

УДК 631.445.4:631.417.2:633.18:631.8

## ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЛУГОВО-ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ ПРИ БЕССМЕННОМ ВОЗДЕЛЫВАНИИ РИСА И ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ

В. А. ЧУЙКО, В. А. КОНЧИЦ, Н. П. ПАНОВ, О. Д. СИДОРЕНКО, В. Ф. ШАЩЕНКО

(Кафедры почвоведения, физической и коллоидной химии, микробиологии)

Приводятся данные о влиянии сидератов и минеральных удобрений на состав и свойства гуминовых кислот лугово-черноземных почв, используемых под бесменную культуру орошаемого риса. С помощью инструментальных методов (элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализов) установлены существенные различия в составе и свойствах гуминовых кислот почв при возделывании риса без удобрений, при внесении НРК. и применении сидератов.

Развитие рисосеяния в степных районах европейской части СССР вызывает необходимость прогнозирования возможных изменений свойств почвы. Затопление степных почв при возделывании риса приводит к существенному изменению их физико-химических свойств и водно-воздушного режима. Под влиянием восстановительных процессов, развивающихся в период избыточного увлажнения, нарушаются процессы гумусообразования [4]. В настоящее время в связи с интенсификацией земледелия остро ставится вопрос о прогнозировании гумусового состояния почв и его оптимизации, поскольку существует вероятность ускоренной минерализации органического вещества почвы и значительного изменения его качественного состава [1, 6]. Следует ожидать, что степень и скорость изменений свойств почв при культуре риса будут зависеть от того, насколько они устойчивы у исходной почвы и насколько условия ее образования отличаются от таковых в почве затопляемого рисового поля [3]. С этой точки зрения большой интерес представляет изучение динамики, содержания и состава гумуса в почве при затоплении [3—5, 7—10, 13]. Имеются сведения [3], что монокультура риса (30-летняя) не вызывает сильных изменений в строении гумусовых профилей, хотя в верхних горизонтах резко уменьшается содержание гумуса, изменяется его качественный состав.

Основываясь на литературных данных о составе и свойствах гуминовых кислот (ГК) при бесменной культуре риса [8, 10, 13, 14] и используя инструментальные методы анализов, мы стремились получить информацию об изменениях этих кислот, вызванных длительным возделыванием бесменной культуры риса и применением минеральных и органических удобрений.

### Методика

Препараты ГК были выделены в 1985 г. из лугово-черноземной почвы, взятой на экспериментальной базе ВНИИриса (ЭСХ «Красное» Красноармейского района Краснодарского края). Образцы почвы отбирали из каждого варианта опыта, заложенного в 1937 г.: 1-й вариант — целина (бо-

гарный участок); 2-й — монокультура риса без удобрений; 3-й — монокультура риса при ежегодном внесении 180N120P60K; 4-й — монокультура риса+сидераты (озимая рожь+горох в дозе 250 ц/га); 5-й — монокультура риса при ежегодном внесении 120N90P60K совместно с сидератами (ози-

мая рожь+горох в дозе 280—290 ц/га). Выделение препаратов и их анализ проводили согласно общепринятой методике [11]. Для элементного анализа ГК использовали автоматический С, Н, N-анализатор фирмы Паккард. Потери элементов выражали в массовых долях (%), структурные изменения — в ат. %, что позволило более правильно оценить участие элементов в тех или иных соединениях. Содержание кислорода определяли по разности между

содержанием основных элементов. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 методом таблетирования препарата ГК с КВг. ИК-спектры интерпретировали исходя из [2, 12]. Термический анализ ГК выполнен при изменении температуры от комнатной до 1000 °С на дериватографе Q-1500 Д (ВНР); скорость повышения температуры — 5 °С в минуту. В качестве эталона использовали прокаленную  $Al_2O_3$ .

## Результаты

Содержание (в ат. %) основных элементов (углерода, водорода, азота, кислорода) в ГК по вариантам колебалось незначительно (табл. I). Возделывание риса без удобрений практически не сказалось на содержании углерода, водорода и кислорода в ГК, в результате атомное отношение Н : С и О : С, а также степень окисленности в ГК не отличались от таковых в ГК, выделенных из целинного образца.

