

УДК 631.416.2

БИОЛОГИЧЕСКАЯ МОБИЛИЗАЦИЯ ФОСФОРА ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Д. ФОКИН, П.А. РАДЖАБОВА

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве
и кафедра почвоведения)

Изучали мобилизацию фосфора из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, входящего в состав искусственных субстратов, а также труднорастворимых фосфатов из почвы в присутствии органических соединений (глюкозы и растительных остатков). Получены данные о количестве и скорости образования мобильных форм фосфора в зависимости от дозы и типа органического вещества. В опытах с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии глюкозы и микроорганизмов количество водорастворимого фосфора возрастало в 2-8 раз. В почве при компостировании с органическим веществом содержание подвижных фосфатов увеличивается в 2-3 раза. «Мобилизационный пик» наблюдается на 4-10-е сутки. При компостировании почвы с растительными остатками мобилизационный эффект продолжает возрастать в течение всего опыта (до 30 сут).

Различные формы слаборастворимых фосфатов, в частности фосфаты кальция, в условиях дефицита фосфора могут служить важными потенциальными его источниками для живых организмов. Содержание фосфатов кальция широко варьирует в разных почвах (от 30 до 90% к валовому количеству фосфора) [2]. Идентифицировано более 60 разновидностей кальциевых фосфатов, десятки фосфатов железа и алюминия,

характеризующихся различной устойчивостью в почве и неодинаковой доступностью для растений. Многие почвенные фосфаты являются промежуточными соединениями в процессе трансформации природных фосфорсодержащих минералов и фосфорных удобрений в почве. Трехзамещенный фосфат кальция — распространенный продукт в биогеохимическом цикле фосфора, он составляет ближайший резерв в почве,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-05-14252).

однако в интервале рН около 7,0 Са₃(РО₄)₂ малорастворим, при рН > 7,0 происходит ретроградация фосфора, образование вторичного апатита. В различных почвах обнаружена трансформация фосфатов минеральных удобрений в труднорастворимые фосфаты железа и алюминия [2, 8].

Одним из эффективных способов предупреждения образования малорастворимых осажденных форм фосфора и увеличения подвижности этого элемента является внесение легкоразлагаемого органического вещества, увеличение биогенности среды [3, 4, 7, 8]. Под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов происходит «процесс превращения органической материи, который приводит к образованию свободных, более доступных растениям форм фосфора. Минеральные и органические кислоты и щелочи, образующиеся под влиянием целого ряда микробиологических процессов, увлекают в круговорот и минеральную составную часть почвы, в том числе и фосфорные соединения» [3]. По имеющимся данным, главным фактором биологической мобилизации фосфора труднорастворимых фосфатов следует признать образование органических кислот и других хелатообразователей в процессе микробиологического разложения органического вещества; подвижность фосфора определяется концентрацией ионов водорода и присутствием хелатирующих агентов [3, 5, 8]. Несмотря на обширную литературу по данной проблеме, процессы биологической мобилизации фосфора требуют дальнейшего изучения. До сих пор, по существу, отсутствуют фундаментальные представления о кинетике, механизмах и энергетике мобилизационных процессов, о влиянии различных органических веществ, химического состава осажденных фосфатов и внешних условий (температуры, влажности и т.д.) на эти процессы. Недостаточны сведения и о возможных масштабах мобили-

зационных процессов и их вкладе в формирование биопродуктивности наземных экосистем.

В задачу наших исследований входило изучение скорости процессов мобилизации фосфатов из труднодоступных источников, влияния условий увлажнения и дозы органического вещества на мобилизационные процессы в условиях модельных лабораторных опытов с искусственными субстратами и почвами.

Методика

В качестве искусственных субстратов использовали следующую смесь: кварцевый песок (0,5-1,0 мм) — 5 г; трехзамещенный фосфат кальция — 6 мг; глюкоза — 1,2, или 12,0 мг в пересчете на углерод. В каждом из 2 вариантов доз органического вещества были заложены 2 варианта, различающиеся по уровню увлажнения — 60 % ПВ (нормальное увлажнение НУ) и 120 % ПВ (избыточное увлажнение ИУ). Кроме названных 4 вариантов имелись 2 контрольных варианта без органического вещества, но с разными уровнями увлажнения. В вариантах с органическим веществом в субстраты вносили по капле отстоявшегося раствора почвенной суспензии, во всех вариантах — по 0,12 мг мочевины и нитрата калия. Температура компостирования 35 °С. Сроки отбора проб — 4, 10 и 30 сут, повторность 3-кратная.

