

УДК 631.417.2:631.821

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ И ДОЗАХ ИЗВЕСТИ

В.А.ЧЕРНИКОВ, АХМАД АБДУЛ ХАМИД

(Кафедра экологии)

Представлены данные об изменении элементного состава гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы (без разделения на гуминовые и фульвокислоты) при использовании различных доз и форм извести. Показано, что внесение извести в форме CaCO_3 вызывает изменение содержания всех основных элементов, входящих в состав гумусовых кислот. Применение извести в форме Ca(OH)_2 оказывает стабилизирующее действие на содержание С. Трансформация гумуса при известковании в основном обусловлена гидратацией, окислением и присоединением CH_3 -групп к гумусовым кислотам, что свидетельствует об увеличении количества и длины алифатических цепочек в составе последних.

Одним из основных приемов окультуривания кислых дерново-подзолистых почв Нечерноземной зоны РФ является известкование. В литературе имеются многочисленные данные по теории и практике известкования [4, 6, 9, 12]. В то же время отдельные вопросы недостаточно изучены. Это прежде всего относится к проблеме органического вещества почвы. Причем основное внимание уделяется исследованию влияния известкования на фракционно-групповой состав гумуса [1, 11 и др.].

Известно, что собственно гумусовые вещества, составляющие

основу гумуса, химически более стабильны и, следовательно, более устойчивы к деградации, нежели растительные остатки и неспецифические соединения [8]. Тем не менее указанные соединения претерпевают изменения, что обусловлено воздействием различных факторов на почву. Таким образом, изучение природы гумусовых кислот дает возможность лучше понять механизм превращения органического вещества и оценить отдельные приемы земледелия по их воздействию на гумусовое состояние почвы.

С этой точки зрения информа-

тивен метод определения элементного состава гумусовых кислот, позволяющий установить долю того или иного элемента в их структуре и выявить изменения, происходящие при антропогенной нагрузке [2, 3, 7, 15].

Нами изучалось влияние различных доз и форм извести на элементный состав гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы без разделения их на гуминовые и фульвокислоты.

Методика

Объектом исследования служила дерново-подзолистая средне-суглинистая почва многолетнего опыта НИИ кормов им. В.Р.Вильямса Московской области, заложенного в 1935 г. Агрохимическая характеристика почвы представлена в работе [16]. Варианты опыта: 1-й — заповедник (контроль); 2-й — 6 т CaCO_3 на 1 га; 3-й — 6 т $\text{CaCO}_3 + 120\text{N60P90K}$; 4-й — 12 т CaCO_3 ; 5-й — 24 т CaCO_3 ; 6-й — 72 т CaCO_3 ; 7-й — 72 т $\text{CaCO}_3 + 120\text{N60P90K}$; 8-й — 60 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 9-й — 120 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 10-й — 120 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 га + 120N60P90K . Почвенные образцы отбирали согласно ГОСТ 28169-89. Из каждого варианта брали по 6 образцов и из них составляли один смешанный.

Почва, очищенная от растительных остатков, подвергалась декальцированию, полноту которого определяли по качественной пробе на кальций. После его удаления почву отмывали дистиллированной водой, гумусовые кислоты экстрагировали 0,1 н. раствором NaOH до полного извле-

чения. Экстракт упаривали до объема 0,5 л при температуре 40°C . Для освобождения гумусовых кислот от избытка солей проводили диализ. Очищенные растворы гумусовых кислот (без разделения на гуминовые и фульвокислоты) высушивали также при температуре 40°C .

Содержание С, Н и N определяли микрометодами [5], количество О — по разности. Степень окисленности рассчитывали по Орлову [10]. Для обработки данных об элементном составе использовали графостатистический анализ по Ван Кревелену [18].

Результаты

Имеются все основания полагать, что при сельскохозяйственном использовании дерново-подзолистой почвы прежде всего трансформируется лабильная часть гумуса, извлекаемая 0,1 н. раствором NaOH . Для подтверждения этого предположения был проведен анализ элементного состава гумусовых кислот в слое 0—20 см дерново-подзолистой почвы длительного (55 лет) стационарного опыта (таблица).

