

УДК 631.417.2

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ГУМУСОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

В. А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

В работе сопоставляются системы структурно-статических параметров гумусовых соединений (на количественной основе) для диагностики их трансформации под влиянием различных факторов техногенеза. Предлагается система структурно-статических показателей для характеристики гуминовых кислот и фульвокислот различного происхождения. Используя набор диагностических показателей трансформации гумусовых веществ, полученный с помощью системы методов, можно оценить влияние факторов техногенеза на состав и свойства гумусовых соединений и на этой основе — эффективность приемов интенсивного земледелия. Наиболее информативными для этой цели являются дериватографический и масс-спектрометрический методы исследования.

Все увеличивающиеся темпы химизации сельского хозяйства заставляют ученых и производителей обратить самое пристальное внимание на проблему гумусового состояния почв. Лишь полное и эффективное использование всех видов органических удобрений может стабилизировать содержание гумуса в почве — важного фактора повышения плодородия почв и продуктивности полей. В настоящее время для характеристики плодородия почв уже недостаточно определять только содержание гумуса в почве, следует также контролировать и его качественное состояние.

Направленное регулирование количества и качества гумусовых соединений в почве в условиях интенсивного земледелия диктует необходимость их всестороннего изучения, что, в свою очередь, требует разработки методов диагностики изменений гумусовых соединений под влиянием различных факторов техногенеза. Только через познание структурных характеристик можно подойти к регулированию состава и свойств гумусовых соединений почв.

К настоящему времени основные биологические, химические и физические свойства гумусовых веществ изучены довольно обстоятельно. Однако заметный рост количества исследований в области гумусовых соединений свидетельствует о том, что эта проблема выходит за пределы традиционного изучения их генезиса, роли в плодородии и образовании почв. Не случайно поэтому гумусовые вещества применяются сейчас в различных областях народного хозяйства и спектр их использования постоянно расширяется.

Наряду с исследованиями указанных свойств гумусовых веществ, конкретных связей между макроскопическими свойствами и строением гумусовых веществ изучался их состав. При этом благодаря развитию и совершенствованию методов анализа обнаруживались и более глубокие, скрытые свойства гумуса. Так, обоснована роль водорастворимых органических соединений в сложных и многообразных динамических взаимодействиях всех составных частей почвы, выявлена необходимость дальнейшего исследования природы комплексных соединений [7, 9].

В условиях резкого усиления техногенных воздействий на окружающую среду и повышения ее загрязнения было усилено внимание к такому свойству гумуса, как иммобилизации азота [35], а также некоторых тяжелых металлов и пестицидов. В связи с этим изучаются состав и строение промежуточных сорбционных комплексов и определяются пути регулирования доступности иммобилизованных элементов питания.

Выявление новых, специфических свойств гумусовых веществ солонцовых почв (высокая гидрофильность, сродство к магнию и кремнию, набухание и электрокинетические свойства) позволило по-другому рассматривать проблему генезиса и мелиорации солонцов в целом [11, 24, 30].

Обнаружены свойство гумусовых веществ влиять на структурообразование в дисперсиях глинистых минералов и стабилизацию промывных жидкостей, свойство увеличивать рабочие параметры свинцовых аккумуляторов и ряд других, что дало возможность интенсивно развивать технологическое направление в их применении [12, 20].

Перспективно и практическое использование такого свойства гумусовых веществ, как их физиологическая и бальнеологическая активность [42].

Интеграция знаний о составе и свойствах гумуса позволила в последнее время по-новому подойти к решению проблемы органического вещества почв, использовать эти знания для прогнозирования режима гумусового состояния и создания бездефицитного баланса гумуса [1, 8, 10, 17, 19, 21, 53].

Наиболее подробно выявлена связь между свойствами, составом и некоторыми структурными параметрами гумусовых веществ в зональном ряду почв [3, 15, 27, 31, 36].

Анализ результатов исследований гумусовых веществ убедительно показывает, что их свойства и состав к настоящему времени достаточно хорошо изучены, что и обусловило переход к познанию их структуры, т. е. к заключительной ступени в изучении вещества. Итоги фундаментальных структурных исследований различных компонентов почвы представляют исключительную ценность для понимания современных процессов, происходящих в почве.

В процессе познания вещества можно выделить три проблемы: свойства — состав, состав — строение, строение — свойства. Органическое вещество почвы в настоящее время особенно усиленно исследуется на уровне состав — строение.

В результате обобщения экспериментального материала и теоретического синтеза предложены реальные формулы строения гумусовых кислот, значительно отличающиеся от ранее предлагаемых гипотетических формул [14, 29], разработана крайне необходимая в настоящее время кинетическая теория гумификации [28], обоснованы принципы матричной достройки и фрагментарного обновления гумусовых соединений [37], разработано новое направление — биоэнергетика [4], выработаны принципы регулирования состава и свойств гумусовых веществ по заданной модели на основе установленных общих принципов их строения в различных природных соединениях [13], наметились подходы к объяснению физиологической активности гумусовых кислот на основе познания их структурных особенностей [6].