Кроме данного опыта, в аналогичных условиях был поставлен опыт, в котором использовали возрастающие дозы глюкозы — 1,2; 3,6; 6,0; 10,0 и 12,0 мг (по углероду), а наблюдения проводили 10 сут.

В опытах с искусственными субстратами анализировали водную вытяжку (соотношение субстрата к воде 1:2), определяли рН, фосфор, кальций, углерод. При получении водной вытяжки механически отделяли пленку биомассы, которую анализировали отдель-

но на содержание фосфора и углерода. В субстрате изучали также динамику ОВП.

Мобилизацию фосфатов определяли в опытах с дерново-подзолистой почвой и сероземом. Брели 50 г почвы (горизонт 5-12 см), просеянной через сито 1 мм, вносили глюкозу в количестве 0,5 г. В эксперименте с дерново-подзолистой почвой дополнительно изучали действие растительных остатков пшеницы в сухом и растертом виде, вносимых в том же количестве. В опыте было 2 фона увлажнения: нормальный и избыточный. Содержание биологически доступного фосфора в дерново-подзолистой почве определяли методом Кирсанова, в сероземе — методами Мачигина и Брея и Куртца [1]. Изучали динамику рН и ОВП. Опыт проводился в 3-кратной повторности. Пробы отбирали через 4, 10 и 30 дней. Почву компостировали при температуре 35 °С.

Дерново-подзолистая почва и серозем соответственно характеризовались следующими показателями: содержание гумуса — 1,3 и 1,5 %, валовых фосфора — 0,2 и 0,2 %, кальция — 0,8 и 1,6 %, железа — 3,1 и 5,1 % на прокаленную навеску и в пересчете на оксиды.

Фосфор в растворах определяли методом Мерфи — Райли, кальций — на ААС фирмы «Perkin-Elmer», рН и ОВП — потенциометрически, углерод — бихроматным методом [1].

Варианты опытов: Са₃(РО₄)₂: 1 — без ОВ, НУ; 2 — то же, ИУ; 3 — 1,2 мг С, НУ; 4 — то же, ИУ; 5 — 12,0 мг С, НУ; 6 — то же, ИУ. Серозем: 1 — почва без внесения ОВ, НУ; 2 — то же, ИУ; 3 — почва с добавлением глюкозы, НУ; 4 — то же, ИУ. Дерново-подзолистая почва (Д-П): 1 — без добавления ОВ, НУ; 2 — то же, ИУ; 3 — с внесением глюкозы, НУ; 4 — то же, ИУ; 5 — с добавлением растительных остатков, НУ; 6 — то же, ИУ.

Результаты и их обсуждение

При избыточном увлажнении в присутствии органического вещества наблюдалось кратковременное снижение ОВП (табл. 1). Это объясняется временным недостатком кислорода в системе из-за интенсивного его потребления микроорганизмами на ранних стадиях развития. Со временем диффузия кислорода воздуха в раствор и развитие микроорганизмов на поверхности жидкой фазы субстрата приводят к образованию в компосте окислительных условий. Более медленное изменение ОВП в вариантах с высокой концентрацией органического вещества объясняется замедленным развитием микрофлоры в этих условиях. В почвах во всех вариантах с избыточным увлажнением уже на 4-й день компостирования происходит снижение ОВП, а внесение органического вещества усиливает этот процесс.

Разложение глюкозы в опыте с искусственными субстратами изучали посредством определения остаточного углерода в растворе и углерода биомассы в пленке, образовавшейся на поверхности субстрата. Количество углерода, включившегося в клетки микроорганизмов, было относительно стабильным по срокам наблюдения и составило 7-10 % внесенного. Эти данные сопоставимы с результатами микробиологических опытов по выращиванию микробных культур на среде с глюкозой [6]. Об активности микрофлоры судили по скорости разложения органического вещества — после 4 дней компостирования в растворе обнаружено 60-70 % внесенного углерода, после 10-дневной инкубации — 20-30 и в конце опыта — 10 %. Сильное подкисление среды на 10-е сутки также указывает на активные биохимические процессы в субстрате.