Гумусовые кислоты в почве контрольного варианта характеризуются максимальным содержанием С (27,88 ат.%). Отношение Н/С составляет 1,72. Это позволяет заключить, что в естественных условиях гумусовые кислоты менее сложной природы, по-видимому, минерализуются быстрее, чем более «зрелые». В результате в составе гумуса формируются более сложные по химическому составу гумусовые кислоты. Степень их окисленности равна 0,16.

Элементный состав гумусовых кислот (ат.%)

Вариант опыта	С	Н	N	O	H/C	O/C	C/N	CO
1 (конт- роль)	27,88	47,87	2,56	21,69	1,72	0,78	10,89	-0,16
2	26,62	48,72	2,74	21,91	1,83	0,82	9,72	-0,18
3	26,60	48,59	2,43	22,39	1,83	0,84	10,95	-0,14
4	27,07	47,71	2,39	22,83	1,76	0,84	11,33	-0,08
5	25,66	49,03	2,30	23,01	1,91	0,90	11,16	-0,12
6	27,69	48,23	2,79	21,29	1,74	0,77	9,93	-0,20
7	27,29	47,97	2,57	22,75	1,76	0,83	10,62	-0,09
8	26,71	50,17	2,56	20,56	1,88	0,77	10,43	-0,34
9	26,75	46,88	2,72	23,65	1,75	0,88	9,84	0,02
10	26,84	48,43	2,65	22,08	1,80	0,82	10,13	-0,16

В строении гумусовых кислот данного варианта наряду с чертами, характерными для подзолистого типа гумусообразования, имеется ряд важных особенностей: в них меньшее участие принимают боковые алифатические структуры при повышенной доле С ароматических компонентов центральной части.

При внесении CaCO_3 в дозе 6 т/га без удобрений в составе гумусовых кислот увеличивается содержание Н и N и незначительно возрастает количество О, одновременно уменьшается содержание С. В результате повышается отношение H/C и O/C, что указывает на большую замещенность ароматических колец и развитие боковых алифатических цепей.

Существенных различий в элементном составе гумусовых кислот при внесении данной дозы CaCO_3 без удобрений и на их фоне не наблюдалось, и лишь в последнем варианте содержание

N уменьшилось с 2,74 до 2,43 ат.%. В работах [14 и 17] отмечается, что на фоне удобрений, в первую очередь азотных, происходит усиленная мобилизация N почвенного гумуса. Таким образом, увеличение отношения C/N в систематически удобряемых почвах, по нашему мнению, может быть результатом новообразования гумусовых кислот, обогащенных алифатическими безазотистыми соединениями при поступлении повышенного количества растительных остатков.

При увеличении дозы CaCO_3 до 12 т/га содержание С в составе гумусовых кислот возрастает с 26,62 до 27,07 ат.%, а О — с 21,9 до 22,8 ат.%. В то же время содержание Н уменьшается с 48,7 до 47,7 ат.%, N — с 2,7 до 2,4 ат.%. В результате отношение H/C уменьшается с 1,83 до 1,76, а O/C увеличивается с 0,82 до 0,84. Степень окисленности гумусовых кислот данного варианта составляет 0,08. Таким об-

разом, основное отличие гумусовых кислот в этом варианте заключается в большем количестве кислородных атомов в их составе. Для них также характерно дальнейшее увеличение отношения C/N (таблица).

При внесении CaCO_3 в дозе 24 т/га без удобрений содержание С и N в гумусовых кислотах низкое, Н и О — выше, чем во всех остальных вариантах с CaCO_3 (таблица). Отношение Н/С составляет 1,91, О/С — 0,9, степень окисленности гумусовых кислот — 0,12. Приведенные данные свидетельствуют об уменьшении доли циклических группировок в составе гумусовых кислот, большей их замещенности и о развитии боковых алифатических цепей.

