

УДК 631.417.2:631.445.4:633.18.03

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЛУГОВО-ЧЕРНОЗЕМОВИДНОЙ ПОЧВЫ ПРИ МОНОКУЛЬТУРЕ РИСА

И. С. КАУРИЧЕВ, О. Д. СИДОРЕНКО, В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра почвоведения, микробиологии, физической и коллоидной химии)

При возделывании риса в условиях длительного (в течение 120—150 дней) затопления почв существенно меняются их физико-химические свойства и водно-воздушный режим, что сказывается на биологической активности, формировании микробных ценозов и процессах, связанных с превращением органического вещества [4, 7]. Под влиянием восстановительных процессов, развивающихся в период избыточного увлажнения, уменьшается количество гумуса за счет выноса подвижных органических соединений [1, 5] и процесс гумификации в значительной степени сдвигается в сторону образования фульвокислот [2, 3].

С помощью элементного, ИК-спектроскопического и термографического анализов нами сделана попытка более детально изучить изменения физико-химических свойств гуминовых кислот (ГК) лугово-черноземовидной почвы под влиянием монокультуры риса.

Объекты и методы исследования

Препараты ГК были выделены из лугово-черноземовидной почвы в 1982 г. на экспериментальной базе ВНИИриса (ЭСХ «Красное») по общепринятой методике [6]. Образцы почвы отбирали из каждого варианта опыта, заложенного в 1937 г.:

контроль — целина; монокультура риса без дератами (озимая рожь+горох в дозе 280—290 ц/га). Анализ ГК проводили совместно с внесением 120N90P60K совместно с си- гласно [6].

Элементный состав ГК и графостатистический анализ

В составе ГК, выделенных из вариантов с монокультурой риса, содержалось больше углерода и азота, меньше водорода, чем в контроле (табл. 1). В результате применения сидератов на фоне минеральных удобрений максимально возросло содержание азота в ГК и как следствие уменьшилось атомное отношение С:N. Заметно изменился состав ГК при монокультуре риса без удобрений: существенно увеличилось содержание углерода и уменьшилось количество водорода, в итоге атомное отношение Н:С было значительно меньше, а степень окисленности — больше, чем в контроле [6]. Косвенно это может свидетельствовать об увеличении доли циклических и кислородсодержащих группировок в ГК почвы в варианте с монокультурой риса без удобрений.

При внесении минеральных удобрений и сидератов элементный состав ГК приближается к таковому в контроле (табл. 1).

К таким же выводам можно прийти на основе графостатистического анализа. В условиях сезонного затопления и интенсивных обработок рисовых полей преимущественно наблюдается дегидратация ГК при незначительном карбоксилировании (монокультура риса без удобрений), что приводит к увеличению доли циклических группировок в составе ГК. При внесении минеральных удобрений и сидератов интенсивность деградации ГК существенно снижается, но направленность этого процесса не изменяется. В этом случае, так же как и в варианте с монокультурой риса без удобрений, в основном происходит дегидратация.

ИК-спектроскопия ГК

ИК-спектры снимали методом таблетирования с КВг на двухлучевом спектрометре UR-20 в диапазоне волновых чисел 700—1900 см⁻¹ и 2600—3800 см⁻¹. Спектр ГК в контроле (рисунок) характеризуется наличием полос поглощения при 2930 и 2860 см⁻¹ (валентные колебания СН₃- и СН₂-групп), 1715 см⁻¹ (карбонильная группировка), 1610 и 1410 см⁻¹ (карбоксилат-ион), 1240 см⁻¹ (кислородсодержащие группировки), 780 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания ароматических колеи). Интенсивность основных полос поглощения (1715, 1610 и 1240 см⁻¹) примерно одинаковая.

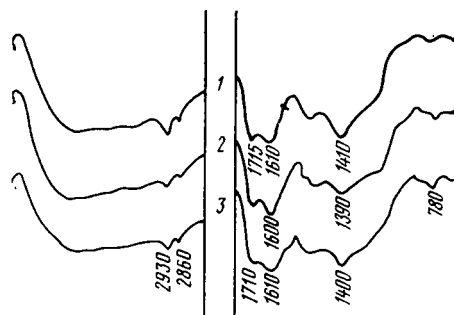
Под влиянием монокультуры риса без удобрений в спектре ГК снижается интенсивность полос поглощения при 2930 и 2860 см⁻¹, что свидетельствует об уменьшении количества алифатических группировок и полос поглощения кислородсодержащих группировок (1710 и 1240 см⁻¹), что подтверждает данные элементного и графостатистического анализа.

