁₂₀K₁₂₀). В сравнении с контрольным вариантом содержание углерода увеличилось здесь на 1—2%.

Содержание водорода в ГК почв абсолютного контроля и с минеральными удобрениями ниже значений для углерода, что свидетельствует о высоком содержании ароматических структур в составе молекул. ГК почвы варианта фон + дефекаг, наоборот, характеризуются более высоким значением содержания водорода, чем углерода.

Содержание кислорода в ГК почв исследуемых вариантов изменяется не очень сильно и находится в пределах 15,6—16,9 ат.%. При этом проявляется закономерность: чем больше в ГК содержание углерода, тем меньше содержание кислорода. Эти значения ниже, чем средние показатели содержания кислорода в черноземах (19,9 ат.%), приведенные Д.С. Орловым [2].

Содержание азота в ГК исследуемых вариантов почв низкое (2,1—2,2%). В соответствии с этим, а также со значительным присутствием углерода в исследуемых ГК, отношение С/N (табл. 3) высокое (18,9—20,4). Такое отношение содержания С/N

свидетельствует о весьма низкой обеспеченности ГК азотом.

Вычисленные нами по методу С.А. Алиева [1] значения теплоты сгорания ГК испытуемых вариантов приведены в таблице 2. Как следует из полученных данных, теплоты сгорания очень высокие (4620—5305 ккал/кг). Эти значения гораздо выше соответствующих данных для таких природных горючих веществ, как торф (2000—2600 ккал/кг), сланцы (1500—2000 ккал/кг), бурые угли (2500—4000 ккал/кг), и сопоставимы с теплотами сгорания длиннопламенных углей (5000—5700 ккал/кг) [10]. Наивысшие значения этого важного энергетического показателя характеризуют ГК почвы варианта с двойной дозой минеральных удобрений (фон + N₁₂₀P₁₂₀K₁₂₀).

Сведения об элементном составе вещества позволяют получить важную информацию об общих принципах строения молекул и о некоторых их свойствах. Отношения содержаний С/Н, Н/С, С/О, О/С, приведенные в таблице 3, показывают весьма различающийся характер строения молекул гуминовых кислот испытуемых вариантов.

Данные таблицы 3 показывают, что при отношении Н : С = 0,88 и О : С = 0,39 в случае абсолютного контроля ГК характеризуются отчетливо выраженным декарбоксилированием и дегидратацией, но меньшим дезаминированием.

Иной характер отношений Н : С – О : С наблюдается в ГК почвы варианта, в котором испытывалось совместное влияние навоза и дефеката. Результаты показывают, что, наряду с высокими дегидратацией и декарбоксилированием, ГК обогащены группами СН₃ и СН₂, т.к. отношение Н : С составляет 1,03. Это обстоятельство указывает на то, что данные ГК имеют четко выраженный алифатический характер. Исследования, проведенные L.Pruczkava [11], показали, что вынесение кальция из гумифицирующихся растительных остатков вызывает интенсивную минерализацию органического вещества микроорга-

низмами и диспергирование глинистой части почвы. Достаточно интенсивный поток кальция приводил к стабилизации и накоплению прогумусовых и гумусовых веществ, преимущественно азотсодержащих. В нашем случае можно полагать, что дополнительно вносимые кальцийсодержащие удобрения, каким является дефекат, уже на ранних стадиях гумификации способствовали закреплению вновь образованных ГК в виде гелей гуматов кальция на поверхности глинистых минералов.

ГК почв варианта (фон + N₁₂₀P₁₂₀K₁₂₀) характеризуются весьма высокой степенью процессов декарбоксилирования и дегидратации. В то же время в этих ГК имеет место довольно высокая обогащенность фрагментов группами CH₃ и CH₂ при отношении Н : С = 0,82. При этом формируется такой элементный состав, при котором наблюдаются самые низкие показатели отношения О : С = 0,35. Причины этого мы видим в следующем.

