

УДК 631.4

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ УДОБРЕНИЯ

В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КОНЧИЦ, С. Л. ИГНАТЬЕВА

(Кафедра экологии)

Приводятся результаты исследования влияния различных систем удобрения на структуру и термостабильность экстрагируемых из дерново-подзолистой почвы, обрабатываемой традиционным принятым в Нечерноземной зоне способом (отвальная вспашка), гумусовых веществ. Подтверждается существующее в настоящее время представление о двухкомпонентном строении гумусовых кислот. Выявлено, что при внесении в почву органического вещества создаются условия для формирования наиболее стабильной структуры почвенного гумуса. Окультуривание почвы способствует повышению степени защищенности исследуемых соединений от деградации. С ростом глубины уменьшается роль ароматических структурных фрагментов в построении гумусовых кислот.

Ценность и незаменимость почвы как уникального природного образования, играющего важнейшую экологическую и экономическую роль в жизни человеческого общества, казалось бы, должны

обусловить особо бережное отношение к ней, должную организацию охраны, улучшение и разумное использование. К сожалению, все шире распространяется необратимое изменение свойств

или разрушение почв, одним из наиболее часто встречаемых видов которого является дегумификация. Однако в условиях обострившейся экологической ситуации было бы ошибочным все сводить лишь к накоплению органического вещества. Активное антропогенное вмешательство в почвообразовательный процесс подразумевает и изменение качественного состава гумусовых соединений.

Термические методы анализа являются достаточно информативными при изучении гумусовых кислот (ГК). Очень перспективно с этой целью применение дериватографических методов, на основании данных которых в структуре ГК условно можно выделить центральную («ядро») и периферическую части по способности к деструкции в низко- и высокотемпературных областях [2, 5-8]. Оценка относительных долей этих частей может служить одним из важнейших показателей их относительной активности в почвообразовании, стабильности структуры почвенного гумуса.

В нашей работе этот метод был использован для исследования влияния различных систем удобрения на структуру и термостабильность экстрагируемых из почвы гумусовых веществ.

Методика

Объектом исследований явилась дерново-подзолистая среднесуглинистая почва длительного полевого стационарного опыта, заложенного в 1969 г. в учхозе МСХА «Михайловское». Системы удобрения: 1 — без удобрений (контроль), 2 — NPK ежегодно (112N120P112K), 3 — 2NPK + навоз (50 т/га). Образцы отбирали после уборки горохо-овсяной смеси с глубины 0-10 и 10-20 см в 3-кратной повторности. Выделение ГК проводили по методике, предложенной Д. С. Орловым [1]. При изучении состава и свойств ГК последние не разделяли на фульво- и гуминовые кислоты, так как именно в таком виде они наиболее приближены по своим физико-химическим характеристикам к органическому веществу, находящемуся в почве в нативных условиях [3].