Однако многие установленные свойства еще не объяснены, что в значительной степени сдерживает развитие практического применения

гумусовых веществ в различных областях народного хозяйства. Это во многом определяет важность решения проблемы строение — свойства. Соотнесение уже известных свойств гумусовых веществ со структурой последних, выявление механизма проявления свойств позволяют не только воздействовать на них, но и программировать новые заданные свойства. Таким образом, интерес к взаимосвязи структура — свойства, всегда существующий в исследованиях академического направления, становится вопросом агротехническим.

Принципиальное решение сложной проблемы регулирования свойств гумуса, видимо, возможно лишь при широком использовании ЭВМ для обработки всей накопленной информации по диагностическим показателям и способам регулирования. Это, безусловно, потребует значительного времени, однако уже сейчас эмпирически надо искать необходимые связи в системе свойства — состав — структура — свойства. На решение данной проблемы должны быть направлены совместные усилия почвоведов, агрохимиков, земледельцев, микробиологов, химиков и специалистов других отраслей знаний.

Ряд параметров гумусового состояния почв уже установлен [5], однако крайне важно разработать всю систему структурно-статических параметров гумусовых соединений, характеризующих их качественное состояние, на количественной основе в целях диагностики их трансформации под влиянием различных факторов техногенеза.

Исследование состава, свойств и структурных особенностей гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ФК) и их фракций основных типов почв СССР, определение изменений ГК под влиянием микроорганизмов и различных приемов интенсивного земледелия с применением комплекса методов физико-химического анализа [2, 16, 18, 22, 23, 25, 26, 32—34, 38—41, 43—52] позволили рекомендовать для решения почвенно-генетических, почвоохранных и агрономических задач следующую систему структурно-статических диагностических показателей трансформационных изменений гумусовых веществ под воздействием природных и техногенных факторов.

1. Элементный и функциональный анализ: а) содержание углерода; б) содержание азота; в) атомное отношение Н/С; г) степень окисленности; д) содержание гидроксильных и карбоксильных групп; е) графостатистическая обработка данных элементного состава с построением диаграммы $H:C - O : C$; ж) исследование аминокислотного состава гидролизатов гумусовых кислот с вычислением отношения алифатических аминокислот к сумме ароматических и гетероциклических.

2. Спектрофотометрия в видимой области: а) определение коэффициента экстинкции; б) определение коэффициента цветности по тангенсу угла наклона прямых в координатах $Ig E - \lambda$; в) вычисление показателя «гуматности» гумуса по отношению гуматов к гумусовым кислотам.

3. ИК-спектроскопия: а) определение интенсивности поглощения карбоксильных групп и карбоксилат-ионов; б) определение интенсивности поглощения CN_2 - и CN_3 -групп; в) определение интенсивности поглощения ароматических компонентов; г) съемка дифференциальных спектров поглощения для выявления природы связи органического вещества с минеральной частью почв.

4. Дериватографический анализ: а) определение количества органического вещества, закрепившегося в почве за определенный период, по потере массы; б) определение прочности связи органического вещества по максимальной температуре разрушения; в) определение содержания воды в гумусовых кислотах по потере массы, приходящейся на первый эндотермический эффект; г) определение количества компонентов распада периферической и центральной частей; д) вычисление соотношения периферических и центральных частей в гумусовых кислотах и их фракциях.

5. Пиролитическая масс-спектрометрия: а) анализ динамики процессов дегидратации, декарбоксилирования, выделения неароматических компонентов и отдельных групп ароматических соединений; б) опреде-

Таблица 1

Диагностические показатели различий ГК различной степени дисперсности

Показатель	Мало-дисперсная	Высоко-дисперсная
Содержание углерода, ат. %	38,1	35,9
Содержание азота, ат. %	2,78	3,30
Атомное отношение Н:С	0,89	1,10
Степень окисленности	+0,161	+0,056
Соотношение периферической и центральной частей	0,39	0,63
Энергия активации термодеструкции термоустойчивого компонента центральной части, ккал/моль	38,2	20,9
Константы скорости термодеструкции этого компонента	0,118	0,075
Коэффициент цветности	2,83	3,47
Полоса поглощения С=С ароматических колец	Интенсивная	Слабая
Деформационные колебания метальных групп	Слабая	Интенсивная
Полосы поглощения карбоксилат-иона	Слабая	Сильно-интенсивная

ление количественного состава газообразных, жидких неароматических и ароматических компонентов. Анализ данных структурно-группового состава; в) вычисление соотношения газообразных и жидких продуктов как показателя соотношения лабильной и стабильной частей гумуса; г) вычисление соотношения неароматических и ароматических компонентов как показателя степени ароматичности.

Для гумусовых кислот почв солонцовых комплексов необходимо исследование и коллоидно-химических свойств.