Поведение фосфора и изменение рН показаны на основании анализа водной вытяжки. Приведенные на рис. 1 результаты свидетельствуют, что мобили-

Динамика ОБП (числитель) и рН (знаменатель) по вариантам опытов

Срок отбора проб, сут	Са ₃ (РО ₄) ₂						Серозем						Дерново-подзолистая почва					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
	1	560 7,8	570 7,8	580 7,7	220 7,7	570 7,7	500 7,8	550 7,5	550 7,5	580 7,5	580 7,5	580 7,5	550 7,5	570 5,7	560 5,8	570 5,7	550 5,7	570 5,7
4	550 7,7	550 7,9	600 7,5	500 8,0	550 5,5	200 6,2	580 7,5	475 7,8	560 7,8	405 8,0	405 8,0	405 8,0	550 5,6	500 5,8	570 5,9	150 6,0	550 5,9	300 6,0
10	570 7,5	580 7,8	570 4,9	570 5,5	570 4,3	550 4,7	588 7,5	350 7,6	610 7,5	270 7,7	270 7,7	270 7,7	550 5,6	410 5,7	570 5,7	210 5,8	580 5,9	270 6,0
30	550 7,7	580 7,8	570 7,0	570 7,1	560 6,5	570 6,5	580 7,6	410 7,6	570 7,7	370 7,7	370 7,7	370 7,7	570 5,7	300 5,8	580 5,8	220 5,9	570 6,0	200 6,0

зация трехзамещенного фосфата кальция зависит от количества органического вещества в среде и в меньшей степени от режима увлажнения. «Мобилизационный эффект» при дозе глюкозы 12 мг С характеризовался возрастанием концентрации фосфора в 6-8 раз по сравнению с контролем как в условиях нормального, так и избыточного увлажнения. При дозе 1,2 мг С мобилизация фосфора менее значительна, но и в этом случае его концентрации по сравнению с контролем возрастают в 2-3 раза. Во всех вариантах максимальный переход фосфора в водную вытяжку отмечали на 10-е сутки компостирования, после чего наблюдалось снижение концентрации фосфора, что, вероятно, соответствует снижению интенсивности микробиологических процессов в связи с разложением основной части внесенной в субстрат глюкозы, о чем упоминалось выше.

При сопоставлении кривых изменения концентрации фосфора в водных вытяжках и кривых изменения рН (рис. 1) легко обнаруживается их чет-

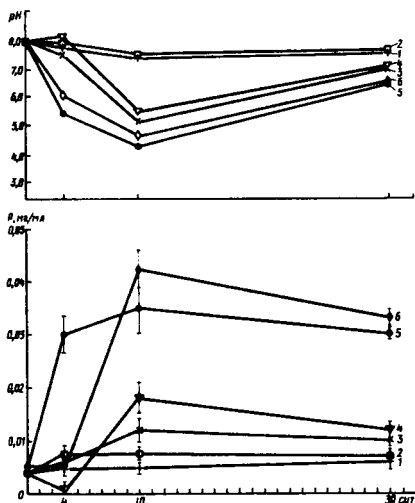


Рис. 1. Динамика рН и концентрации фосфора в водном растворе в вариантах 1—6 опыта с Са₃(РО₄)₂.

кая связь: концентрация фосфора возрастает со снижением рН и наоборот. Это проявляется даже в одном случае «выпадения» результатов из общей закономерности, когда концентрация фосфора при внесении глюкозы в дозе 1,2 мг в условиях избыточного увлажнения на 4-е сутки компостирования оказалась ниже, чем в контрольном варианте, а значение рН возросло при этом до 8. Снижение концентрации фосфора в растворе при избыточном увлажнении можно объяснить не только повышением значения рН, но и действием метаболитов (таким эффектом обладают, к примеру, спирты, которые часто идентифицируются в продуктах микробиологического разложения моносахаров в анаэробных условиях), а также потреблением растворимого фосфора на начальных стадиях интенсивного образования микробной биомассы.

