

УДК 631.417.2:631.445.2:631.8

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ТЯЖЕЛОСУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЫ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

В. А. ЧЕРНИКОВ, С. Э. СТАРЫХ, В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра экологии)

Изучался состав органического вещества дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы при длительном применении навоза и минеральных удобрений на фоне известки и без нее. Обобщены результаты определения элементного состава гумусовых веществ и данные о качественном составе их функциональных групп и атомных группировок, полученные при использовании метода ИК-спектроскопии.

Известно, что правильное использование органо-минеральных удобрений и систематическое известкование почвы приводит к увеличению в ней содержания усвояемых питательных веществ, общего углерода и азота [2, 4, 7]. Однако на современном этапе развития земледелия необходим не только агрономический и экономический подход к изучению эффективности применения удобрений, но и экологический, предполагающий исследование их воздействия на качество гумуса и окружающую среду. Наиболее полная информация о строении гумусовых кислот (степени конденсированности ароматической части молекул, соотношении между компонентами центральной и периферической части, качественном составе функциональных групп и атомных группировок) может быть получена при использовании комплекса физико-химических методов анализа. В связи с этим нами изучалось влияние длительного применения навоза и минеральных удобрений по известковому фону и без известки на ка-

чественный состав органического вещества почвы по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Методика

Исследовали препараты гумусовых кислот дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы в длительном стационарном опыте Д. Н. Прянишникова, заложенном в 1931 г. на Долгопрудненской агрохимической опытной станции.

Агрохимическая характеристика почвы и схема опыта представлена в работе [17]. Образцы почвы отбирали и подготавливали к анализам по общепринятой методике [14]. Препараты гумусовых кислот получали методом предельного извлечения без разделения на фульво- и гуминовые кислоты.

Содержание углерода, водорода и азота в составе гумусовых кислот определяли на автоматическом С, Н, N-анализаторе фирмы «Паккард», серы — сжиганием кислот в кислороде по Шенигеру [5], кисло-

рода — по разности. К данным элементного состава был применен графостатистический анализ по [19]. Этот метод дает возможность на основании диаграммы атомных отношений Н/С — О/С судить о направленности процессов, вызывающих трансформацию гумуса.

Качественный состав функциональных групп и атомных группировок определяли с помощью метода ИК-спектроскопии (UR-20). Для интерпретации ИК-спектров были использованы данные, полученные в работах [3, 10, 12].

Результаты

Одним из основных методов исследования структуры гумусовых кислот, позволяющих вскрыть направленность процессов их трансформации под воздействием различных приемов окультуривания, является элементный анализ [1, 6, 12, 13, 15]. Наши исследования, в которых использовался данный метод, показали, что в контрольном варианте (без извести) гумусовые кислоты наименее обуглерожены, содержание водорода и серы намного больше, чем в остальных вариантах опыта. В построении гумусовых кислот контрольного неизвесткованного варианта высокая роль алифатических компонентов, о чем можно судить по величине атомного отношения Н/С — 1,53 (табл. 1).

Как следует из литературных данных [18], в процессе минерализации органического вещества высвобождаются низкомолекулярные серусодержащие вещества, которые постепенно накапливаются в составе периферической части гумусовых кислот. Таким образом, высокое содержание серы (1,3 %) в гумусовых кислотах контрольного варианта объясняется включением ее как конституционного элемента в состав ряда низкомолекулярных аминокислот.

Известкование как самостоятельный прием окультуривания создает в почве благоприятные физико-химические и биологические условия [9, 11]. В результате усиливается процесс отщепления новообразованных фрагментов периферической части гумусовых кислот как наиболее подверженных микробиологической деструкции. В итоге формируются более обуглероженные соединения, в составе которых доля азота возрастает, а водорода — уменьшается. Таким образом, при известковании дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы возрастает доля участия ароматических структур в построении гумусовых кислот, о чем свидетельствует уменьшение количества атомов водорода, приходящихся на один атом углерода (отношение Н/С равно 0,86).