Гумусовое состояние может быть оценено структурно-статическими параметрами, установленными с применением каждого метода. Однако более полную информацию обеспечивает совокупная система структурно-статических диагностических показателей, устанавливаемых на основе использования комплекса методов физико-химического анализа. Наиболее информативными являются дериватографический [23, 26, 41, 46, 47, 49, 50] и масс-спектрометрический [25, 38—40, 43—51] методы.

При получении препаратов гумусовых кислот мы пользовались единой схемой их выделения, особенностью которой было предель-

ное, исчерпывающее выделение препаратов из почв. Безусловно, эта операция требует более длительного времени, что оправдывается, однако, получением более точной информации о всей совокупности гумусовых кислот почв. Раствор гумусовых кислот центрифугировался при 20 000 об/мин для очистки от минеральных примесей. Разделение на гуминовые кислоты и фульвокислоты проводилось по обычной методике. Гуминовые кислоты очищали методом диализа и электродиализа. Большие объемы фульвокислот упаривали с помощью вакуумно-циркуляционного аппарата. Фульвокислоты получали по методу Форсита. В дальнейшем применялись различные приемы фракционирования.

В. В. Геммерлингом была выдвинута гипотеза, согласно которой гумусовые вещества представляют собой полидисперсную систему и отдельные гумусовые кислоты различаются между собой по степени дисперсности. Целый ряд работ подтвердил эту гипотезу, необходимость изучения фракционированных препаратов не раз подчеркивалась исследователями. Поэтому было важно выявить различия между ГК разной степени дисперсности с помощью комплекса методов физико-химического анализа.

Гуминовые кислоты выделены из пахотного горизонта чернозема выщелоченного (Гамбовская область, учхоз им. М. И. Калинина). После разделения гумусовых кислот на ГК и ФК осадок гумината натрия высаживали на пленку в роторе проточной центрифуги. При этом гуминат натрия разделился на 2 четкие зоны: верхнюю, с более высокодисперсной фракцией, и нижнюю, с малодисперсной. Эти фракции собирали отдельно и анализировали (табл. 1).

Судя по элементному составу, оптическим свойствам в видимой и ИК-областях спектра, результатам дериватографии, малодисперсная фракция ГК чернозема обыкновенного обладает значительно более сложной структурой, чем высокодисперсная [46].

Нами проведено исследование состава и свойств ФК черноземов Северного Казахстана, фракционированных методом предельной систематизированной гелевой хроматографии [18, 32].

В соответствии со значениями коэффициентов экстинкции и цветности, молярных коэффициентов погашения низкомолекулярные фракции всех исследуемых ФК являются более конденсированными и, по данным ИК-спектроскопии, имеют больше кислородсодержащих группировок. Установлено четкое соотношение интенсивности полос поглощения азотсодержащих группировок и количества азота во фракциях.

На основе данных электронного парамагнитного резонанса установлено, что с увеличением ММ уменьшается концентрация свободных радикалов. На первый взгляд, это противоречит положению об увеличении концентрации ПМЦ с усилением степени конденсированности молекул. Однако если сравнить эту величину с показателями, также отражающими степень конденсированности, то можно отчетливо видеть тесную связь между данными параметрами (табл. 2).

Таблица 2

Диагностические показатели степени конденсированности ФК с различной ММ

мм	H:C	E ^{0.01}	A	ε _λ	ПМЦ 1 • 10 ¹⁸	z
Чернозем южный						
560	1,25	0,019	4,5	1 064	7,95	0,69
1200	1,43	0,018	4,8	2 160	3,71	0,73
9200	1,61	0,015	5,3	13 800	2,52	0,85
Чернозем южный карбонатный						
560	1,29	0,023	4,4	1 288	8,37	0,76
1380	1,53	0,018	5,3	2 484	4,25	0,82
9200	1,69	0,014	5,5	12 880	2,05	1,20
Чернозем обыкновенный						
1380	1,38	0,030	4,3	4 140	9,61	0,53
3220	1,37	0,019	5,2	6 118	7,25	0,88
6300	1,38	0,024	5,2	15 120	3,68	0,89
50000	1,80	0,016	5,6	80 000	0,98	1,23
Чернозем выщелоченный						
560	1,41	0,014	4,8	784	3,95	0,79
1380	1,47	0,009	5,3	1 242	3,68	1,00
2500	1,47	0,008	5,7	2 000	3,21	1,36
6300	1,41	0,02	4,4	12 600	7,68	0,74

В составе высокомолекулярных фракций содержатся более термостойчивые фрагменты, чем в составе низкомолекулярных фракций. Для всех исследованных ФК отмечается увеличение соотношения периферических и центральных частей с увеличением ММ фракций.

Совокупность диагностических показателей, характеризующих степень конденсированности, однозначно свидетельствует, что с ростом ММ происходит увеличение числа фрагментов, составляющих периферическую часть ФК (табл. 2). На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что близкие значения ММ ФК, общие для всех подтипов почв, еще не могут служить критерием однородности и идентичности их состава и, следовательно, свойств.