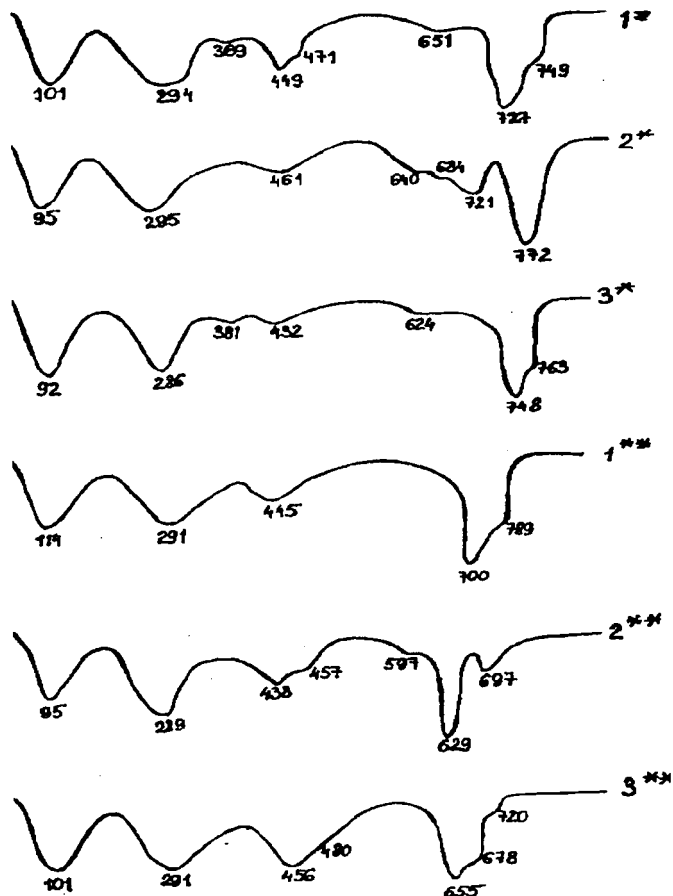
Процесс термодеструкции препаратов ГК при свободном доступе воздуха в печное пространство изучали на приборе «Дериватограф» системы Ф. Паулик, Дж. Паулик, Л. Эрдеи (Венгрия). В результате предварительных исследований установлен оптимальный режим работы: навеска препаратов ГК — 100 мг, скорость поднятия

температуры — 5° в 1 мин, интервал нагревания — от 20 до 1000°С.

Результаты

В данной работе обсуждаются результаты, полученные

на основе рассмотрения дифференциально-термогравиметрических кривых (ДТГ), характеризующих изменение скорости потери массы в зависимости от температуры (рисунок).



ДТГ-кривые гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы при различных системах удобрения на фоне отвальной вспашки.

1 — без удобрений, 2 — NPK, 3 — 2NPK + навоз; * — 0-10 см, ** — 10-20 см.

Термодеструкция ГК во всех вариантах опыта происходила в области температур 200~500°C (разрушение периферической части) и выше 500°C (разрушение центральной части) (таблица).

Удаление адсорбционной воды из ГК в рассматриваемых вариантах достигала максимальной скорости при 92-114°C и сопровождалась при этом потерей массы от 16,7 до 20,0%. Термические эффекты, наблюдаемые в

данном интервале температур, связаны не только с потерей адсорбционной воды, но, возможно, и некоторого количества легколетучих компонентов, а также с расщеплением гумусовых кислот. Подобное предположение сделано на том основании, что на долю адсорбционно связанной воды обычно приходится около 4%, в то время как в нашем случае потери веса в данном диапазоне температур оказались значи-

Т а б л и ц а

Термогравиметрическая характеристика гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы при различных системах удобрения на фоне отвальной вспашки

Вариант опыта	Глубина отбора образцов, см	Температура эффекта, °С								Отношение 1:2 (Z)
		Потеря массы, % к общей		низкотемпературная область (1)			высокотемпературная область (2)			
Без удобрений	0-10	<u>101</u> 18,1	<u>294</u> 15,5	<u>369</u> 4,5	<u>449</u> 12,7	<u>471</u> 5,9	<u>651</u> 9,6	<u>727</u> 15,0	<u>749</u> 6,1	1,26
	10-20	<u>114</u> 19,8	<u>291</u> 31,4	<u>445</u> 18,6			<u>700</u> 17,2	<u>739</u> 12,1		1,71
2NPK	0-10	<u>95</u> 17,4	<u>295</u> 32,3	<u>461</u> 14,0			<u>640</u> 9,0	<u>684</u> 5,7		1,34
							<u>721</u> 9,0	<u>772</u> 10,8		
	10-20	<u>95</u> 16,7	<u>289</u> 32,4	<u>438</u> 11,7	<u>457</u> 7,4		<u>597</u> 3,4	<u>629</u> 19,9	<u>697</u> 8,3	1,63
2NPK + + навоз	0-10	<u>92</u> 20,0	<u>286</u> 29,0	<u>381</u> 4,1	<u>432</u> 11,9		<u>624</u> 4,1	<u>748</u> 22,3	<u>763</u> 7,0	1,35
	10-20	<u>101</u> 18,8	<u>291</u> 31,1	<u>456</u> 16,9	<u>480</u> 8,8		<u>655</u> 12,7	<u>678</u> 11,2	<u>720</u> 0,5	2,33

