

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА СОСТАВ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ПОЧВ. СООБЩЕНИЕ 1

© 2019 г. Л. К. Шевцова¹, В. А. Черников¹, В. Г. Сычев¹, М. В. Беличенко^{1,*},
О. В. Рухович^{1,**}, О. И. Иванова¹

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н. Прянишникова
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия*

**E-mail: mvbelichenko@gmail.com*

***E-mail: o_ruhovich@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 10.07.2019 г.

Представлены результаты исследования воздействия длительного применения различных систем удобрения на гидрофильность органического вещества основных типов почв и его химические свойства: элементный состав, содержание метоксильных функциональных групп препаративно выделенных гуминовых кислот (ГК). Оценка изменения степени набухания почвенных коллоидов и константы гидрофильности почвы показала, что при применении различных систем удобрения почвы обогащаются гидрофильными органическими веществами. Показано уменьшение содержания атомов углерода и соответственно увеличение соотношения Н : С в элементном составе ГК, а также повышение содержания в их составе метоксильных функциональных групп. Эти данные позволяют считать, что ГК, препаративно выделенные из длительно удобряемых почв, характеризуются в сравнении с контрольным вариантом большим участием периферических алифатических фрагментов в построении молекулы и уменьшением участия циклических бензоидных структур, что снижает их устойчивость к внешним факторам и требует изыскания дополнительных мер для поддержания углеродного статуса органического вещества и устойчивого плодородия почв при длительном применении минеральных систем удобрения.

Ключевые слова: длительное применение удобрений, состав, свойства и структурные характеристики, гумусовые кислоты, основные типы почв.

DOI: 10.1134/S0002188119100120

ВВЕДЕНИЕ

Исследование изменений качественного состава гумуса по полной схеме метода Тюрина в модификации Пономаревой–Плотниковой [1], или методом Кононовой–Бельчиковой [2], проводимое многими авторами при исследовании влияния различных агроприемов на органическое вещество почв, показало, что наиболее заметное воздействие этих приемов проявляется на подвижных группах и фракциях гумуса. Это позволило предположить, что при длительном применении удобрений почва обогащается более “молодыми” в химическом отношении гумусовыми веществами, находящимися на ранних стадиях гумификации. Для характеристики таких фракций гумуса в арсенале исследований нет единого унифицированного метода. Используют целый ряд методов, позволяющих выделить полно-

стью гумифицированное органическое вещество почвы, его менее гумифицированные и не гумифицированные фракции [3–7]. Большой интерес представляют исследования гумусовых веществ почвы, как коллоидных систем [8, 9].

В нашей работе для исследования гумусовых вещества (ГВ), находящихся на ранних стадиях гумификации, исходили из концепции С.Н. Алешина [8, 10] о том, что в процессе гумификации органическое вещество растительных остатков проходит через ряд последовательных стадий, которые, в зависимости от условий почвообразования проходят с различной для каждой стадии скоростью: растительные остатки → гидрофильная стадия разложения → гидрофобная стадия разложения → ионно-молекулярная стадия разложения (минерализация).

В зависимости от стадии разложения, органическое вещество характеризуется различными свойствами. Первая стадия гумификации характеризуется гидрофильностью, возникающей как за счет продуктов разложения растительных остатков, так и за счет самих микроорганизмов, их разлагающих. Вместе с тем, подвергаясь воздействию микроорганизмов, оно, с одной стороны, является источником образования специфических гумусовых веществ, с другой – фондом снабжения растений необходимыми элементами питания. Можно предположить, что наиболее чувствительными к микробиологическим, химическим и агрогенным изменениям является органическое вещество гидрофильной стадии.

Учитывая существенную роль активных групп и фракций гумуса в почвенных процессах, особенно в формировании плодородия почвы, целью работы были исследования коллоидных свойств органического вещества почв, а также некоторых наиболее значимых показателей структуры и свойств макромолекулы препаративно выделенных гуминовых кислот (ГК), такие как элементный состав, соотношение атомов основных элементов, содержание функциональных метоксильных групп ($-\text{CH}_3$), а также устойчивость ГК к пиролизу.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были образцы почв 12-ти длительных опытов, проводимых на дерново-подзолистых, черноземных и сероземных почвах, а также образцы зарубежных длительных опытов – “Мартонвашер” (Венгрия), “Скерневицы” (Польша), “Галле” (Германия), образцы которых были представлены на основе научного обмена. Варианты и длительность опытов в момент отбора почвенных проб указана в табл. 1. Характеристика опытов приведена в ранее опубликованной статье [11].