Биологическим факторам, изменяющим количественный и качественный состав органического вещества почв, принадлежит ведущая роль. Поэтому вскрытие изменений, происходящих в гумусовых соединениях под влиянием различных групп микроорганизмов, изыскание возможностей регулирования их деятельности в целях рационального

использования запасов гумуса приобретают особо важное значение. Большой интерес представляет исследование воздействия на гумусовые кислоты групп микроорганизмов, способных использовать ароматические компоненты последних в качестве источников углерода и азота.

Исследование воздействия *Micromonospora Chalsea* на состав и свойства ГК торфа, по данным анализа элементного состава и ИК-спектроскопии, показало, что при использовании этими микроорганизмами ГК в качестве единственного источника углерода и азота потери углерода, азота и водорода были больше суммы их потерь, наблюдаемых при использовании ГК в качестве только источника углерода и только азота. Под воздействием микроорганизмов упрощается строение ГК с отрывом алифатических структур периферической части [52].

Для вскрытия изменений на уровне структурно-группового состава был применен метод пиролитической масс-спектрометрии (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Содержание пиролизатов ГК (отн. %)

Продукты пиролиза	Исходные ГК	ГК как источник С	ГК как источник N	ГК как источник С и N
Сумма газообразных продуктов	26,4	54,8	43,2	54,2
В т. ч.:				
CO ₂	7,0	18,2	13,1	14,3
CO	1,3	1,1	1,9	2,7
H ₂ O	5,1	3,3	6,7	11,3
NH ₃	2,8	20,8	13,8	21,3
HCN	3,2	3,1	4,2	4,2
Сумма жидких продуктов	73,6	45,2	56,8	45,8
В т. ч.:				
ароматические соединения	19,9	9,7	16,8	16,6
неароматические соединения	53,7	35,5	40,0	29,2

Из табл. 3 видно, что при использовании микроорганизмами ГК в качестве источника питания, особенно в качестве источника углерода и совместно углерода и азота, количество газообразных продуктов значительно увеличивается — в 1,5—2 раза по сравнению с их уровнем у исходных ГК. Большую часть газообразных продуктов составляют вода, углекислый газ и аммиак. У ГК, использованных в качестве источника углерода, был самый высокий выход углекислого газа (в 2,6 раза выше, чем у исходных ГК), что свидетельствует о наибольшем уменьшении экранирования карбоксильных групп в структуре макромолекул данных ГК. У ГК, используемых в качестве источника углерода и азота, при пиролизе образовалось наибольшее количество окиси углерода. Таким образом, в данном случае наблюдается особенно сильная деграда-

ция кетонов и альдегидов с алкильными, циклоалкильными и ароматическими заместителями, а также ароматических дикетонов, при распаде которых образуется окись углерода. Процессам дегидратации в наибольшей степени подвержены также ГК, используемые в качестве источника углерода и азота. При использовании ГК в качестве источника углерода наблюдается уменьшение выхода воды (по сравнению с исходными ГК).

У ГК, используемых в качестве источника углерода и азота, выход аммиака увеличивается в 7 с лишним раз, в то время как у ГК, использованных в качестве источника азота, значение этого показателя повышается лишь в 5 раз.

Таким образом, энергия микробиологического разложения затрачивается в первую очередь на разрыв связей для потребления углерода, т. е. в первом минимуме находится углерод. Это положение подтверждается тем, что наибольшие уменьшения количества жидких продуктов и увеличение выхода газообразных продуктов происходят в варианте использования ГК в качестве источника углерода, а наименьшие — в варианте использования ГК в качестве источника азота. Примечательно, что в варианте использования ГК в качестве источника углерода количество ароматических соединений в 2 раза меньше, чем у исходных ГК, т. е. при недостатке углерода активной одновременной (или последовательной) деградации подвергаются неароматические и

ароматические соединения. Наибольшее уменьшение выхода неароматических соединений наблюдалось в случае использования ГК в качестве единственного источника углерода и азота.

Расчет содержания структурных фрагментов в пиролизатах ГК (табл. 4) показал, что преобладающими структурами являются алкилбензолы, бензолкарбонатные кислоты и бициклические кислород- и азотсодержащие соединения. Наибольшее уменьшение содержания анализируемых групп соединений отмечено в варианте использования ГК в качестве источника углерода, причем особенно заметно снизилось содержание бициклических и полициклических кислород- и азотсодержащих соединений. При использовании ГК в качестве источника азота содержание этих соединений уменьшалось в наименьшей степени. Приведенные данные подтверждают факт преимущественной траты энергии микроорганизмов на разрыв связей для потребления углерода ГК.