тельными. Так, в ГК поверхностного слоя контрольного варианта отщепление адсорбционной воды происходило при 101°C при потере массы 18,1% к общей потере массы. На глубине 10-20 см первый наблюдаемый термоэффект имел максимум при 114°C, одновременно с увеличением температуры возросли потери массы до 19,8%. Следовательно, в исследуемых соединениях происходит не только упрочение связи адсорбционной воды, но и относительное повышение ее содержания в их составе.

Отдельное внесение минеральных удобрений на всей глубине сопровождалось смещением температуры максимума начала дегидратации ГК до 95°C. Однако потери массы при этом уменьшились на 0,7 и 3,1% соответственно для слоев 0~10 и 10-20 см по сравнению с идентичными глубинами контрольного варианта, т. е. отмечается снижение роли адсорбционной воды в гумусовых кислотах. Максимальная скорость ее удаления в случае сочетания органических и минеральных удобрений в ГК поверхностного слоя наблюдалась при самой низкой температуре в целом по фону традиционной обработки почвы — 92°C. Одновременно с этим зафиксированы максимальные потери массы в вариантах клас-

сической вспашки — 20,0% к общей. Вышесказанное дает основание прийти к заключению, что гумусовые кислоты в варианте 2NPK + навоз (0-10 см) характеризуются наивысшим содержанием адсорбционной воды, которая отличается непрочной связью с ними. В свою очередь, это может свидетельствовать о их более высокой гидрофильности.

Деление температурных областей на низко- и высокотемпературные — весьма условно. Возможно изменение их интервалов для отдельных гумусовых кислот. Интерпретация имеющегося экспериментального материала позволила ввести следующие температурные пределы для гумусовых веществ: низкотемпературный — от 200 до 500°C и высокотемпературный — свыше 500°C. Делая ссылку на такого рода градицию, можно констатировать, что термическое разрушение периферических группировок гумусовых кислот происходит в результате 2—3 реакций, за исключением неудобренных делянок (0-10 см), где ГК претерпевают термодеструкцию в низкотемпературной области в ходе 4 реакций разрушения, что может служить достоверным показателем наличия в их составе наиболее разветвленной, разнокачественной

сети боковых радикалов. В периферической части ГК особенно значимым оказался наименее термостабильный компонент, наивысшая скорость разрушения которого наступила при 294°C. Его количество незначительно преобладает над более термостабильным компонентом с максимумом разрушения при 449°C, о чем свидетельствует соответствующая потеря массы (см. таблицу). Кроме того, на кривой ДТГ в диапазоне температур от 200 до 500°C зафиксированы термоэффекты при 369 и 471°C, но роль их в составе алифатических фрагментов невелика (потеря массы составила 4,5 и 5,9% соответственно). Суммарная потеря массы в низкотемпературной области составила 38,6% к общей.

Центральная часть ГК данного варианта разрушается в процессе 3 реакций, т. е. она, как и периферическая часть, представлена разнокачественными по устойчивости к термодеструкции составляющими. Первый эффект, наблюдаемый в высокотемпературной области, отмечен при 651°C. Течение данной реакции разрушения гумусовых соединений под действием температуры сопровождается потерей массы в 9,6% к общей потере. В интервале температур свыше 500°C зарегистрированы еще 2 реак-

ции разрушения наиболее термостабильных компонентов — при 727 и 749°C, причем компоненты последней группы представлены в наименьшем количестве. Соотношение потери массы в низкотемпературной области к суммарной потере массы в высокотемпературной области оказалось равным 1,26. Величина Z свидетельствует о некотором преобладании в составе гумусовых кислот алифатической сети боковых радикалов, однако она оказалась минимальной среди вариантов отвальной вспашки.