Содержание азота в ГК 2-го варианта было несколько меньше, чем в 1-м варианте, что, вероятно, обусловлено интенсивной минерализацией алифатических азотсодержащих компонентов, входящих в состав ГК.

Применение минеральных удобрений способствовало снижению количества углерода и азота, а также некоторому повышению содержания водорода в ГК, что привело к увеличению атомного отношения Н : С. Количество азота в ГК данного варианта было больше, чем во 2-м варианте, но меньше, чем в 1-м. Таким образом, минеральные удобрения играют определенную защитную роль, препятствуя интенсивной минерализации азотсодержащих компонентов ГК и одновременно способствуя более высокой минерализации углеродсодержащих компонентов.

Использование сидератов оказывало такое же, но более выраженное действие, что и минеральные удобрения. В составе ГК уменьшалось содержание углерода и кислорода, но возрастало содержание водорода и азота, причем количество азота превышало таковое в целинном варианте. Итак, внесение сидератов положительно влияло на содержание азота в ГК. Одновременно отмечалось повышение уровня минерализации углеродсодержащих компонентов, в результате увеличивалось атомное отношение Н : С.

Совместное внесение сидератов и минеральных удобрений в еще большей степени вызывало снижение количества углерода и кислорода, одновременно увеличивалось содержание водорода. В итоге существенно возрастало атомное отношение Н : С. ГК приобретали более выраженный алифатический характер по сравнению с ГК целинного варианта. Содержание азота в ГК этого варианта поддерживалось на таком

Т а б л и ц а 1

Элементный состав ГК (числитель — массовые доли, %; знаменатель — ат. %)

Вариант опыта	Зола, %	С	Н	N	O	Атомное отношение	
						Н:С	О:С
1	3,33	58,7	3,77	3,78	33,8	0,76	0,43
		44,4	33,9	2,37	19,3		
2	2,64	58,5	3,75	3,72	34,0	0,76	0,43
		44,4	33,8	2,30	19,4		
3	3,91	58,2	3,93	3,76	34,2	0,80	0,44
		43,5	35,0	2,33	19,2		
4	2,76	58,2	4,03	3,80	33,9	0,82	0,43
		43,2	35,5	2,40	18,9		
5	4,23	57,9	4,14	3,82	34,1	0,85	0,44
		42,6	36,2	2,38	18,8		

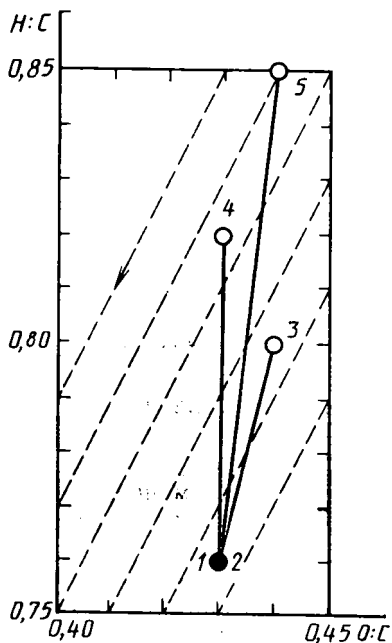


Рис. 1. Взаимосвязь между Н:С и О:С в ГК лугово-черноземной почвы.  
1—5 — варианты опыта.

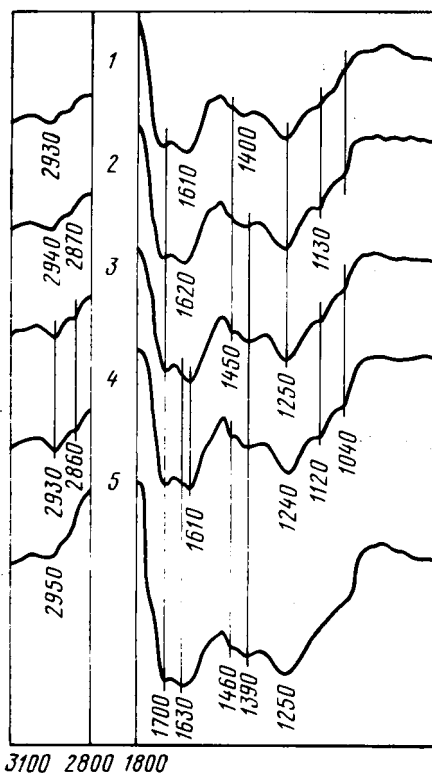


Рис. 2. ИК-спектры ГК лугово-черноземной почвы.  
1—5 — варианты опыта.