Т а б л и ц а 4

Содержание основных структурных фрагментов (% от суммы жидких)

Анализируемая группа	Исходные ГК	ГК как источник С	ГК как источник N	ГК как источник С и N
Алкилбензолы	9,2	5,9	6,5	7,8
Оксибензолные, бензолкарбоновые кислоты, хиноны, алкилпиридин	6,2	3,3	5,4	7,6
Бициклические О- и N-содержащие соединения	5,7	1,3	4,0	3,7
Полициклические О- и N-содержащие соединения	0,7	0,06	0,8	0,2
Жирные кислоты и эфиры	2,1	0,6	1,4	1,1

Таким образом, хотя наибольшие количественные изменения по данным анализа элементного состава произошли в ГК при использовании их в качестве совместного источника углерода и азота, более глубокой структурной деградации подверглись ГК, использованные в качестве источника углерода (табл. 5). Это свидетельствует о больших возможностях метода пиролитической масс-спектрометрии при вскрытии трансформационных изменений на структурном уровне и необходимости знания качественного состояния гумусовых веществ. Действительно, по данным анализа элементного состава, у ГК после использования их в качестве источника углерода он значительно лучше, чем у ГК, использованных в качестве источника углерода и азота. В этом случае у первых выше содержание углерода, азота, меньше значения атомного отношения Н : С и степени окисленности. В то же время, по данным анализа структурно-группового состава, их состояние значительно хуже.

Т а б л и ц а 5

Диагностические показатели трансформации ГК

Диагностический показатель	Исходные Г К	ГК как источник С	ГК как источник N	ГК как источник С и N
Углерод, ат. %	39,19	29,31	30,48	21,03
Азот, ат. %	1,41	1,37	1,00	0,73
Степень окисленности	+0,16	+0,86	+0,77	+2,96
Атомное отношение Н : С	0,96	1,29	1,24	1,48
Соотношение газообразных и жидких продуктов	0,36	1,21	0,76	1,18
Соотношение неароматических и ароматических соединений	2,70	3,66	2,38	1,76

Диагностика трансформации состава и свойств ГК интенсивно используемых дерново-подзолистых почв проведена на образцах почв длительного стационарного опыта Тимирязевской академии, заложен-

ного по инициативе академика Д. Н. Прянишникова в 1912 г. Исследование элементного состава ГК показало, что наиболее конденсированной структурой по отношению Н : С характеризуются ГК варианта бессменный пар, а наименее конденсированной — ГК варианта бессменная рожь +NPK (табл. 6). ГК варианта бессменный пар характеризуются наибольшим содержанием азота. Согласно данным графостатистического анализа, ГК варианта бессменная рожь +NPK являются более гидратированными по сравнению с ГК варианта бессменная рожь. ГК варианта бессменный пар по отношению к ГК других вариантов являются более дегидратированными и менее карбоксилированными. Согласно значениям коэффициентов цветности, наиболее сложное строение у ГК варианта бессменный пар, наименее сложное — у ГК варианта бессменная рожь + известь + навоз [23].

Таблица 6

Диагностические показатели трансформации ГК интенсивно используемых дерново-подзолистых почв

Диагностический показатель	Вариант опыта				
	бессменный пар	132-е поле севооборота	бессменная рожь	бессменная рожь + +NPK	бессменная рожь + +навоз + +известь
Гумус, %	0,59	0,77	0,97	1,07	1,48
Углерод, ат.%	34,9	33,5	31,6	31,0	32,7
Азот, ат.%	3,24	3,13	2,02	2,04	2,25
Степень окисленности	-0,17	-0,34	-0,28	-0,26	-0,32
Атомное отношение Н : С	1,24	1,38	1,49	1,53	1,43
Коэффициент цветности	2,9	3,1	3,3	3,2	3,7
Интенсивность полос поглощения:					
алифатических компонентов	Слабая	Сильная	Средняя	Средняя	Сильная
ароматических компонентов	Сильная	Средняя	Средняя	Средняя	Слабая
Максимальная температура разрушения (в числителе) и потеря массы:					
периферической части	$\frac{275}{26,5}$	$\frac{280}{28,1}$	$\frac{260}{31,8}$	$\frac{260}{30,9}$	$\frac{280}{30,0}$
центральной части	$\frac{430}{61,7}$	$\frac{485}{59,9}$	$\frac{460}{55,9}$	$\frac{490}{56,2}$	$\frac{450}{57,4}$
Соотношение периферических и центральных частей	0,43	0,49	0,57	0,55	0,52
Сумма газообразных продуктов	5,3	—	23,2	—	36,0
Сумма жидких продуктов	94,7	—	76,8	—	64,0
в т. ч. ароматические соединения	56,0	—	25,8	—	22,8
неароматические соединения	38,7	—	51,0	—	41,2
Соотношение:					
газообразных и жидких продуктов	0,06	—	0,30	—	0,56
неароматических и ароматических соединений	0,69	—	1,98	—	1,81

Для ГК варианта бессменный пар отмечается уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп, свидетельствующее о снижении доли алифатических цепей в построении этих кислот, с другой стороны, у этих кислот отчетливо выражены полосы поглощения ароматических компонентов.

Наименьшее содержание периферических компонентов и наибольшее содержание компонентов центральной части характерны для ГК варианта бессменный пар (табл. 6). При этом максимальная температура разрушения компонентов центральной части у ГК варианта бессменный пар наименьшая, т. е. они отличаются самой низкой термической стабильностью. В строении ГК этого варианта преобладают центральные группировки, а ГК варианта бессменная роль — периферические. Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе длительного

парования у ГК происходил интенсивный распад компонентов периферической части при относительном накоплении компонентов центральной части, причем последние стали менее устойчивыми.