Исследование гумусовых веществ показало, что с глубиной упрощается строение как периферической их части, так и центральной. Первая из них была разрушена в ходе всего лишь 2 реакций: при 291 и 445°. Необходимо отметить, что менее термоустойчивого компонента содержалось в 1,7 раза больше, чем компонента с более высокой устойчивостью к термодеструкции. Несмотря на относительную обедненность температурными эффектами в низкотемпературной области данного образца ГК суммарная потеря массы в данном диапазоне температур составила 50,0% и превысила аналогичный показатель у гумусовых кислот вышележащего слоя на 11,4%.

Таким образом, с глубиной на фоне упорядочения качественных показателей структурных фрагментов периферической части происходит и существенное увеличение ее роли в составе исследуемых соединений. Группировки их центральной части (10—20 см) имели более выравненные термогравиметрические характеристики, нежели таковые поверхностного слоя. Наивысшая скорость деструкции циклических элементов была достигнута при 700°C. На дериватограмме в высокотемпературной области отмечен еще максимум при 739°C, но доля участия компонентов, которые разрушаются при такой температуре, в построении «ядерной» части молекул оказалась несколько меньше, судя по величине потери массы. В низкотемпературной области отношение потери массы к таковой в высокотемпературной области составило 1,71, что указывает на значительное преобладание компонентов периферической части над компонентами центральной.

Отдельное внесение минеральных удобрений существенно изменяло характер термического разрушения гумусовых кислот. Прежде всего следует отметить, что их деструкция происходила в ходе двух реакций: при 295 и 461°C с потерями масс 32,3

и 14,0% к общей их потере массы (0-10 см), т. е. содержание менее термостабильных фрагментов было в 2,3 раза выше, чем группировок, более устойчивых к действию возрастающих температур. Несмотря на это, молекулярная периферия оказалась более однородной по качественному составу, представлена похожими по термическим характеристикам боковыми радикалами и функциональными группами, степень выраженности ее была выше, нежели у ГК контрольного неудобренного варианта.

Высокотемпературная область на кривых ДТГ исследуемых веществ характеризуется максимальным количеством эффектов потери массы среди вариантов классической обработки почвы. Зарегистрировано 4 термоэффекта, деструкция гумусовых кислот в диапазоне температур свыше 500°C достаточно растянута. Ее начало отмечено при 640°C, что на 11° ниже, чем в контрольном варианте. Далее имеются промежуточные максимумы при 684 и 721°C, деструкция гумусовых соединений завершилась при 772°C. Следовательно, набор компонентов «ядерной» части был особенно разнообразен. В то же время рассчитанный коэффициент, равный 1,34, свидетельствует о преобладании

фрагментов периферической части над фрагментами центральной, причем в большей степени, чем в ГК неудобренных делянок. Предположительно это можно объяснить следующим: использование минеральных удобрений способствует увеличению количества привнесенного в почву органического вещества в виде корневых и пожнивных остатков, которые подвергаются процессу гумификации. При этом наблюдается формирование новообразованных гумусовых кислот с достаточно интенсивно развитой сетью боковых радикалов.

Гумусовые соединения почвы слоя 10—20 см в варианте 2NPK отличаются от таковых контрольного варианта характером проявления кривой ДТГ в низкотемпературной области. Отличие состоит в том, что в диапазоне температур от 200 до 500°C имеется 3 температурных максимума. Первая реакция термического разрушения по величине температуры, при которой она достигает максимальной скорости, и по величине потери массы незначительно отличается от указанных выше характеристик ГК почвы, обрабатываемой без внесения удобрений. Дальнейшее увеличение температуры вызывает течение двух реакций термического разрушения при 438 и 457°C с на-

блюдающимися потерями массы соответственно 11,7 и 7,4% вместо одной реакции при 445°C в неудобренном варианте. Однако суммарная потеря массы в ходе двух указанных реакций остается практически такой же, как и в случае завершения термодеструкции фрагментов периферической части гумусовых веществ при 445°C.