Гидрофильность почвенных коллоидов определяли методом набухания почв на приборе Васильева с использованием уравнения, предложенного Алешиним и Курбатовым [10], которое зависит от их дисперсности или величины поверхности почв (S) и гидрофильности или энергии взаимодействия молекул воды с единицей поверхности. Поэтому чем больше в почве гидрофильных коллоидов, тем большей емкостью набухания (Q_m) будет характеризоваться данная почва:

$$Q_m = AS \quad (1)$$

где A – константа гидрофильности, S – величина дисперсности почв.

Были определены числовые величины максимальной емкости набухания (Q_m) и константы скорости набухания ($K \times 10^2$).

Величину поверхности (S) вычисляли по величине гигроскопической влажности с учетом того, что молекулы воды адсорбируются на поверхности частиц в виде монослоя:

$$S = nNW,$$

где n – количество адсорбированной воды, N – число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$), W – площадь поверхности, занимаемая одной молекулой воды (14.8×10^{-16}).

Если известны величины Q_m и S , то легко может быть определена константа гидрофильности (A), т.к.

$$n = g/M,$$

где g – гигроскопическая влажность (г/100 г почвы), M – молекулярная масса воды.

Для исследования изменения химической структуры и свойств гуминовых кислот почвы были выбраны показатели, характеризующие содержание молодых, химически менее зрелых структур, в системе ГК. Для этого проводили препаративное выделение и очистку ГК по методике Орлова–Гришиной [12] и в препаратах гуминовых кислот определяли:

– элементный состав на анализаторах “С, Н, N”, фирмы “Perkin Elmer”, производства США, “Corder” производства Японии, а также химическим путем по методу Коршун–Климовой;

– содержание метоксильных функциональных групп ($-\text{OCH}_3$) полумикрометодом Фибека в модификации Климовой [13]. При этом для растворения гуминовых кислот, вместо фенола был применен ацетамид.

Термическую устойчивость ГК исследовали на установке системы Ф. Паулик, Дж. Эрден (Венгрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественная оценка набухания почвенных коллоидов представлена в виде кривых набухания, количественная – в виде таблиц.

Дерново-подзолистые почвы различного гранулометрического состава значительно отличались по емкости набухания (рис. 1, табл. 1). Выявлены заметные различия по величине константы скорости набухания, удельной поверхности, а также константы гидрофильности. Наиболее высокими исследованные показатели были в тяже-

Таблица 1. Характеристика набухаемости дерново-подзолистых почв

Вариант	Q_m	$K \times 10^{-2}$	$g, \%$ на абсолютно- сухую почву	$S, \text{м}^2/\text{г}$	A	
Люберецкое опытное поле, супесь, 27 лет						
Контроль без удобрения	15	19.0	0.407	20.2	0.74	
Навоз	18	15.9	0.456	22.6	0.80	
НРК	18	9.9	0.410	20.3	0.89	
Навоз + НРК	28	16.2	0.552	25.8	1.08	
Скерневицы (Польша), пылеватый песок, 54 года						
Севооборот	Контроль без удобрения	20	28.5	0.522	25.8	0.78
	НРК[(NH ₄) ₂ SO ₄]	23	25.4	0.492	24.4	0.94
Томаты	НРК + Са	30	33.8	0.543	26.9	1.12
	Навоз 60 т/га	62	32.2	1.02	50.5	1.24
	НРК, эквивалентно 1/3 дозы навоза	26	38.4	0.523	25.9	1.00
Горох	Навоз 20 т/га	45	29.6	0.677	33.5	1.34
	НРК, эквивалентно дозе навоза 20 т/га	41	48.7	0.561	27.8	1.48
Картофель	Навоз + НРК	33	41.1	0.478	23.7	1.39
ТСХА, бесменно лен, пылевато-песчанистый-суглинок, 48 лет						
Контроль без удобрения	57	21.9	0.675	33.4	1.71	
Навоз	65	25.5	0.805	39.8	1.63	
НРК	60	23.0	0.757	37.5	1.60	
НРК + известь	89	24.9	0.916	45.3	1.96	
ДАОС, опыт Прянишникова с чистым паром, тяжелый суглинок, 36 лет						
Контроль без удобрения	120	7.78	1.18	58.3	2.06	
Навоз	150	6.10	1.36	61.1	2.24	
НРК	130	6.80	1.19	59.1	2.20	
НРК + известь	158	9.73	1.29	64.1	2.00	
ДАОС, опыт Щербы, тяжелый суглинок, 31 год						
Контроль	97	42	1.91	94.3	1.03	
Навоз	117	34	1.91	98.4	1.19	
N200PK	90	37	1.80	88.3	1.19	
N400PK	97	31	1.77	87.7	1.11	
N600PK	113	35	1.95	96.5	1.17	
Навоз + N200PK	108	31	2.01	99.5	1.08	
Навоз + N400PK	103	33	1.94	95.8	1.08	
Навоз + N600PK	133	25	2.06	92.2	1.44	