Минеральные удобрения, особенно азотные, способствуют минерализации гумусовых веществ (ГВ). В результате минерализации ГВ, как вносимых с навозом, так и находящихся в почве ГК, в них в первую очередь отщепляются алифатические фрагменты вместе с кислыми функциональными группами. В результате этого содержание кислорода в ГК уменьшается. Уменьшается и отношение О : С. На то, что удобрения, повышая биологическую активность, способствуют формированию в почвах «зрелых» ГК, указывают многие авторы [5, 6].

Как считает Д.С. Орлов [2], объективным методом определения окисленности ГК должен быть способ, учитывающий количество не только кислорода, но и водорода. Если в первом приближении учитывать только кислород и водород, то общая окисленность вещества выражается так:

$$\Delta(O, H) = 2Q_O - Q_H \quad (2)$$

где Q_O и Q_H — количество атомов кислорода и водорода в молекуле соответственно.

Эта разность равна избытку атомов водорода (или кислорода) над числом атомов кислорода (или водорода) по сравнению с их соотношением в молекуле воды. Для последней $\Delta(O, H) = 2Q_O - Q_H = 2 \cdot 1 - 2 = 0$. При избытке водорода разность отрицательна, что отвечает восстановленному характеру вещества. При избытке кислорода разность положительна и соединение имеет высокую окисленность. Для сравнения разных по величине молекул относительную степень окисленности приходится вычислять в расчете на 1 атом углерода. Обозначив степень окисленности соединения символом Ω , можно записать:

$$\Omega = 2Q_O - Q_H / Q_C \quad (3)$$

где Q_C — число атомов углерода в молекуле.

Абсолютное количество атомов Н, О и С в молекуле при расчетах обычно заменяют на их мольные количества в препарате.

Как видно из таблицы 3, степень окисленности ГК колеблется в пределах 0,09 ÷ 0,22. Во всех вариантах опыта ГК имеют восстановительный характер. Это хорошо согласуется с показанной выше теплотой сгорания и подтверждает высокий энергетический потенциал исследуемых ГК. Максимальные значения Ω наблюдаются при этом для ГК почв варианта с внесением дефеката, что свидетельствует о преимуществе данного агроприема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Н.Л. Ерошичева. — М. : Изд-во МГУ, 1969. — 155 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. — М. : Колос, 1985. — 376 с.
3. Ганенко В.П. Влияние освоения и удобрений на элементный состав гуминовых кислот почв / В.П. Ганенко // Изменение почв под влиянием антропогенных факторов. — 1987. — №3. — С. 81—88.
4. Гамзиков Г.П., Кулагина М.Н. Влияние длительного систематического применения удобрений на органическое вещество почв / Г.П. Гамзиков, М.Н. Кулагина // Почвоведение. — 1990. — №11. — С. 57—67.
5. Филон И.И. Гумусное состояние черноземов типичных при длительном применении удобрений и орошения / И.И. Филон // Почвоведение. — 1996. — №8. — С. 1010—1016.
6. Надежкин С.М., Надежкина Е.В. Трансформация азота в составе органического вещества почвы / С.М. Надежкин, Е.В. Надежкина // Черноземы 2000: Состояние и проблемы рационального использования. — Воронеж, 2000. — С. 120—126.
7. Плодородие почв и пути его повышения / Лыков А.М. [и др.] : под ред. А.М. Лыкова. — М.: Колос, 1983. — 135 с.
8. Шевцова Л.К., Сидорина С.И. Влияние длительного применения удобрений на характеристики гумусовых кислот / Л.К. Шевцова, С.И. Сидорина // Почвоведение. — 1988. — №6. — С. 130—136.
9. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия / С.Н. Чуков. — СПб.: Нева, 2001. — 216 с.
10. Перельман В.И. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. — М. : Химия, 1964. — 624 с.
11. Pyczkova L. The effect of fertilization and agronomical practicel on soil humus and soil nitrogen under different agroekologikal conditions. "Proc. Jht jnt / Symp. Soil Biol. and Conser. Biosptre. Sopron, Aug. 27—30 1985. Vol. 2. Budapest, 1987. 725—731.