Воздействие окультуривания проявилось и в снижении термостабильности циклических группировок центральной части ГК. Интересной особенностью является то, что температура завершения разрушения «ядерной» части гумусовых веществ почвы варианта минеральной системы удобрения оказалась даже несколько ниже температуры начала деструкции их «ядра» при нулевой системе удобрения. Таким образом, внесение удобрений обуславливает не только усиление дифференциации компонентов центральной части, но и значительное уменьшение их термостабильности.

Необходимо отметить, что доля наименее термостойких группировок, подвергающихся разрушению при 597°C, была незначительной судя по величине потери массы — всего лишь 3,4% к общей потере массы. Наивысшей скорости процесс разложения «ядра» достиг при 629°C.

Имеется и еще один температурный эффект — при 697°C с соответствующей потерей веса 8,3%. Отношение потери массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области составило 1,63. Это дает возможность заключить, что в построении гумусовых кислот слоя 10—20 см в варианте 2NPK циклические структурные фрагменты принимают наименьшее участие. Однако их роль в составе гумусовых веществ оказалась несколько выше, чем в контрольном варианте на той же глубине. Тенденция к возрастанию величины Z при перемещении вниз по профилю в случае отдельного внесения туков сохраняется.

Периферическая часть ГК дерново-подзолистой почвы при сочетании органических и минеральных удобрений занимает промежуточное положение по набору функциональных групп между таковыми при отдельном внесении туков и неудобренных делянок. Она претерпевает разрушение в процессе трех реакций. Максимальная скорость деструкции наименее термоустойчивых компонентов зафиксирована на кривой ДТГ при 286°C, причем это самая низкая температура разрушения периферической части среди вариантов от-

вальной вспашки. Потеря массы при данной температуре оказалась наибольшей (29,0%), что свидетельствует о преобладании фрагментов, характеризующихся низкой термостойкостью, в составе периферической части ГК поверхностного слоя унавоженного варианта. Кроме того, на дериватограмме имеют место эффекты термодеструкции при 381 и 432°C, сопровождающиеся потерями массы соответственно 4,1 и 11,9%, последний из которых отличается самой низкой температурой завершения разрушения гумусовых кислот в низкотемпературном интервале. Таким образом, по степени термостабильности структурных фрагментов периферической части исследуемые вещества поверхностного слоя можно расположить в следующей последовательности: 2NPK + навоз < 2NPK < без удобрений, т. е. в условиях дефицита привнесенного органического вещества происходит отбор наиболее стабильных периферических группировок.

Совместное внесение минеральных и органических удобрений послужило причиной усиления дифференциации по устойчивости к термическому разрушению в процессе нагревания компонентов центральной части. Наиболее подверженными

термической деструкции оказались циклические элементы «ядра» с максимальной скоростью разрушения при 624°C, однако их содержание в составе ГК составило лишь 4,1%. Доля более термостабильных группировок «ядерной» части была значительно выше — 22,3%. Унавоживание почвы способствовало повышению температуры окончательного разрушения гумусовых соединений поверхностного слоя по сравнению с контрольным вариантом на 14°C и понижению ее на 9°C по сравнению с вариантом минеральной системы удобрения. Сопоставляя данные о потерях массы при реакциях в низко- и высокотемпературных областях, можно заключить, что в варианте 2NPK + навоз, как и в остальных рассмотренных вариантах, в построении гумусовых кислот алифатические группировки играют наибольшую роль. Величина Z оказалась равной 1,35.

Разрушение периферической части ГК в слое 10—20 см органо-минеральной системы удобрения происходило вследствие трех реакций, аналогично тому, что наблюдалось при минеральной системе удобрения. Эти термоэффекты были зафиксированы при температурах 291, 456 и 480°C и сопровождалась

соответствующими потерями массы — 31,1, 16,9 и 8,8%. Подобное распределение потери массы свидетельствует о том, что периферическая часть гумусовых кислот слоя 10-20 см унавоженного варианта довольно разнокачественна по термической устойчивости, причем в ее составе преобладают наименее термостабильные компоненты.