Увеличение дозы CaCO_3 до 72 т/га без применения удобрений не вызывает существенных изменений в элементном составе гумусовых кислот. Действие известкования в данном случае проявляется в поддержании количества атомов С, Н и О на уровне такового в естественных условиях. Необходимо лишь отметить большую обогащенность гумусовых кислот N (2,79 ат.%). В работе [13] указывается, что при повышении дозы известки с 12 до 72 т/га доля бобовых в травостое, которые, по всей вероятности, и являются основным источником N в составе лабильной части гумуса, увеличивается с 5 до 17%. При внесении данной дозы известки на фоне минеральных удобрений количество атомов С и Н в составе гумусовых кислот несколько уменьшается (таблица). В то же время возрастает

количество атомов О и окисленность гумусовых кислот ($\text{CO} = -0,09$). Для 6-го варианта, как и для 5-го, характерно увеличение отношения C/N. Значения отношений Н/С (1,76) и О/С (0,83) свидетельствуют о повышенной доле кислородных атомов в составе гумусовых кислот и снижении количества атомов С и Н.

Таким образом, при внесении CaCO_3 в дозах 6—72 т/га как по фону удобрений, так и без них отмечается незначительное колебание содержания основных элементов: С — от 25,7 до 27,7 ат.%, Н — в пределах 48,0—49,0, N — 2,3—2,8, О — от 21,3 до 23,0 ат.%.

Согласно данным элементного анализа, у гумусовых кислот в варианте с CaCO_3 в дозе 72 т/га без удобрений наиболее четко выражена конденсированность углеродной сетки. Наибольшее количество алифатических компонентов содержится в гумусовых кислотах при внесении CaCO_3 в дозе 24 т/га без удобрений, причем в их составе велика доля кислородсодержащих компонентов.

При анализе элементного состава гумусовых кислот, сформированных в условиях воздействия высоких доз $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не выявлено существенных различий между вариантами в содержании С (26,7—26,8 ат.%). Основные различия между вариантами с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дозах 60 и 120 т/га заключаются в преобладании атомов Н в первом случае и атомов О в последнем (таблица). Таким образом, несмотря на практически равную степень обуглерожен-

ности, гумусовые кислоты при внесении 60 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 га менее конденсированы, для них характерны большая замещенность ароматических колец и развитие боковых цепей. Отношение Н/С равно 1,88, О/С — 0,77.

Внесение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дозе 120 т/га, как уже отмечалось, вызывает уменьшение доли атомов Н в составе гумусовых кислот до 46,9 ат.% против 50,2 ат.% в 8-м варианте и увеличение содержания О до 23,7 ат.% против 20,6 ат.%. Одновременно несколько возрастает количество N, что и приводит к уменьшению отношения С/Н. Такое изменение элементного состава обусловлено некоторым уменьшением отношения Н/С и увеличением О/С, что указывает на возрастание доли участия ароматических структур в строении гумусовых кислот и повышенную роль кислородсодержащих фрагментов. Для гумусовых кислот данного варианта характерна положительная степень окисленности.

При внесении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дозе 120 т/га на фоне минеральных удобрений количество атомов Н в гумусовых кислотах было несколько больше, а О меньше, чем в аналогичном варианте без удобрений (таблица). Как и во всех остальных вариантах, где известь применяли на фоне минеральных удобрений, содержание Н уменьшилось, что обусловило увеличение отношения С/Н. Отношение Н/С для этих кислот было несколько выше.

Таким образом, использование для известкования почвы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ независимо от доз и способов

внесения извести не привело к изменению содержания Н в гумусовых кислотах.