В опытах с почвой также обнаружилось существенное возрастание экстрагируемого фосфора при компостировании почвы с органическим веществом. Несмотря на высокую буферность почвы, общие закономерности, описанные выше, особенно в опытах с добавлением глюкозы, сохранялись. В частности, мобилизационный пик обнаруживался на 4-10-й день компостирования. Коли-

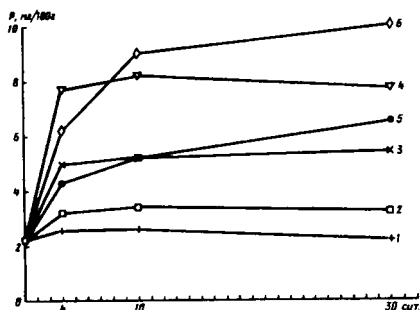


Рис. 2. Динамика фосфора, экстрагируемого методом Кирсанова, в вариантах 1-6 опыта с дерново-подзолистой почвой.

чество подвижного фосфора в дерново-подзолистой почве увеличилось в 2-3 раза (рис. 2). В сероземе количество легкодоступного фосфора возрастало на 10-й день компости-

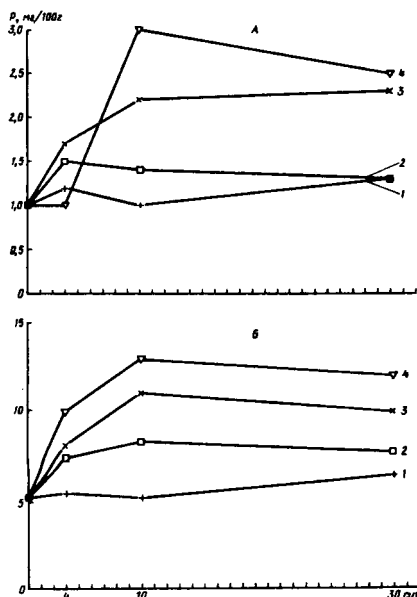


Рис. 3. Динамика фосфора, экстрагируемого методом Мачигина (А) и методом Брея и Куртца (Б), в вариантах 1-4 опыта с сероземом.

рования, причем в условиях избыточного увлажнения мобилизация фосфора усиливалась (рис. 3, А). Наблюдалось значительное увеличение подвижных фосфатов, определяемых методом Брея и Куртца, по всем срокам компостирования (рис. 3, Б). При компостировании дерново-подзолистой почвы с растительными остатками мобилизационный эффект продолжает возрастать на протяжении всего опыта, что, очевидно, связано с более медленным разложением органических веществ, входящих в состав растительных остатков.

Наблюдения за поведением каль-

Образование водорастворимых форм фосфора и кальция (мг/мл) в процессе 10-дневного компостирования $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с разными дозами глюкозы

Глюкоза, мг С	Р	Са
1,2	0,012	0,077
3,6	0,017	0,090
6,0	0,022	0,033
10,0	0,030	0,030
12,0	0,035	0,029

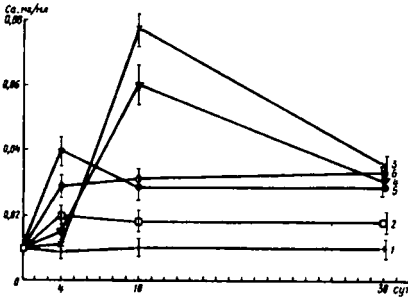


Рис. 4. Динамика содержания кальция в водном растворе в вариантах 1-6 опыта с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

ция в опытах с искусственным субстратом показали, что, как и в случае с фосфором, разложение органического вещества приводит к возрастанию перехода этого элемента из трехзамещенного фосфата в раствор (рис. 4). Однако закономерности здесь несколько иные, особенно в связи с изменением концентрации органического вещества. В отличие от фосфора, для которого возрастание концентрации глюкозы в субстрате во всех случаях приводило к росту содержания элемента в растворе, концентрация кальция была подвержена более сложным изменениям. Особенно это выявлялось в опыте с возрастающими концентрациями глюкозы (табл. 2), когда содержание кальция сначала увеличивалось, а затем снижалось почти до контрольного уровня. Это связано, вероятно, с разносторонним влиянием продуктов разложения органического вещества на кальций: растворение за счет подкисления среды, переход в раствор в результате образования водорастворимых хелатов, переосаждение в виде оксалатов, цитратов и т.д. Однако окончательные ответы на эти вопросы могут дать только исследования веществного состава сложной смеси соединений, образующихся в исследуемых субстратах.