Применение органических удобрений вызывает заметное увеличе-

Таблица 1
Элементный состав гумусовых кислот (ат. %)

Вариант	С	Н	N	S	O	Н/С	О/С	ω
Контроль (без удобрений)	26,4	40,5	2,2	1,3	29,6	1,53	1,12	+0,71
Контроль + известь	35,6	30,7	2,9	0,4	30,5	0,86	0,86	+0,85
Навоз	37,3	30,9	3,1	1,0	27,8	0,83	0,75	+0,66
Навоз + известь	34,1	35,0	2,9	0,3	27,7	1,03	0,81	+0,60
НРКСа	32,4	29,9	2,9	0,2	34,6	0,92	1,07	+1,21
НРКСа + известь	30,2	36,5	3,0	0,1	30,2	1,21	1,00	+0,80

ние содержания углерода и азота в составе гумусовых кислот и уменьшение количества водорода и кислорода. По сравнению с соответствующим контролем резко уменьшаются величина атомных отношений Н/С и О/С, а также степень окисленности. Содержание азота хотя и возрастает с 2,2 до 3,1 %, отношение С/Н остается на уровне контроля. Длительное внесение навоза незначительно сказывается на содержании серы, ее количество уменьшается с 1,3 до 1,0 % (табл. 1). Таким образом, увеличение содержания азота и степени ароматичности гумусовых кислот свидетельствует о тенденции к накоплению термодинамически устойчивых компонентов в их составе при гумификации свежего органического вещества.

При внесении навоза на фоне извести содержание водорода в гумусовых кислотах было выше, а углерода — несколько ниже, чем в варианте с одним навозом. Резко уменьшилось содержание серы — с 1,0 до 0,3 %. Известно, что сера является конституционным элементом ряда аминокислот, входящих в состав гумусовых кислот. Кроме того, сера входит в состав гумусовых кислот в виде адсорбционных комплексов [18]. Следовательно, при внесении навоза на фоне извести в дерново-подзолистой почве создаются условия, благоприятные для усиления микробиологической деятельности, что и приводит к быстрому использованию аминокислот и резкому уменьшению содержания серы. Содержание кислорода в гумусовых кислотах не изменялось. Для гумусовых кислот данного варианта характерно резкое увеличение атомного отношения Н/С — 1,03. Величина атомного отношения О/С была на уровне соответствующего контрольного варианта и превышала аналогичный пока-

затель в варианте с одними органическими удобрениями. Таким образом, при внесении навоза на фоне извести в структуре гумусовых кислот возрастает доля алифатических группировок, что, по-видимому, обусловлено присоединением конечных CH_3 - и CH_2 -групп. Гумусовые кислоты этого варианта оказались наименее окисленными ($\omega=0,60$).

Применение минеральных удобрений в течение 50 лет вызывает существенное изменение элементного состава гумусовых кислот. При внесении минеральных удобрений по сравнению с уваженным вариантом уменьшается доля углерода и азота в структуре гумусовых кислот. Атомное отношение Н/С у этих кислот превышает таковое в варианте с навозом, что указывает на большее количество алифатических компонентов. Для структуры гумусовых кислот данного варианта характерна повышенная доля кислорода (34,6 % к общему числу атомов в молекуле). Длительное применение минеральных удобрений особенно сильно сказывается на содержании серы (0,2 %). Гумусовые кислоты данного варианта отличаются наивысшей степенью окисленности ($\omega=1,21$) и высоким значением О/С — 1,07. Следовательно, применение минеральных удобрений способствует развитию процессов, вызывающих увеличение количества кислородсодержащих функциональных группировок в составе гумусовых кислот.

◆ При внесении минеральных удобрений на фоне извести содержание углерода в гумусовых кислотах уменьшается в еще большей мере, нежели в варианте с одними минеральными удобрениями, но в данном случае уменьшается также содержание кислорода и одновременно увеличивается содержание водорода. В составе гумусо-

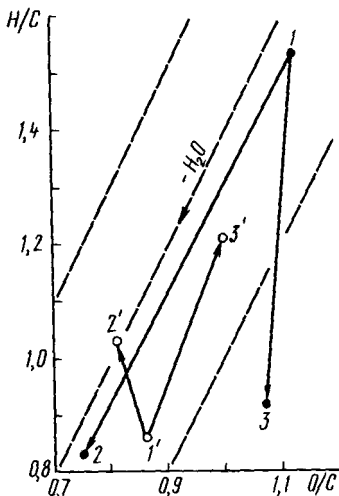


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений $H/C - O/C$ для гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы (без штриха — без извести, штрих — по фону извести). 1 — контроль; 2 — навоз; 3 — $NPKCa$.