же уровне, что и в целинном образце. Статистический анализ элементного состава свидетельствует о том, что основными процессами трансформации ГК при внесении удобрений являются гидратация и декарбоксилирование (рис. 1). В наибольшей степени эти процессы проявлялись при совместном внесении минеральных удобрений и сидератов.

На основании данных ИК-спектроскопии установлены особенности состава функциональных групп ГК различных вариантов опыта [1].

В спектре 1-го варианта имеются полосы поглощения при 2930 и 2870  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп), 1700 (карбонильная группа), 1610 и 1400 (карбоксилат-ион), 1250, 1130 и 1040  $\text{см}^{-1}$  (кислородсодержащие группировки). Наиболее интенсивными являются полосы поглощения при 1250, 1610 и 1700  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2).

В варианте с монокультурой риса без удобрений интенсивность полос поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп несколько уменьшилась, а при 1130 и 1040  $\text{см}^{-1}$  несколько увеличилась. При раздельном применении минеральных удобрений и сидератов заметно возросла интенсивность валентных колебаний  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп, карбоксилат-иона и кислородсодержащих группировок. Спектр ГК при совместном применении минеральных удобрений и сидератов наиболее близок спектру ГК 1-го варианта. Из полос поглощения кислородсодержащих группировок в спектре имеется только полоса поглощения при 1250  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, монокультура риса без удобрений, а также раздельное применение минеральных удобрений и сидератов способствуют увеличению количества  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп в составе ГК (возрастает интенсивность валентных колебаний  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп), что, вероятно, является результатом деградации циклических структурных компонентов и их окисленности (повышается количество кислородсодержащих группировок). Эти процессы прежде всего характерны для монокультуры риса без удобрений и с минеральными удобрениями. При совместном применении минеральных удобрений и сидератов отмеченные выше различия сглаживались, в результате спектр ГК данного варианта наиболее сходен со спектром ГК целинного образца.

Особый интерес представляют и результаты дифференциально-термического анализа ГК. На кривых ДТА, выделенных из различных вариантов ГК, имеется эндоэффект в области 85—100 °С (удаление адсорбционной влаги) и 2—4 экзоэффекта (рис. 3). ГК целинного образца характеризуются наличием трех четко выраженных экзоэффектов при 405, 470 и 545 °С, причем наиболее интенсивным является экзоэффект при 470 °С.

В варианте с монокультурой риса без удобрений наблюдались существенное уменьшение интенсивности экзоэффектов при 395 и 450 °С, снижение на 10—20 °С температуры низкотемпературных экзоэффектов и увеличение температуры высокотемпературных экзоэффектов на 20 °С.

Наиболее значительно изменяются термические свойства ГК при внесении минеральных удобрений. Отсутствует экзоэффект в области 450—470 °С, уменьшается интенсивность эффекта при 395 °С, при этом температура высокотемпературного экзоэффекта увеличивается на 25 °С. Итак, в результате применения минеральных удобрений в ГК полностью исчезает термостабильный компонент, разрушающийся при 450—470 °С, и существенно уменьшается количество менее термостабильного компонента, разрушающегося при 395 °С. Внесение сидератов по сравнению с применением минеральных удобрений вызывает противоположные изменения термических свойств ГК. Так, резко увеличивается интенсивность экзоэффектов при 470 и 410 °С, значительно снижается интенсивность экзоэффекта при 520 °С в высокотемпературной области.