Результаты графостатистического анализа позволили судить о процессах, вызывающих изменение состава гумусовых кислот. При отсутствии резких различий в элементном составе исследуемых препаратов процессы, вызывающие трансформацию гумусовых кислот, различаются по вариантам опыта (рис.1). Так, гумусовые кислоты в 1-м варианте занимают нижнее положение на диаграмме Н/С-О/С, что связано с повышением содержания Н, и они наиболее дегидратированы. Различия в составе гумусовых кислот между вариантами с 6 т/

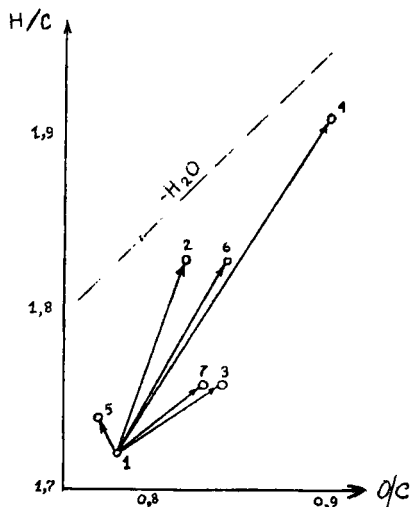


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений Н/С-О/С для гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы. Известь вносили в форме CaCO_3 .

1 — заповедник; 2 — 6 т/га без удобрений; 3 — 12 т/га без удобрений; 4 — 24 т/га без удобрений; 5 — 72 т/га без удобрений; 6 — 6 т/га + NPK; 7 — 72 т/га + NPK.

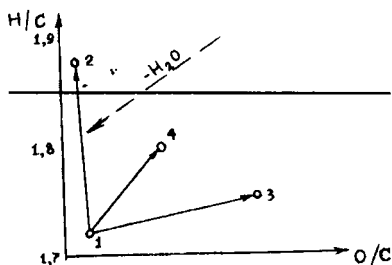


Рис. 2. Диаграмма атомных отношений Н/С-О/С для гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы. Известь вносили в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1 — заповедник; 2 — 60 т/га без удобрений; 3 — 120 т/га без удобрений; 4 — 120 т/га + NPK.

га CaCO_3 как без удобрений, так и на их фоне могут быть связаны с реакциями гидратации и присоединения конечных CH_2 - или CH_3 -групп. При использовании минеральных удобрений гумусовые кислоты более окислены.

Состав гумусовых кислот при внесении 12 т CaCO_3 на 1 га изменяется в процессе гидратации, частичного окисления и карбоксилирования. Наиболее гидратированы гумусовые кислоты при внесении CaCO_3 в дозе 24 т/га. Для гумусовых кислот данного варианта также свойственны резко выраженные процессы окисления и присоединения CH_2 -групп, что позволяет предположить наличие хорошо развитой периферической системы в их составе. Особое внимание следует обратить на изменение элементного состава гумусовых кислот в вариантах с высокой дозой извести на фоне удобрений и без них. Как уже отмечалось, данные ва-

рианты существенно не различались по элементному составу гумусовых кислот (таблица). В то же время процессы, вызывающие трансформацию кислот, в этих вариантах прямо противоположны. Так, в варианте без удобрений отмечаются более выраженная потеря CH_3 -групп, частичное декарбоксилирование, дегидратация. При внесении минеральных удобрений эти процессы слабо выражены.

Различия в элементном составе гумусовых кислот между вариантами опыта, где в качестве мелиоранта применяли $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обусловлены неодинаковым развитием периферических алифатических цепей (рис.2). Так, при внесении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дозе 60 т/га увеличилось число и длина алифатических цепочек в составе гумусовых кислот, на что указывает хорошо выраженный процесс присоединения CH_2 -группы.

Повышение дозы извести в 2 раза приводит к усилению процессов окисления и карбоксилирования гумусовых кислот, а также к уменьшению количества CH_3 -групп. Наличие данных процессов может вызвать уменьшение количества алифатических компонентов в составе гумусовых кислот, которые, в свою очередь, в основном представлены функциональными кислородсодержащими группировками.

Гумусовые кислоты при внесении 120 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 га по фону удобрений менее окислены, для них характерны процессы декарбоксилирования и присоединения CH_2 -групп, что приводит к увеличению доли фрагментов периферической части.

Выводы

1. В естественных условиях гумусовые кислоты представлены химически сложными соединениями с повышенной долей циклических группировок.