Примечание. Q_m – емкость набухания, $K \times 10^{-2}$ – константа скорости набухания, g – гигроскопическая влажность, S – дисперсность почвы, A – константа гидрофильности. То же в табл. 2.

лосуглинистой почве опыта ДАОС, наиболее низкие – в супеси Люберецкого опытного поля.

В пределах каждого опыта отмечены различия в зависимости от примененных систем удобрения. Учитывая, что минералогический состав

почв при применении удобрений меняется мало [14], можно полагать, что набухание этих почв обусловлено главным образом органической частью поглощающего комплекса почвы и зависит от роста и развития растений, поэтому можно ожидать, что применение минеральных удобре-

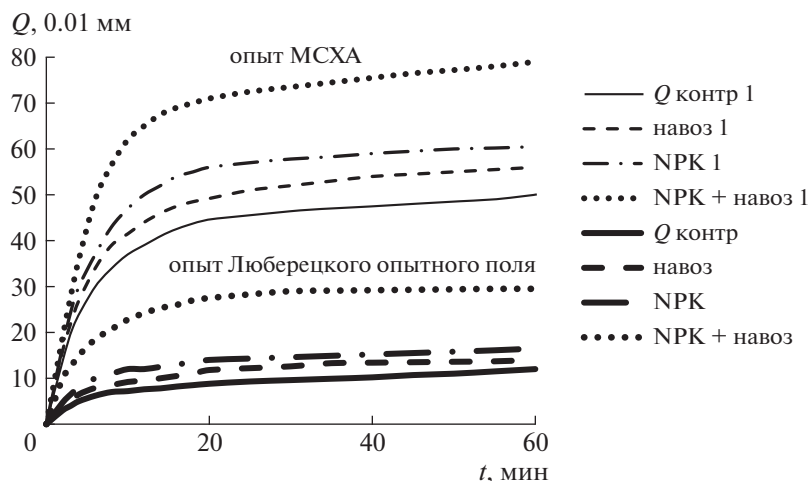


Рис. 1. Кривые набухания дерново-подзолистых почв длительных опытов.

ний должно в известной мере повышать емкость набухания, удельную поверхность и гидрофильность, что и подтвердили полученные данные (табл. 1).

Минеральные удобрения на фоне извести значительно увеличивали все изученные показатели,

Таблица 2. Характеристика набухаемости черноземных и сероземных почв

Вариант	Q_m	$K \times 10^{-2}$	$g, \%$ на абс.- сух. почву	$S, \text{м}^2/\text{г}$	A
Черноземные почвы					
Мироновский НИИ озимой пшеницы					
11-польный севооборот, легкосуглинистая почва, 57 лет					
Контроль без удобрения	127	13.1	2.18	108	1.18
Навоз	134	11.5	2.22	110	1.22
NPK, 2 : 1 : 2	150	13.3	1.82	90.0	1.67
Бессменно кукуруза, 32 года					
Контроль без удобрения	132	8.0	2.06	102	1.29
NPK, 1 : 1 : 1	134	13.8	2.01	99.6	1.35
NPK, 2 : 1 : 2	149	14.9	2.04	101	1.48
Сероземные почвы					
Аккавакская опытная станция, бессменно хлопчатник, 40 лет					
Контроль без удобрения	77	26.0	1.75	86.6	0.89
Навоз	100	28.6	1.76	87.1	1.15
NPK	86	36.2	1.76	87.1	0.99

независимо от гранулометрического состава почвы. Такое действие извести, очевидно, связано с увеличением количества гидрофильных коллоидов, за счет роста урожаев в этих опытах и усиления активности почвенных микроорганизмов, в результате нейтрализации почвенной кислотности.