Между ГК других вариантов опыта различия оказались менее существенными по всем диагностическим показателям, поэтому для определения изменений ГК в рамках структурно-группового состава был использован метод пиролизической масс-спектрометрии [43, 44].

Исследование структурно-группового состава ГК показало, что по динамике выделения суммарных продуктов, газообразных и жидких продуктов, ароматических и неароматических компонентов, процессам дегидратации и декарбокислирования особенно отличаются ГК варианта бессменный пар [44], которые характеризуются наименьшим содержанием газообразных продуктов и наибольшим — жидких (табл. 6). При этом в составе жидких продуктов преобладают ароматические компоненты. В ГК варианта бессменная рожь + известь + навоз значительно увеличивается количество газообразных продуктов и уменьшается содержание жидких продуктов, в составе которых уже преобладают неароматические компоненты. ГК варианта бессменная рожь занимают по всем показателям промежуточное положение. Эти закономерности четко прослеживаются при анализе соотношения газообразных и жидких продуктов, неароматических и ароматических компонентов. У ГК варианта бессменный пар они наименьшие, а при переходе к варианту бессменная рожь + навоз — значительно возрастают. При дифференциации ароматических типов соединений установлено, что среди них преобладают моноциклические структуры (табл. 7). Это ставит под сомнение предположение о том, что ядро ГК состоит из сложного конгломерата конденсированных ароматических соединений. Наибольшее количество моноциклических, бициклических и трициклических соединений содержат ГК варианта бессменный пар, наименьшее — варианта бессменная рожь на фоне навоза и извести.

Содержание всех групп соединений в ряду ГК в основном уменьшается от варианта бессменный пар к варианту бессменная рожь + известь + навоз. Однако, отмечая эту общую закономерность, нельзя не отметить интересные отклонения. Так, среди моноциклических соединений наибольшее содержание бензолов отмечается в ГК варианта бессменная рожь, оксикислотами особенно бедны ГК варианта бессменный пар. Содержание таких соединений, как оксисбензолы, пирролы, пиридины, хиноны, инданы, индолы, нафталины, дифенилы и флуорены, в ГК варианта бессменный пар более чем в 2 раза выше, чем в ГК варианта бессменная рожь + известь + навоз. Из анализа элементного состава следует, что в ГК варианта бессменный пар содержится наибольшее количество азота. Из данных структурно-группового анализа вытекает, что в основном азот концентрируется в ароматических соединениях.

Таким образом, используя набор диагностических показателей трансформации ГК, полученный с помощью применения системы ме-

Т а б л и ц а 7

Содержание некоторых типов ароматических соединений в ГК (отн.%)

Тип соединений	Вариант		
	бессменный пар	бессменная рожь	бессменная рожь+навоз + известь
Фураны	1,74	1,63	0,93
Бензолы	6,27	7,39	5,52
Оксисбензолы	0,98	0,59	0,41
Окси кислоты	0,13	0,33	0,28
Пирролы	2,53	2,10	1,21
Пиридины	1,94	1,26	0,93
Бензолкарбоновые кислоты	0,25	0,20	0,17
Хиноны	0,27	0,22	0,10
2 моноциклических	14,11	13,72	9,55
Бензфураны	0,63	0,44	0,35
Инданы	0,60	0,37	0,21
Индолы	0,86	0,65	0,38
Нафталины	1,33	0,78	0,55
Оксинафталины	0,23	0,17	0,14
Дифенилы	0,59	0,46	0,24
2 бициклических	4,24	2,87	1,87
Флуорены	0,43	0,22	0,14
Карбазолы	0,16	0,11	0,10
Фенантроны	0,22	0,20	0,17
2 трициклических	0,81	0,53	0,41
Суммарное количество	19,16	17,12	11,83