При совместном применении сидератов и минеральных удобрений наблюдались такие же изменения термических свойств ГК, как и в варианте с одними сидератами, за исключением существенного уменьшения температуры высокотемпературных экзоэффектов в области после 400 °С (первого — на 30 °С, второго — на 35 °С).

ГК, выделенные из целинного образца, претерпевают термическое разрушение в результате 4 реакций, достигающих максимальной скорости при 290, 405, 460 и 510—580 °С (рис. 4, табл. 2). Судя по отношению потерь массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области (0,81), в составе ГК целинной почвы преобладают циклические компоненты центральной части.

В варианте с монокультурой риса без удобрений температура всех реакций термического разрушения уменьшается на 5—20 °С, лишь реакция разложения более термоустойчивого компонента центральной части протекает в более широком температурном интервале (505—605 °С) по сравнению с таковой в целинном образце.

Под воздействием монокультуры риса происходит значительное перераспределение потерь массы вследствие разложения различных компонентов. Существенно уменьшается количество более термоустойчивого компонента периферической части, разлагающегося при 400 °С (с 19,6 до 12,1 %), и менее термоустойчивого компонента центральной части, разла-

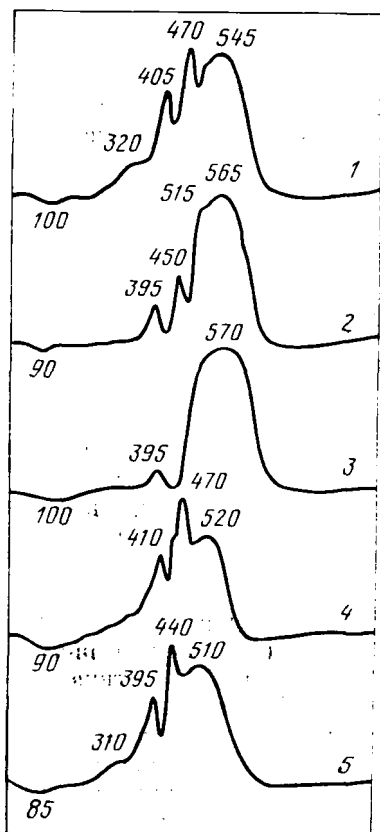


Рис. 3. Кривые ДТА ГК лугово-черноземной почвы.  
1—5— варианты опыта.

гающего при 450 °С (с 18,6 до 11,0 %), но значительно возрастает количество более термоустойчивого компонента центральной части при 505—605 °С (с 32,4 до 47,3 %), что приводит к резкому уменьшению отношения потерь массы в низкотемпературной области (с 0,81 до 0,58). Таким образом, монокультура риса без удобрений способствует уменьшению количества периферических компонентов и значительному увеличению количества компонентов центральной части ГК.

В результате применения минеральных удобрений заметно изменяется состав ГК: во-первых, полностью исчезает менее термоустойчивый компонент центральной части, разлагающийся при 450 °С, а температурные пределы разложения более термоустойчивого компонента центральной части еще более увеличиваются (510—630 °С), температура разложения периферических компонентов уменьшается на 10—20 °С; во-вторых, количество более термоустойчивого периферического компонента уменьшается до 11,2 % (в целинном образце 19,6 %), т. е. применение минеральных удобрений вызывает еще большее обеднение ГК периферическими компонентами, чем монокультура риса без удобрений; в-третьих, резко возрастает (почти в 2 раза) количество термостабильных компонентов центральной части. Все эти изменения приводят к тому, что отношение потерь массы в низкотемпературной и высокотемпературной областях уменьшается более значительно, чем в варианте с монокультурой риса без удобрений (соответственно 0,55 и 0,58).