Интересно отметить, что внесение навоза, даже в экстремально высоких дозах (60 т/га ежегодно, “Скерневицы”, Польша), не увеличивало гидрофильность в отличие от минеральных удобрений, хотя удельная поверхность при его применении заметно возрастала. Это указывало на то, что навоз характеризуется скорее гидрофобными свойствами, чем гидрофильными.

В черноземных почвах удельная поверхность в 2 раза больше, чем в дерново-подзолистых того же гранулометрического состава (табл. 2). В черноземах при применении удобрений заметно увеличивалась емкость набухания и константа гидрофильности. Причем константа гидрофильности (A) значительно больше возрастала при применении минеральных удобрений, чем навоза (рис. 2).

Это свидетельствовало о том, что свежее органическое вещество растительных остатков, а также продукты автолиза микроорганизмов, повышенный вклад которых в баланс поступавшего в почву органического вещества увеличивается при обогащении почвы питательными веществами, имеет большее значение в повышении гидрофильности, чем клетчатка (солома), составляющая главный компонент навоза.

В сероземах величина набухаемости так же, как и удельной поверхности занимала 2-е место после величины этих показателей в черноземах (табл. 2, рис. 3). В этих почвах повышение набуха-

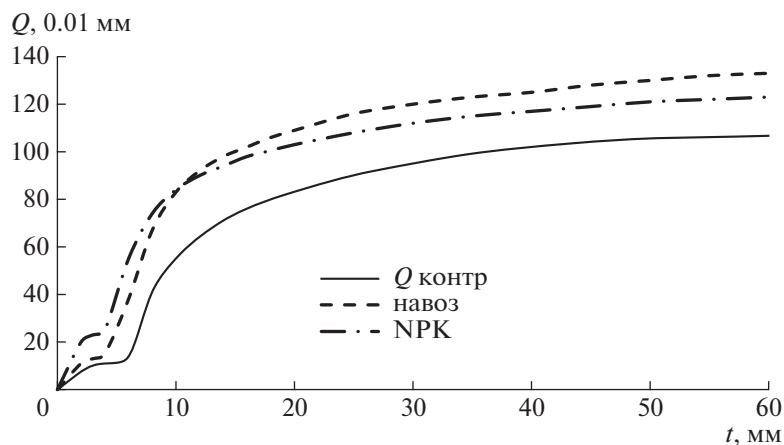


Рис. 2. Кривые набухания чернозема Мироновской опытной станции, участок бесменной кукурузы.

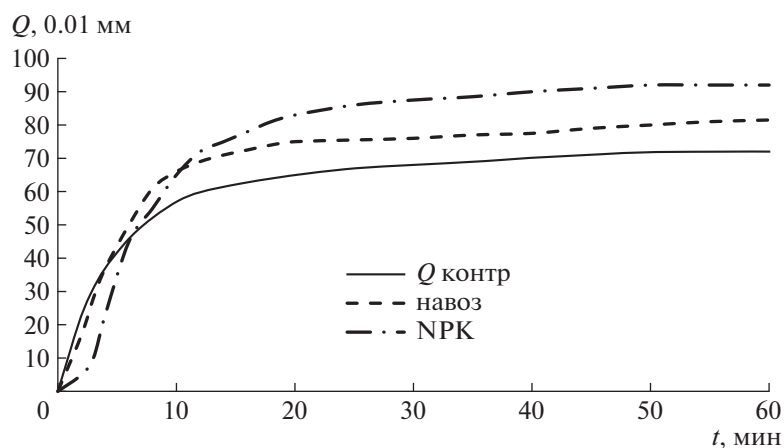


Рис. 3. Кривые набухания серозема Аккавакской опытной станции.

емости обусловлено увеличением гидрофильности, т.к. величина поверхности остается неизменной, независимо от вида удобрений. Применение навоза наиболее сильно отразилось на константе гидрофильности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что органическое вещество гидрофильной стадии трансформации четко реагирует на воздействие длительного применения удобрений. При применении различных систем удобрения почвы обогащаются гидрофильными органическими веществами, эффективность этого процесса можно оценивать по изменению степени набухания почвенных коллоидов и константе гидрофильности почвы.

Было важно определить, отражаются ли эти различия на молекулярном уровне — структуре и свойствах макромолекул ГК, глубине гумификации почвенного органического вещества, или со-

храняются только на начальном этапе трансформации биомассы, поступающей в почву.