тодов, можно оценить влияние факторов техногенеза на состав и свойства гумусовых соединений и на этой основе — эффективность приема интенсивного земледелия. Особенно четкие отличия выявлены у ГК варианта бесменный пар: по данным элементного анализа у них наименьшее значение атомного отношения Н : С; по данным спектроскопии в видимой области — наименьшее значение коэффициента цветности; по данным ИК-спектроскопии — большее содержание ароматических структур; по данным дериватографии — наименьшее значение соотношения периферических и центральных частей; по данным метода пиролизической масс-спектрометрии — наименьшее значение отношения газообразных продуктов к жидким и неароматическим к ароматическим. Все это однозначно свидетельствует о том, что у ГК варианта бесменный пар в течение 60-летнего парования произошли существенные качественные изменения, заключающиеся в отрыве мостиковых, слабосвязанных структур, составляющих периферическую часть, при относительном накоплении стабильных фрагментов ядерной, центральной части. В то же время данные дериватографии и пиролизической масс-спектрометрии свидетельствуют о том, что центральная часть этих ГК стала значительно менее устойчивой, чем у ГК других вариантов. Поэтому для защиты стабильной ядерной части от разрушения (очевидно, необратимого) необходимо внесение в почву свежего органического вещества в виде навоза, торфа и т. п. Такой же процесс трансформации при дефиците органического вещества характерен и для ГК варианта бесменная рожь без удобрений, но он выражен слабее. Таким образом, трансформация ГК при дефиците органического вещества сопровождается отбором термодинамически устойчивых, в том числе и азотсодержащих, фрагментов. ГК всех других вариантов, особенно варианта бесменная рожь + известь + навоз, должны обладать потенциально большей регуляторной функцией благодаря значительно большему содержанию лабильных компонентов, служащих не только своеобразным обменным фондом, но и защитой стабильной ядерной части. Именно эту лабильную часть гумуса можно считать более управляемой при регулировании состава и свойств гумусовых веществ. Так, на фоне известкования и применения органических удобрений происходит увеличение содержания лабильных компонентов почвенного гумуса; его состояние приближается к оптимальному, по достижении которого и будет проявляться максимальная продуктивность почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. — Л.: Наука, 1980. — 2. Алешин С. Н., Черников В. А. О классификации, методах выделения и количественном определении различных групп гумусовых веществ. — Изв. ТСХА, 1971, вып. 4, с. 83—94. — 3. Алиев С. А. Условия накопления и природа органического вещества почв. — Баку: АН АЗССР, 1966. — 4. Алиев С. А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. — Баку: ЭЛМ, 1978. — 5. Гришина Л. А., Орлов Д. С. Система показателей гумусного состояния почв. — В кн.: Проблемы почвоведения (советские почвоведы к XI Междунар. конгрессу в Канаде, 1978 г.). М.: Наука, 1978, с. 42—47. — 6. Драгунов С. С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность. — В сб.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровский СХИ, 1980, т. VII, с. 5—21. — 7. Дьяконова К. В. Органические и минеральные вещества лизиметри-

ческих вод некоторых типов почв и их роль в современном процессе почвообразования. — В сб.: Органическое вещество целинных и освоенных почв (экспериментальные данные и методы исследования). М.: Наука, 1972, с. 183—223. — 8. Егоров В. В. Органическое вещество почвы и ее плодородие. — Вестн. с.-х. науки, 1978, № 5, с. 12—20. — 9. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение состава и устойчивости водорастворимых и железоорганических комплексов. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—52. — 10. Кауричев И. С., Лыков А. М. Проблема гумуса пахотных почв при интенсивном земледелии. — Почвоведение, 1979, № 12, с. 5—15. — 11. Кирюшин В. И. Солонцы и их мелиорация. — Алма-Ата: Кайнар, 1976. — 12. Комиссаров И. Д. Гуминовые препараты. — Науч. тр. Тюменск. СХИ, 1971, т. 14. — 13. Комиссаров И. Д. Обработка почвы и трансформация органического вещества в ней. — Пробл. земледелия. — М.: Наука, 1978. — 14. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. Структурная схема