2. Внесение извести в форме CaCO_3 вызывает изменение содержания всех основных элементов (С, Н, N, O), входящих в состав гумусовых кислот. Применение Ca(OH)_2 оказывает стабилизирующее действие на содержание Н.

3. Наибольшее количество алифатических структур характерно для гумусовых кислот в варианте с внесением CaCO_3 в дозе 24 т/га. Наибольшая доля ароматических группировок в составе гумусовых кислот отмечена в варианте с 72 т CaCO_3 на 1 га.

4. Основными процессами, вызывающими трансформацию гумуса, являются гидратация, окисление и присоединение к гумусовым кислотам NH_2 -групп, что свидетельствует об увеличении числа и длины алифатических цепочек в составе органического вещества почвы. Соотношение ароматических структур и алифатических цепей зависит от дозы и формы известковых удобрений и в меньшей степени от внесения минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакина Л.Г. Изменение состава и свойств гумуса дерново-подзолистых тяжелосуглинистых почв под влиянием известкования. — Биол.ВНИИ удобр. и агропочвовед. 1988, № 85, с.14—17. — 2. Гришина Л.А., Моргунов Л.В. Элементный состав гумусо-

вых кислот окультуренных дерново-подзолистых почв. — Почвоведение, 1985, № 10, с.31—39. —

3. Исмагилова Н.Х. Элементный состав подвижных гуминовых кислот дерново-подзолистых, бурых и лесных и красноземных почв различной степени окультуренности и удобренности. — Почвоведение, 1992, № 1, с.88—91. — 4. Карпунин А.И., Платонов И.Г. Изменение гумуса освоенных подзолистых почв после известкования. — Актуальные вопросы агрономического почвоведения. — М.: ТСХА, 1988, с.47—51. — 5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1967. — 6. Козловский Е.В., Небольсин А.Н., Алексеев Ю.В., Чуприков П.А. Известкование почв. — Л.: Колос, 1983. — 7. Кончик В.А., Черников В.А. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, выделенных различными методами. — Изв.ТСХА, 1976, вып.5, с.105—116. — 8. 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. — 9. Небольсин А.Н., Небольсина З.П. Экологические аспекты применения удобрений в Северо-Западной зоне РСФСР. — Тр.ВИУА, 1990, с.140—145. — 10. Орлов Д.С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот. — Докл. Высш. школы. Биол.науки, 1970, № 1, с.5—20. — 11. Орлова Н.Е., Бакина Л.Г., Плотникова Т.А. Взаимодействие гуминовых кислот с каль-

цием и известкование почв. — Почвоведение, 1992, № 1, с.120—123. — 12. Прудников В.А., Шкель М.П., Рашеня М.С. Влияние длительного применения удобрений на плодородие дерново-подзолистой почвы. — Агрохимия, 1982, № 10, с.49—58. — 13. Семенов Н.А. Изменение водно-физических и агрохимических свойств дерново-подзолистых почв культурных пастбищ под влиянием орошения и минеральных удобрений. — Автореф. канд. дис. М., 1976. — 14. Смирнов П.М. Использование растениями, потери и превращение в почве азота разных форм азотных удобрений. — Изв. ТСХА, 1968, вып.6,

с.98—116. — 15. Черников В.А., Старых С.Э., Кончиц В.А. Влияние длительного применения удобрений на элементный состав гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы. — Тез.докл. VIII Всес.съезда почвоведов. — Новосибирск; Сиб.отд. ВАСХНИЛ, 1989. — 16. Черников В.А., Ахмад Абдул Хамид. Качественный состав гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы при разных дозах и формах извести. — Изв.ТСХА, 1993, вып.1, с.69—75. — 17. Broadbeut F.E. — Soil. Sci. Soc. Americ. Proc., 1965, vol.29, N 6, p.692—696. — 18. Van Krevelen D.W. — Fuel., 1950, vol.29, N 12, p.101—112.

*Статья поступила 4 декабря
1992 г.*