Таблица 1

Элементный состав ГК лугово-черноземовидной почвы
(числитель — масс. %, знаменатель — ат. %)

Вариант	Зола	С	Н	N	О	Н:С	О:С	С:N	ω
Целина (контроль)	4,86	$\frac{55,14}{39,8}$	$\frac{4,39}{37,8}$	$\frac{4,19}{2,7}$	$\frac{36,28}{19,7}$	0,95	0,49	14,7	+0,03
Монокультура риса без удобрений	4,61	$\frac{55,42}{40,8}$	$\frac{4,15}{36,4}$	$\frac{4,56}{2,9}$	$\frac{35,87}{19,9}$	0,88	0,48	14,5	+0,08
Монокультура риса, NPK+сидераты	5,20	$\frac{55,31}{40,2}$	$\frac{4,31}{37,3}$	$\frac{4,88}{3,1}$	$\frac{35,50}{19,4}$	0,92	0,48	12,9	+0,04

В варианте с сидератами и минеральными удобрениями полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп несколько интенсивнее, чем в варианте с монокультурой риса без удобрений, но менее интенсивные, чем в контроле. Интенсивность полос поглощения кислородсодержащих группировок (1700 и 1240 см^{-1}) также приближается к такому в первом и втором вариантах.



ИК-спектры ГК лугово-черноземовидной почвы.

1 — целина; 2 — монокультура риса без удобрений; 3 — сидераты + минеральные удобрения.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают вывод, сделанный на основе результатов элементного анализа: внесение сидератов и минеральных удобрений приостанавливает процессы естественной деградации ГК, которые обычно наблюдаются при монокультуре риса без удобрений.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

На кривых ДТА ГК всех вариантов имеется эндотермический эффект при 80° , обусловленный удалением адсорбционной воды. Для ГК контрольного варианта характерны три экзоэффекта — при 380 , 405 и 440° , наиболее интенсивный из них — первый. Под влиянием монокультуры риса без удобрений возрастает термоустойчивость структурных компонентов ГК, температура экзоэффектов повышается на 10° (первый) и 40° (третий). Наиболее интенсивным становится экзоэффект при 420° , а высокотемпературный экзоэффект при 480° проявляется в виде слабого плеча.

Применение сидератов совместно с минеральными удобрениями вызывает еще большие изменения в структуре ГК. Происходит четкое разделение низкотемпературного (при 390°) и основного высокотемпературного (при 460°) экзоэффектов, причем термоустойчивость второго компонента существенно возросла по сравнению с ГК целинного варианта (на 55°). Высокотемпературный эффект в области 440 — 480° проявляется уже в виде малозаметного плеча при 530° , т. е. его термоустойчивость также повышается.

Таким образом, в результате длительного выращивания риса на лугово-черноземовидной почве возросла термоустойчивость всех структурных компонентов ГК, особенно в варианте с сидератами и минеральными удобрениями. На кривых ДТА ГК этого варианта низкотемпературные и высокотемпературные структурные компоненты четко дифференцированы.

Дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТГ)

На кривых ДТГ ГК всех вариантов имеется эффект удаления адсорбционной воды (75 — 80°), а также 4—5 реакций термического разрушения различных по термоустойчивости структурных компонентов (табл. 2).

Количество адсорбционной влаги в ГК колеблется от $10,9$ до $12,5\%$ общей потери массы, причем этот показатель наименьший в варианте с монокультурой риса без удобрений, наибольший — в контроле.

Разрушение периферических компонентов у ГК во всех вариантах лугово-черноземовидной почвы (температурная область 200 — 400°) — это результат двух реакций, достигающих максимальной скорости при 240 — 280 и 370 — 380° . Количество периферических группировок ГК практически одинаковое ($40,4$ — $40,7\%$). Однако при монокультуре риса без удобрений основная часть их разрушается в процессе второй реакции,

Термогравиметрическая характеристика ГК лугово-черноземовидной почвы
(числитель — максимальная температура эффектов, °С; знаменатель — потеря массы,
% к общей)

Вариант	Количество удаленной адсорбционной влаги	Низкотемпературная область			Высокотемпературная область			z
Целина (контроль)	80	280	370	400	445	630	0,86	
	12,5	16,9	83,8	13,1	33,5	1,5		
Монокультура риса без удобрений	75	240	380	410	470	610	0,82	
	10,9	11,0	29,7	20,9	27,5	1,0		
Монокультура риса, NPK+ + сидераты	80	280	380	430	535		0,85	
	11,1	19,2	21,3	21,3	26,1			

достигающей максимальной скорости при 380° (29,4 %), в контроле количество этих компонентов меньше (23,8 %). Кроме того, количество менее термоустойчивых периферических группировок в варианте с монокультурой риса без удобрений значительно меньше, чем в контроле (соответственно 4,0 и 16,9 %), уменьшается также их термоустойчивость. При внесении сидератов по фону минеральных удобрений количество менее термоустойчивых компонентов периферической части увеличилось по сравнению с контролем, а более термоустойчивых периферических группировок — уменьшилось.