При использовании сидератов состав ГК мало изменяется. Уменьшается температура разложения низкотемпературного периферического компонента на 15 °С, но на 5 °С возрастает температура разложения более термоустойчивого компонента периферической части. Наиболее су-

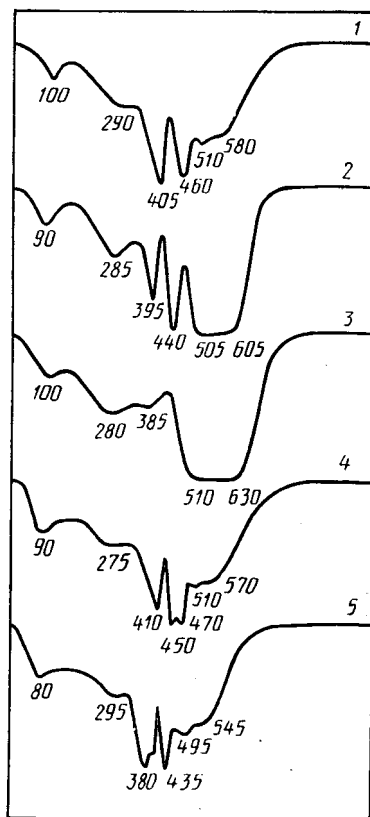


Рис. 4. Кривые ДТГ ГК лугово-черноземной почвы.  
1—5 — варианты опыта.

Таблица 2

Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа  
(числитель — температура термических эффектов, °С; знаменатель — потери массы, %)

Вариант опыта	ДТГ						Z
1	100 7,8	290 21,6	405 19,6	460 18,6	510—580 32,4		0,81
2	90 7,7	285 22,0	395 12,1	440 11,0	505—605 47,3		0,58
3	100 6,2	280 21,9	385 11,2	—	510—630 60,7		0,55
4	85 10,1	275 21,2	410 2,18	450 7,1	470 14,1	510—570 29,3	0,78
5	80 9,3	295 22,7	380—395 17,4	435 18,0	495—545 32,6		0,79

шественные изменения происходят при 450 °С, а именно: менее устойчивый компонент центральной части ГК термически разлагается в процессе двух реакций при 450 и 470 °С, для ГК целинного образца в этой области характерна только одна реакция термического разрушения при 460 °С. Более термоустойчивый компонент центральной части ГК разрушается в тех же пределах, что и ГК целинного образца. Под влиянием сидератов в составе ГК практически восстанавливается количество как периферических, так и центральных компонентов до уровня в целинном образце. В результате отношение потерь масс в низкотемпературной и высокотемпературной областях также возрастает почти до уровня, характерного для ГК целинного образца. Таким образом, сидераты как бы выполняют «охранительную функцию», т. е. предохраняют ГК от естественной деградации, происходящей под влиянием монокультуры риса без минеральных удобрений или при их внесении.

При совместном применении сидератов и минеральных удобрений состав ГК незначительно меняется. Несколько повышается температура разрушения менее термоустойчивого периферического компонента (на 5 °С). Температура, при которой протекают остальные реакции термического разрушения, более низкая (на 15—35 °С), чем в целинном образце. Количество структурных компонентов ГК так же, как при внесении одних сидератов, практически остается на том же уровне, что и в целинном образце. Таким образом, совместное внесение сидератов и минеральных удобрений позволяет предотвратить те негативные изменения в составе ГК, которые наблюдаются при длительном применении одних минеральных удобрений.

Следует отметить, что меньше всех подвержен влиянию различных видов удобрений менее термоустойчивый периферический компонент ГК, реакция разрушения которого достигает максимальной скорости при температуре 275—295 °С. Температура реакции его разрушения и количество этого структурного компонента (21,2—22,7 %) незначительно изменяются по вариантам опыта. Доля структурных компонентов ГК в той или иной мере меняется по вариантам опыта. Это особенно справедливо для менее термоустойчивого компонента центральной части ГК, полностью разрушающегося при 450 °С под влиянием минеральных удобрений.

Данные дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализов дают наиболее четкую и рельефную картину изменений ГК, вызванную применением различных видов удобрений, по сравнению с данными элементного и ИК-спектроскопического анализов.

## Выводы

1. Монокультура риса без удобрений, а также внесение минеральных удобрений приводят к уменьшению содержания азота в ГК, что, вероятно, связано с интенсивной минерализацией азотсодержащих соединений, входящих в состав этих кислот. Сопоставление полученных результатов с данными термического анализа позволяет предположить, что азотсодержащие соединения, подвергающиеся минерализации под воздействием монокультуры риса без удобрений и при внесении минеральных удобрений, представляют собой более термоустойчивый периферический компонент и менее термоустойчивый компонент центральной части ГК, которые термически разрушаются при температуре 400 и 450 °С.