вых кислот этого варианта практически отсутствуют серусодержащие компоненты, отношение H/C равно 1,21, т. е. является наивысшим для известкованных вариантов опыта, что указывает на развитие боковых алифатических структур и минимальное содержание циклических группировок.

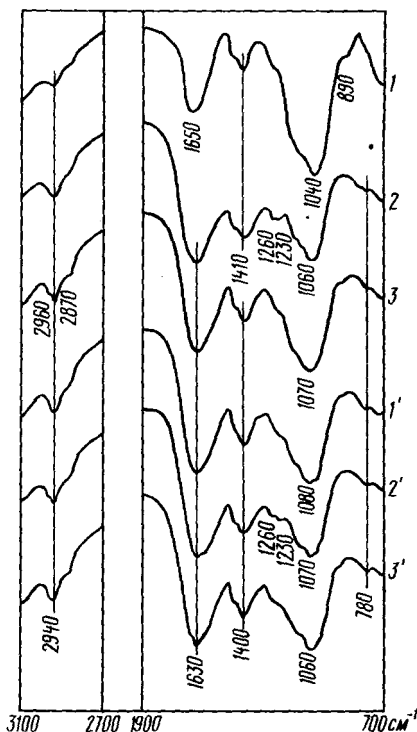
По диаграммам отношений $H/C - O/C$ на основании метода Ван-Кревелена [19] представляется возможным определить предположительные типы реакций, вызывающих трансформацию гумусовых кислот при длительном внесении минеральных и органических удобрений (рис. 1).

Гумусовые кислоты неизвесткованного контрольного варианта отличаются высокой степенью гидратации. При внесении навоза основным процессом их трансформации является дегидратация. Применение минеральных удобрений приводит к дегидратации и карбокси-

лированию. Гумусовые кислоты в данном варианте более окислены, нежели в остальных неизвесткованных вариантах опыта.

Длительное применение удобрений на фоне извести, а также сам прием известкования дерново-подзолистой почвы вызывают прямо противоположные процессы трансформации гумусовых кислот. Так, гумусовые кислоты известкованного контрольного варианта наиболее дегидратированы. При внесении навоза на фоне извести основными процессами, обуславливающими изменение состава этих кислот, являются декарбоксилиро-

Рис. 2. ИК-спектры гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы. Условные обозначения те же, что на рис. 1.



вание и частично гидратация. Процесс гидратации особенно четко выражен при длительном применении минеральных удобрений на фоне извести. Для гумусовых кислот данного варианта, как и для варианта с использованием удобрений без извести, также характерны процессы окисления. 4

Применение метода ИК-спектроскопии показало, что в спектре гумусовых кислот неизвесткованного контрольного варианта имеется широкая полоса поглощения при 2940 см^{-1} , которая вызвана асимметричными и симметричными валентными колебаниями C—H в CH_2 - и CH_3 -группах (рис. 2). В области частот $1900\text{—}700\text{ см}^{-1}$ количество полос возрастает. Отмечаются интенсивная полоса поглощения при 1650 см^{-1} (валентное колебание амид I) и менее интенсивная полоса поглощения карбоксилат-иона при 1410 см^{-1} . Наличие интенсивной полосы поглощения при 1040 см^{-1} может быть обусловлено присутствием группы S—O , что согласуется с данными элементного анализа, а также колебаниями C—O в простых алифатических эфирах и спиртовых группировках первичных и вторичных спиртов. Наличие слабоинтенсивной полосы поглощения при 890 см^{-1} , по-видимому, определяется внеплоскостными деформационными колебаниями C—H в ароматических кольцах.

Действие навоза проявляется в увеличении интенсивности полосы поглощения при 2940 см^{-1} . ИК-спектр усложняется в области $1900\text{—}700\text{ см}^{-1}$. Отмечаются интенсивная полоса поглощения при 1630 см^{-1} , характеризующая валентные колебания C—N , и слабоинтенсивные полосы поглощения при 1260 и 1230 см^{-1} , свойственные деформационным колебаниям атомов карбоксильной группы кар-

боновых кислот (колебания C—O и частично O—H -групп). Наличие интенсивной полосы поглощения при 1060 см^{-1} также связано с кислородсодержащими группировками. Дифференциация последних характерна только для гумусовых кислот в унавоженном варианте, причем интенсивность полос поглощения данных группировок меньше, чем в контроле. По-видимому, наличие полос поглощения кислородсодержащих группировок можно отнести за счет ароматических карбоновых кислот с высокой степенью замещения. Внеплоскостные деформационные колебания C—H в ароматическом кольце проявляются в виде слабоинтенсивной полосы поглощения при 780 см^{-1} .