и моделирование макромолекул гуминовых кислот. — В кн.: Гуминовые препараты. Науч. тр. Тюменск. СХИ, 1971, т. 14, с. 131—142. — 15. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 16. Кончиц В. А., Наниташвили А. П., Черников В. А. Исследование природы гумусовых кислот коричневых почв Грузии графостатистическим методом. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 3, с. 113—120. — 17. Коротков А. А. Изменения содержания и состава гумуса, Р и К в дерново-подзолистых суглинистых почвах при интенсивном их окультуривании. — В кн.: Науч. тр. Северо-Западного НИИСХ. Л.: Колос, 1975, вып. 31, с. 59—69. — 18. Крымский Я. Я., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав и ИК-спектры фульвокислот, фракционированных методом гельхроматографии. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 4, с. 115—125. — 19. Кулаковская Г. Н. Почвенно-агрохимические основы получения высоких урожаев. — Минск: Ураджай, 1978. — 20. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. — Минск: Наука и техн., 1976. — 21. Лыков А. М. Современное состояние и пути улучшения гумусового баланса пахотных почв Нечерноземной зоны РСФСР. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 21—28. — 22. Лыков А. М., Черников В. А., Бойнчан Б. П. Оценка гумуса почв по характеристике его лабильной части. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 65—70. — 23. Лыков А. М., Черников В. А., Вьюгин С. М. Характеристика гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 2, с. 100—105. — 24. Минкин М. Б. О роли обменного магния в развитии солонцового процесса почвообразования. — Сб. статей Донск. СХИ, 1980, т. 15, № 1, с. 3—6. — 25. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гуминовых кислот методом пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—182. — 26. Наниташвили А. П., Черников В. А., Кончиц В. А. Изменение физико-химических свойств гумусовых кислот коричневых почв Кахетии при их освоении. — Тр. НИИ почвовед, агрохимии и мелиор. ГрузССР, 1977, т. 18, с. 28—49. — 27. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 28. Орлов Д. С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот. — Науч. докл. высш. шк. Биол. науки, 1977, № 9, с. 5—16. — 29. Орлов Д. С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ. — Итоги науки и техн. ВИНТИ АН СССР. Сер. Почвоведение и агрохимия, 1979, т. 2, с. 58—132. — 30. Панов Н. П. Генезис малонатриевых солонцов. — В сб.: Современные почвенные процессы. — М.: ТСХА, 1974, с. 18—40. — 31. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). — Л.: Наука, 1980. — 32. Раскатов В. А., Кончиц В. А., Черников В. А. Аминокислотный состав гидролизатов фульвокислот некоторых типов почв. — Почвоведение, 1979, № 10, с. 52—58. — 33. Сидоренко О. Д., Аристархова В. И., Черников В. А. Изменение состава и свойств гуминовых кислот под воздействием микроорганизмов рода *Nocardia*. — Изв. АН СССР. Сер. биол., 1978, № 2, с. 195—202. — 34. Сидоренко О. Д., Кончиц В. А., Черников В. А., Ванькова А. А. Изменение состава и свойств гуминовых кислот при воздействии автохтонной микрофлоры. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 4, с. 92—96. — 35. Смирнов П. М. Проблемы азота в земледелии и результаты исследований с ^{15}N . — Агрохимия, 1977, № 1, с. 3—25. — 36. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. — М.: Наука, 1965. — 37. Фокин А. Д. Участие различных соединений растительных остатков в формировании и обновлении гумусовых веществ почвы. — В кн.: Проблемы почвоведения (советские почвоведы к XI Междунар. конгрессу в Канаде, 1978 г.). М.: Наука, 1978, с. 60—65. — 38. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 201—206. — 39. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208. — 40. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М. Исследование состава и свойств гумусовых кислот почв комплексом физико-химических методов. — Проблемы почвовед. — В сб.: Сов. почвоведы к XII Междунар. конгрессу почв. М.: Наука, 1982, с. 37—41. — 41. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—202. — 42. Христева Л. А. К природе действия физиологически активных гумусовых веществ на растения в экстремальных условиях. — В кн.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Днепропетровский СХИ, 1977, т. VI, с. 11—18. — 43. Черников В. А. Диагностика трансформации гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы методом пиролизической масс-спектрометрии. — Докл. ВАСХНИЛ, 1981, № 6, с. 19—21. — 44. Черников В. А. Структурно-групповой состав как показатель трансформации гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы. — Почвоведение, 1984, № 5, с. 48—55. — 45. Черников В. А. Изучение трансформации гуминовых кислот торфа под воздействием *Micromonospora Chalsea* методом пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 3, с. 110—114. — 46. Черников В. А., Кончиц В. А. Состав и свойства гуминовых кислот чернозема различной степени дисперсности. — Почвоведение, 1978, № 12, с. 84—88. — 47. Черников В. А., Кончиц В. А. Состав и свойства гуминовых кислот, фракционированных методом диализа и электродиализа. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 62—70. — 48. Черников В. А., Кончиц В. А. Взаимосвязь между коэффициентом цветности и элементарным составом гуминовых кислот. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 3, с. 88—93. — 49. Черни-

ков В. А., Кончиц В. А. Исследование строения гумусовых кислот почв дериватографическим методом. — Науч. докл. высш. шк. Биол. науки, 1979, № 2, с. 70—75. — 50. Черников В. А., Кулчаев Э. М., Кончиц В. А. Дериватографический анализ фульвокислот целинных и окультуренных черноземных и дерново-подзолистых почв. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 2, с. 88—93. — 51. Черников В. А., Раскатов В. А., Лукашенко И. М. Хмельницкий Р. А. Выход и состав продуктов деструкции фульвокислот, выделенных из различных подтипов черноземов. — Изв.

ТСХА, 1983, вып. 1, с. 85—93, — 52. Черников В. А., Теплер Е. З., Кончиц В. А., Майорова Л. Г. Воздействие Micromonospora Chalcea на состав и свойства гуминовых кислот торфа и подзолистой почвы. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 1, с. 87—91. — 53. Шевцова Л. К. Действие длительного применения удобрений на органическое вещество почв дерново-подзолистой зоны. — В сб.: Изучение почвенного органического вещества, т. 1. — Виенна, 1977, с. 339—346.

Статья поступила 15 августа 1987 г.

SUMMARY

Systems of structural-static parameters of humic compounds (on quantitative basis) are compared in the paper to diagnose their transformation under the effect of different technogenesis factors. A system of structural-static indications for characterization of humic acids and fulvoacids of different origin is proposed. Using a set of diagnostic factors of transformation of humic substances obtained by means of a system of methods, one may estimate the effect of technogenesis factors on composition and properties of humic compounds, and on this basis also the efficiency of intensive farming practices. With this in view, derivatographic and mass-spectrometric research methods proved to be most informative ones.