Циклические группировки ГК во всех вариантах разрушаются в результате двух-трех реакций. Для ГК целинного варианта характерны три реакции термического разрушения компонентов центральной части, достигающих максимальной скорости при 400, 445 и 630° (потери массы соответственно равны 13,1, 33,5 и 1,5 %). Под влиянием монокультуры риса без внесения удобрений на 10—25° повышается температура реакций термического разрушения компонентов центральной части ГК, при этом количество менее термостабильных компонентов резко возрастает (с 13,1 до 20,9 %), а более термостабильных снижается (с 33,5 до 27,5 %). Подобные изменения привели к тому, что отношение массы структурных компонентов периферической части к массе компонентов циклических группировок уменьшилось с 0,86 до 0,82, т. е. в процессе длительного использования лугово-черноземовидной почвы под монокультурой риса без удобрений происходит перераспределение структурных компонентов как в периферической, так и в центральной части ГК.

При внесении сидератов по фону минеральных удобрений соотношение компонентов периферической части мало отличается от контроля. Однако в структуре ГК полностью исчезают наиболее термостабильные компоненты, разрушающиеся при 610—630°; увеличивается, как отмечалось ранее, доля менее термостабильных циклических группировок, разрушающихся при 430° (21,3 %), и уменьшается доля более термостабильных циклических группировок, разрушающихся при 535° (21,1 %). В результате отношение массы периферических структурных группировок к массе циклических возросло до 0,85, т. е. практически стало равным таковому в целинном варианте.

Заключение

Монокультура риса без удобрений способствует деградации периферической части ГК, что проявляется в уменьшении атомного отношения Н : С, при этом увеличивается степень окисленности и снижается соотношение периферических структурных компонентов к центральным (отношение z).

Внесение сидератов по фону минеральных удобрений оказывает защитное действие на ГК. По всем показателям (результатам элементного и термического анализов и ИК-спектроскопии) ГК данного варианта приближаются к таковым целинной лугово-черноземовидной почвы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшкова Е. Н., Корнблум Э. А. Изменение содержания гумуса и азота в лугово-черноземовидной почве дельты реки Кубани под влиянием культуры риса. — Почвоведение, 1970, № 9, с. 87—93. — 2. Кауричев И. С., Ларешин В. Г. Изменение некоторых свойств почв солонцового комплекса при возделывании риса. — Изв. ТСХА, 1971, № 5, с. 73—82. — 3. Кауричев И. С., Сидоренко О. Д., Савич В. И. Окислительно-восстановительное состояние лугово-черноземных почв под рисом. — Изв. ТСХА, 1981, № 4, с. 60—68. — 4. Мишустин Е. Н., Сидоренко О. Д. Влияние соломы на микробиологические процессы в затопляемых рисовых почвах. — В кн.: Повышение плодородия почв рисовых полей. М.: Наука, 1977, с. 31—49. — 5. Николаева С. А., Майнашева Г. М. Некоторые особенности образования гумуса в черноземных почвах, используемых под рис. — Науч. докл. высшей школы. Сер.: Биологические науки, 1975, № 4, с. 75—78. — 6. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. — 7. Сидоренко О. Д. Некоторые особенности микрофлоры корневой зоны риса. — Изв. ТСХА, 1977, № 5, с. 216—220.

Статья поступила 6 мая 1985 г.

SUMMARY

Changes in physico-chemical properties of humic acids of meadow chernozem-like soil under the influence of rice monoculture have been studied with the help of element, IR-spectroscopic and thermographic methods. Mineral fertilizers (120N90P60K) have been applied in combination with green manure crops (winter rye+peas).

Without fertilization rice monoculture results in degradation of periferic part of humic acids: atomic ratio H/C and proportion of periferic and central structural components decrease, the degree of acidity increases. Application of green manure crops combined with mineral fertilizers exercises the protective effect on humic acids.