Для исследования молекулярных свойств препаративно выделенных ГК был проведен анализ экспериментальных данных по определению элементного состава и содержания метоксильных функциональных групп.

Изменения в содержании подвижных фракций гумусовых веществ, оптических и коллоидных свойств гумуса указывают на возможное изменение химической структуры и свойств ГК почвы на молекулярном уровне. Определение элементного состава препаратов гуминовых и фульвокислот необходимо для идентификации выделенных органических веществ, определения типа их структуры, возможных изменений при интенсивном сельскохозяйственном воздействии.

В настоящее время имеется значительное количество работ, посвященных исследованию элементного состава ГК почв, показывающих значительные различия между этими группами по содержанию и соотношению основных элементов, а также особенности изменения этих соединений в зональном ряду почв [15–17]. Данных по воздействию различных сельскохозяйственных приемов на эти показатели мало, и они очень противоречивы. В отдельных работах приведены некоторые результаты, характеризующие изменения структуры, элементного состава, содержания функциональных групп в гумусовых кислотах при применении различных агротехнических приемов [18–20]. В других публикациях [21–23] авторы не обнаружили различий в этих показателях в зависимости от используемой системы земледелия.

Исходя из концепции Комиссарова и др. [24] о 3-х типах химических превращений гуминовых кислот, процессы, происходящие в периферической, наиболее мобильной части макромолекулы ГК, превращения стабильной (ядерной) части гуминовой кислоты и преобразования глобального характера, охватывающие макромолекулу в целом, предположили, что в длительно удобряемых почвах можно ожидать изменений лишь в наиболее чувствительной, лабильной структуре макромолекулы гуминовой кислоты – ее периферической части.

Показано [16, 17], что среди основных групп гумусовых кислот ГК наиболее обогащены атомами углерода, содержат наименьшее относительное содержание атомов водорода, в связи с чем соотношение $H : C$ наиболее широкое и меняется в почвах разных типов от 0.55 до 1.30, в то время как для фульвокислот – от 0.9 до 1.4. Кроме того, ГК значительно богаче атомами кислорода. Эти характерные особенности элементного состава гуминовых кислот указывают на большее участие в их структуре ядерных циклических группировок и кислородсодержащих функциональных групп, меньшее – относительное содержание алифатических структур.

В ряду почв от дерново-подзолистых к серым лесным и черноземным в элементном составе гумусовых кислот возрастает содержание углерода, уменьшается – водорода, соответственно становится меньше соотношение $H : C$, что определяется отщеплением периферических алифатических цепей от молекул гумусовых кислот вследствие активизации микробиологических процессов. В этом же ряду нарастает обогащенность гумусовых кислот кислородом, повышается относительная сте-

пень окисленности, происходит формирование наиболее химически “зрелых” гумусовых кислот.

Наши исследования элементного состава гумусовых кислот в связи с использованием различных сельскохозяйственных приемов показали четкую тенденцию изменения этого устойчивого показателя под воздействием длительного применения удобрений. Причем эти изменения имеют одинаковый характер в почвах разных генетических типов. Элементный состав, атомные соотношения и степень окисленности гуминовых кислот почв разных типов представлены в табл. 3.

Показано, что элементный состав гуминовых кислот различался не только в зональном ряду, но и в пределах каждого типа почвы в зависимости от примененной системы удобрения. Это проявлялось в тенденции к снижению содержания углерода в гуминовых кислотах большинства исследованных почв, подвергшихся воздействию удобрений, в сравнении с контролем, в увеличении содержания в них атомов водорода, соответственно увеличению соотношения $H : C$.

Различия в структуре гуминовых кислот почв разных типов при длительном применении удобрений наиболее контрастно проявлялись при графико-статическом анализе данных элементарного состава. Для этого использовали схему, предложенную Глебовой [25] (рис. 4).

Согласно данной схеме, по оси абсцисс вместо отношения $O : C$ откладываются показатели относительной степени окисленности (W), по оси ординат – величины соотношения атомов $C : N$. Точки расположения показателей исследуемых гуминовых кислот в указанной системе ординат характеризуют их химический состав.