При длительном применении минеральных удобрений усложняется спектр поглощения гумусовых кислот в области $3000\text{—}2700\text{ см}^{-1}$. В спектре гумусовых кислот данного варианта вместо одной полосы поглощения при 2940 см^{-1} в контрольном и 2960 см^{-1} в унавоженном вариантах появляются три слабоинтенсивные полосы поглощения (2960 , 2940 и 2870 см^{-1}), что указывает на более развитую периферическую часть. Полоса поглощения при 2960 см^{-1} свидетельствует о наличии в спектре гумусовых кислот рассматриваемого варианта, помимо метиленовых групп (полосы поглощения 2940 и 2870 см^{-1}), и метильных CH_3 -групп, являющихся, по всей вероятности, концевыми группами насыщенных алифатических цепей [12]. В области $1900\text{—}700\text{ см}^{-1}$ существенных изменений по сравнению с контрольным вариантом не наблюдается, за исключением смещения максимума поглощения кислородсодержащих группировок до 1070 см^{-1} и отсутствия полос поглощения при 1260 и 1230 см^{-1} . Полоса поглощения, характери-

зующая валентные колебания C—N, проявляется при 1630 см⁻¹, интенсивность полосы идентична таковой в уваженном варианте, что согласуется с данными элементного анализа (таблица). Деформационные колебания C—H-групп в ароматическом кольце проявляются при длине волны 780 см⁻¹, как и в варианте с длительным применением навоза. Причем необходимо отметить, что интенсивность поглощения C—H-групп ароматического кольца во всех вариантах весьма незначительная, что может свидетельствовать о незначительной роли конденсированных ароматических соединений в формировании их структуры.

Известкование дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы, как следует из данных ИК-спектроскопии, не вызывает существенных изменений в характере спектра гумусовых кислот. В известкованном контрольном варианте лишь увеличивается интенсивность полосы поглощения при 2940 см⁻¹ по сравнению с таковой в неизвесткованном варианте, что указывает на увеличение алифатичности гумусовых кислот. В области 1900—700 см⁻¹ полоса поглощения, характеризующая валентные колебания C—N, смещается до 1630 см⁻¹ (1650 см⁻¹ в неизвесткованном варианте), причем интенсивность поглощения возрастает. Более высокая интенсивность поглощения при 1630 см⁻¹ свидетельствует об увеличении содержания азотистых соединений в составе гумусовых кислот данного варианта. При внесении извести в спектре гумусовых кислот четко прослеживается полоса поглощения при 1080 см⁻¹, что связано с валентными колебаниями углеродного скелета, а также с валентными колебаниями C—ОН спиртов. Наблюдаются деформационные колебания C—H

ароматических колец при 780 см⁻¹.

Внесение навоза на фоне извести практически вызывает те же изменения в ИК-спектре, что и применение одного навоза. Однако отмечаются незначительный сдвиг полосы поглощения кислородсодержащих группировок до 1070 см⁻¹ (в варианте с одним навозом — до 1060 см⁻¹), а также сдвиг полосы поглощения, характеризующей колебания карбоксилат-иона, с 1410 до 1400 см⁻¹.

Минеральные удобрения на фоне извести также практически не оказывают влияния на ИК-спектр гумусовых кислот по сравнению с таковым в варианте с одними минеральными удобрениями. Исключение составляет область 3100—2700 см⁻¹, где отмечается полоса поглощения при 2940 см⁻¹, что свидетельствует о преобладании метиленовых группировок в составе периферической части гумусовых кислот, причем интенсивность этой полосы возрастает. Поглощение кислородсодержащих группировок отмечается при 1060 см⁻¹.

Выводы

1. Влияние навоза, вносимого в дерново-подзолистую тяжелосуглинистую почву, проявляется в изменении элементного состава гумусовых кислот: содержание углерода и азота — увеличивается, а серы — уменьшается. Отношение Н/С, равное 0,83, указывает на преобладание компонентов центральной части в составе гумусовых кислот. Длительное применение минеральных удобрений вызывает уменьшение содержания углерода, азота и, особенно, серы в составе гумусовых кислот. Атомное отношение Н/С составляет 0,92, что свидетельствует о развитии периферической части в составе гумусовых кислот, обогащенной кислородом (O = 53,6 ат. %). При внесении удоб-

рений на фоне извести усиливаются процессы, вызывающие трансформацию гумуса и способствующие переводу гумусовых веществ в менее химически сложные соединения.