2. Наиболее значительно изменяются термические свойства ГК при длительном применении минеральных удобрений, в результате ГК существенно обедняются периферическими структурными компонентами. Такое же воздействие, но менее выраженное, оказывает монокультура риса без удобрений.

3. Сидераты, применяемые отдельно и совместно с минеральными удобрениями, играют определенную защитную роль — предохраняют ГК от естественной деградации, которая происходит под влиянием мо-

нокультуры риса без удобрения или при внесении минеральных удобрений. При совместном применении сидератов и минеральных удобрений предотвращаются негативные изменения в составе ГК, которые вызываются при длительном применении одних минеральных удобрений.

4. Данные дифференциально-термического и дифференциально-термогравиметрического анализов по сравнению с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии позволяют получить наиболее четкую и рельефную картину изменений ГК, вызванную применением различных видов удобрений. Дальнейшее использование термического анализа при изучении структурных изменений ГК, вызванных различными агротехническими приемами, поможет прогнозировать изменение свойств гумусовых кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аммосова Я. М., Орлов Д. С., Минько О. Н., Каспаров С. В. Влияние затопления на органическое вещество и газообмен почв. — Тез. докл. VII делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. Т. II, Ташкент, 1985, с. 32. — 2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. — 3. Горшкова Е. Н., Корнблум Э. А. Изменение содержания гумуса и азота в лугово-черноземных почвах дельты реки Кубани под влиянием культуры риса. — Почвоведение, 1970, № 9, с. 87—93. — 4. Горшкова Е. Н. Изменение группового состава гумуса в почвах солонцового комплекса подзон каштановых почв и южных черноземов при затоплении. — Агрохимия, 1971, № 7, с. 111—117. — 5. Гусев П. Г., Божанов В. Ф. Влияние монокультуры риса на содержание и запасы гумуса Присивашья. — Бюл. Почв. ин-та, 1976, вып. 13, с. 57—60. — 6. Егоров В. В. Органическое вещество почвы и ее плодородие. — Вестн. с.-х. науки, 1978, № 5, с. 12—19. — 7. Неуныл о в Б. А. Повышение плодородия почв рисовых полей. — Владивосток: Дальневост. кн. изд-во, 1961. — 8. Николаева С. А., Майнашева Г. М. Об изменениях вещественного состава черноземных почв при использовании их под культуру риса. — Бюл. Почв. ин-та, 1976, вып. 13, с. 53—56. — 9. Николаева С. А., Майнашева Г. М. Некоторые особенности образования гумуса в черноземных почвах, используемых под рис. — Биология, науки, 1975, № 4, с. 75—78. — 10. Кауричев И. С., Сидоренко О. Д., Савич В. И. Окислительно-восстановительное состояние лугово-черноземных почв под рис. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 4, с. 60—68. — 11. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерощичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1969. — 12. Орлов Д. С. Химия почв. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 13. Шарапов Д. Н. Почвенные процессы на рисовых полях Южного Казахстана. — Алма-Ата: Наука, 1969. — 14. Шарифуллин Р. С. Баланс NPK при бессменном посеве риса на лугово-черноземовидной почве Кубани. — Автореф. канд. дис. Краснодар, 1981. — 15. Шашенко В. Ф. Влияние севооборота и бессменного посева риса на содержание гумуса в почве. — Сб. науч. тр.: Актуальные проблемы земледелия. М.: Колос, 1984, с. 57—63.

*Статья поступила 23 марта 1987 г.*

## SUMMARY

Data on the effect of green manure crops and mineral fertilizers on composition and properties of humic acids in grassland and chernozem soils used for permanent crop of irrigated rice are presented. By means of tool technique (elemental analysis, infrared spectroscopy, DTA, DTG) essential variations in composition and properties of soil humic acids under rice cultivation without fertilizers, with application of NPK and with the use of green manure crops have been discovered.