Заключение

Процесс разложения органических веществ контролирует преобразование труднорастворимых форм фосфора в подвижные. Скорость и интенсивность образования биологически доступных фосфатов определяются количеством внесенного органического вещества и его составом.

Влияние избыточного увлажнения четко наблюдалось только при 4-дневном компостировании, при дальнейшей инкубации разница между вариантами с избыточным и нормальным увлажнением стиралась, причем увеличение дозы углерода приводило к снижению действия переувлажнения. В опытах с почвами избыточное увлажнение приводило к увеличению количества экстрагируемого фосфора, что связано с мобилизацией почвенных фосфатов — в первую очередь фосфатов железа вследствие развития восстановительных процессов.

Как показали результаты всех опытов с субстратами и в особенности эксперимента с возрастающими дозами глюкозы, содержание водорастворимого фосфора возрастало с увеличением концентрации органического вещества.

Содержание водорастворимой формы кальция увеличивалось в интервале доз органического вещества 1,2-3,6 мг С и резко снижалось при дозах углерода 6-12 мг. Последнее можно объяснить осаждением кальция в виде солей орга-

нических кислот (лимонной, щавелевой, угольной).

Несмотря на совпадение максимума выхода водорастворимого фосфора с наибольшим подкислением среды, в эксперименте с фосфатом кальция не обнаружено прямой зависимости концентрации фосфора от pH. В почвах, в отличие от искусственных субстратов, мобилизация фосфатов вообще происходила без видимого подкисления среды.

Наши данные подтверждают концепцию о комплексном действии процесса биологического разложения углеводов на труднорастворимые минеральные соединения. В частности, для труднорастворимых фосфатов кальция признаны следующие механизмы мобилизации.

1. Кислотный гидролиз соли. Осуществляется он за счет органических и минеральных кислот, образующихся в процессе разложения органического вещества микроорганизмами, при этом нейтральные и основные труднорастворимые фосфаты кальция переходят в более растворимые — кислые.

2. Реакции комплексообразования, в частности образование сложных комплексов, содержащих органическое вещество, кальций и фосфор [5]. Благодаря комплексообразующему эффекту органических соединений увеличивается доступность фосфора.

3. Повышение мобильности фосфора в результате пересадки кальция

из раствора с образованием карбонатов, оксалатов или цитратов.

Часть водорастворимого фосфора переходит в органическую форму — иммобилизуется в клетках биомассы и может быть использована после разрушения последних. В опыте с фосфатом кальция количество фосфора, перешедшего в биомассу, прямо пропорционально содержанию органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975.— 2. Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв. М.: Наука, 1978.— 3. Северин С.А. Мобилизация почвенной фосфорной кислоты под влиянием жизнедеятельности бактерий.— Вестн. бактериолого-агрономической станции. 1911, вып. 18, с. 11.— 4. Фокин А.Д. Роль некоторых звеньев биогеохимических круговоротов в воспроизводстве плодородия пахотных почв.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 5, с. 44-48.— 5. Фокин А.Д., Синха М.К. Связывание фосфатов гумусовыми веществами почвы.— Изв. ТСХА, 1969, вып. 4, с. 175-185.— 6. Фостер Д. Химическая деятельность грибов. М.: ИЛ, 1950.— 7. Черникова И.Л., Фокин А.Д. Исследование доступности фосфора труднорастворимых фосфатов Ca, Al, Fe растениям ячменя на дерново-подзолистых почвах.— В сб.: Органическое вещество и плодородие почв. М., ТСХА, 1983, с. 94-100.— 8. Stevenson F.J. Cuxcles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micro-nutrients / John Wiley and Sons. N.Y., 1986.

Статья поступила 13 декабря 1993 г.

SUMMARY

Mobilization of phosphorus from $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ being part of artificial substrates, as well as of almost insoluble phosphates from the soil was studied in the presence of organic compounds (glucose and plant residues). The data about the amount and the rate of formation of mobile forms of phosphorus depending on the dose and type of organic matter are obtained. In experiments with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the presence of glucose and microorganisms the amount of water-soluble phosphorus becomes 2-8 times greater. In the soil, using composting with organic matter, the amount of mobile phosphates becomes 2-3 times greater. «Peak of mobilization» is on the 4th — 10th day. When composting the soil with plant residues, the effect of mobilization continues to increase during the whole experiment (up to 30 days).