2. Основным процессом трансформации гумусовых кислот при внесении навоза является дегидратация. Длительное применение минеральных удобрений способствует развитию процессов дегидратации и карбоксилирования. [Внесение удобрений на фоне извести вызывает процесс гидратации, что прежде всего относится к гумусовым кислотам при длительном применении минеральных удобрений.] Выявлено, что трансформация гумусовых кислот под влиянием минеральных удобрений происходит при участии кислорода.

3. При внесении как органических, так и минеральных удобрений увеличивается гетерогенность гумусовых кислот (более сложный характер ИК-спектров). Применение навоза обуславливает дифференциацию кислородсодержащих группировок в составе гумусовых кислот и уменьшение интенсивности их полос поглощения, тогда как внесение минеральных удобрений — увеличение интенсивности полос поглощения кислородсодержащих группировок. В последнем случае в ИК-спектре появляются полосы поглощения, характерные для CN_2 - и CN_3 -групп. Высокое содержание алифатических группировок в составе гумусовых кислот данного варианта может свидетельствовать о более интенсивном процессе новообразования гумуса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации.— Л.: Наука, 1980.— 2. Аleshin С. Н., Шевцова Л. К., Черников В. А. К вопросу об изменении

органического вещества почвы при длительном применении удобрений.— Агрохимия, 1971, № 6, с. 49—54.— 3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: ИЛ, 1963.— 4. Егоров В. В. Органическое вещество почвы и ее плодородие.— Вестник с.-х. науки, 1978, № 5, с. 12—20.— 5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Наука, 1967.— 6. Конциц В. А., Черников В. А. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, выделенных различными методами.— Изв. ТСХА, 1976, вып. 5, с. 107—116.— 7. Кулаковская Т. Н., Детковская Л. П. Научные основы расширенного воспроизводства плодородия почв (итоги и перспективы).— С.-х. наука — производству. Минск, 1986, с. 69—79.— 8. Лыков А. М., Клименко И. Н. Органическое вещество дерново-подзолистой почвы как фактор ее эффективного плодородия.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 5, с. 67—72.— 9. Михновская А. Д., Миროнова Л. М., Куновский В. И. Изменение количества и качества гумуса в дерново-подзолистой почве легкого механического состава Полесья УССР при известковании.— Пути повышения плодородия почв Нечерноземной зоны УССР. Тез. докл. конф. Харьков: Изд-во Харьк. СХИ, 1987, с. 123.— 10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 11. Небольсин А. И., Небольсина З. П., Рассказова Л. В. Изменение фракционного состава гумуса при известковании и доступность кальция, связанного с органическим веществом, растениям.— Применение удобрений в условиях интенсификации земледелия на Сев.-Зап. РСФСР. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987, с. 4—14.— 12. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почвы.— М.: Изд-во МГУ, 1974.— 13. Орлов Д. С. Химия почв.— М.: Изд-во МГУ, 1985.— 14. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса.— М.: Изд-во МГУ, 1981.— 15. Черников В. А. Комплексная оценка гумусового состояния почв.— Сиб. вестн. с.-х. науки, 1987, № 5, с. 7—13.— 16. Черникова В. А., Конциц В. А. ИК-спектроскопия гуминовых кислот, выделенных различными методами.— Изв. ТСХА, 1978, вып. 2,

с. 105—114.—17. Черников В. А., Старых С. Э., Кончиц В. А. и др. Изменение качественного состава гумуса дерново-подзолистой почвы при длительном применении удобрений.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 4, с. 52—

57.—18. Bettany J. R., Saggart S., Stewart J. W. B.— Soil Sci. Soc. Amer. J., 1980, vol. 44, N 1, p. 70—75.—19. Van Krevelen D. W.— Fuel., 1950, vol. 29, N 12, p. 101—112.

Статья поступила 5 октября 1992 г.

SUMMARY

Composition of organic matter in soddy-podzolic heavy loam under long-term application of manure and mineral fertilizers on the background with lime and without it was studied. The results of determining the element composition of humic substances and the data on qualitative composition of their functional groups and atomic classes obtained by using infrared-spectroscopy technique are generalized.