Деструкция «ядерной» части кислот происходила также в процессе трех реакций, различающихся по потере масс. Основная доля группировок центральной части разрушалась при 655°C и потере массы 12,7% к общей. Вторая реакция ее разложения по величине потери массы (11,2%) незначительно уступает предыдущей. Оставшаяся доля «ядра» (0,5%) разрушалась при температуре 720°C. Рассчитанное соотношение периферической и центральной частей оказалось максимальным среди вариантов классической обработки почвы — 2,33, т. е. на 1 весовую часть циклических группировок приходится более 2 весовых частей периферических радикалов и функциональных групп. Таким образом, в вариантах всех изучаемых систем удобрения с ростом глубины отмечается однозначное уменьшение роли ароматических

структурных элементов в построении ГК. Причем в наибольшей степени эта закономерность выражена для препаратов гумусовых веществ в случае сочетания органических и минеральных удобрений.

Выводы

1. Результаты термического анализа препаратов гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы подтвердили существующее в настоящее время представление о их двухкомпонентном строении. Разрушение периферической части данных соединений происходит в диапазоне температур от 200 до 500°C, центральной части — свыше 500°C.

2. Рассчитанная величина Z свидетельствует о меньшем участии циклических фрагментов в составе большинства гумусовых кислот. Дефицит привнесенного органического вещества создает условия для формирования наиболее стабильной структуры почвенного гумуса. Окультуривание почвы способствует усилению роли алифатических структурных единиц, а тем самым и повышению степени защищенности исследуемых соединений от деградации.

3. Выявлено влияние различных систем удобрения

почвы на качественный состав гумусовых кислот в плане изменения их устойчивости к разрушению. При отдельном внесении минеральных удобрений ГК характеризуются усиленной дифференциацией структурных фрагментов центральной части по термостабильности. Многостадийность процессов деструкции свидетельствует о сложной пространственной конфигурации и значительном экранировании компонентов гумусовых кислот. Совместное внесение туков и навоза обусловило снижение термостабильности ГК в целом по сравнению с контрольным неудобренным вариантом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. —
2. Орлов Д. С., Дубин В. Н., Елькина Д. М. Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почв. — *Агрохимия*, 1968, № 1, с. 68~76. —
3. Ребачук Н. М., Кулеш Н. И., Максимов О. Б. О нативности гуминовых кислот. — *Почвоведение*, 1976, № 11, с. 133—136. —
4. Фильков В. А., Пилипенко А. Д. Некоторые термические показатели гумусовых кислот почв Молдавии. — *Почвоведение*, 1977,

№ 1, с. 83-90. — 5. Черников В. А. Структурная диагностика гумусового состояния почв. — Сиб. Вест. с.-х. науки, 1987, № 5, с. 7-13. — 6. Черников В. А., Касатиков В. А. Исследование природы гуминовых кислот почв солонцового комплекса дериватографическим методом. — Почвоведение, 1977, № 3, с. 35-40. — 7. Черников В. А., Кон-

чиц В. А. Исследование строения гумусовых кислот почв дериватографическим методом. — Науч. докл. высш. шк. Биол. науки, 1979, № 2, с. 70-75. — 8. Шурыгина Е. А., Ларина Н. К., Чубарова М. А., Кононова М. М. Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. — Почвоведение, 1971, № 6, с. 35-44.

*Статья поступила
25 марта 2001 г.*

SUMMARY

Results of investigating the effect of different fertilization systems on structure and thermostability of humus substances extractable from soddy-podzolic soil treated in traditional for Non-chernozem way (moldboard plowing) are presented in the paper. The existing how knowledge about two-component structure of humic acids is confirmed. It has been found that deficiency of introduced organic matter creates conditions for forming the most stable structure of soil humus. Taming the soil favours the increase of protection from degradation in investigated compounds. With higher depth the role of aromatic structural fragments in formation of humic acids gets definitively lower.