На диаграмме четко отграничиваются области, занимаемые гуминовыми кислотами, выделенными из почв разных генетических типов. Самое нижнее расположение, наиболее близкое к оси абсцисс, занимают почвы дерново-подзолистого типа (опыты Соликамской опытной станции и опыт в Скерневицах), что соответствует наибольшей подвижности ГК, обогащенности их водородом, следовательно, большим участием алифатических фрагментов в структуре макромолекулы ГК. В то же время почвы значительно различаются по относительной степени окисленности (W). Гуминовые кислоты почв Соликамской опытной станции имели восстановленный характер: $W = -0.16...-0.19$, в то время как почвы польского опыта “Скерневицы” характеризовались заметной относительной окисленностью, которая значительно изменялась в зависимости от примененной системы удобрения ($W = 0-1.5$).

Таблица 3. Элементный состав, атомные отношения и степень окисленности гуминовых кислот (*W*) почв разных типов при длительном применении удобрений

Вариант	Зольность, %	ат. %				H : C	C : N	O : C	<i>W</i>
Дерново-подзолистые супесчаные почвы, Соликамская опытная станция, 26 лет									
Контроль без удобрения	8.21	36.2	43.1	2.05	18.6	1.29	17.7	0.51	-0.16
Навоз	5.70	35.7	42.5	1.92	18.6	1.29	18.6	0.52	-0.15
НРК	6.68	34.4	42.5	2.07	18.0	1.30	18.1	0.52	-0.19
НРК + известь	3.67	36.55	43.2	1.78	18.6	1.29	20.5	0.51	-0.16
Польша, Скерневицы, 54 года									
Контроль без удобрения	6.80	37.6	39.9	2.50	20.0	1.25	15.0	0.53	0
НРК(NH ₄) ₂ SO ₄	5.48	33.9	39.4	2.70	24.0	1.01	12.6	0.77	0.25
НРК + Са	5.92	36.5	36.8	2.43	24.3	1.00	15.0	0.66	0.32
Навоз 60 т/га	1.02	27.2	33.2	1.99	37.6	1.45	13.7	1.38	0.03
НРК, эквивалентно 1/3 дозы навоза	4.36	33.0	37.9	2.95	26.2	1.27	11.2	0.79	0.10
Черноземные почвы, Галле, Германия, 100 лет									
Контроль без удобрения	3.11	44.6	31.6	1.80	22.0	1.03	24.8	0.50	+0.28
Навоз	3.79	40.7	36.2	2.41	20.7	1.17	16.9	0.51	+0.13
НРК	2.26	42.0	36.0	2.40	20.8	1.08	17.5	0.50	+0.14
Украина, Черкасская опытная станция, 10 лет									
Контроль без удобрения	6.12	44.5	30.9	2.39	22.3	1.02	18.6	0.50	+0.31
Навоз	4.79	43.0	35.3	2.52	21.8	1.11	17.0	0.51	+0.25
Навоз + НРК	6.23	41.3	35.3	2.43	21.0	1.12	17.0	0.51	+0.16
Каштановые почвы, Бурятская опытная станция, 5 лет									
Контроль без удобрения	1.60	41.5	34.7	2.64	21.2	1.13	13.7	0.51	+0.18
НРК	3.70	39.2	37.9	2.96	20.0	1.19	13.2	0.51	+0.07
2N(ПК)	1.90	39.4	37.9	2.96	19.7	1.20	13.3	0.50	+0.04
Типичные сероземы, Узбекистан, Аккавакская опытная станция, бесменно хлопчатник, 31 год									
Контроль без удобрения	0.81	37.9	39.9	2.95	12.2	1.26	12.9	0.51	-0.04
НРК	0.88	39.4	40.5	3.02	19.1	1.28	12.4	0.51	-0.06

Длительные опыты на черноземных почвах характеризуются наиболее высоким расположением на диаграмме, что соответствует наиболее высокому содержанию в них углерода и меньшим относительным участием атомов водорода в построении молекулы ГК.

В пределах области, занимаемой на диаграмме гуминовыми кислотами определенного типа почв, имеет место четкое дифференцирование точек, характеризующих особенности химического строения гуминовых кислот, подвергшихся воздействию различных систем удобрения. Точки, характеризующие гуминовые кислоты, выделенные из почв контроля (без применения удобрений), имеют относительно удобренных почв более высокое расположение и сдвинуты правее в направлении большей окисленности.

Такая дифференциация расположения точек, характеризующих химическое строение гуминовых кислот почв контроля и удобренных вариантов, позволила считать, что в первом случае ГК характеризуются меньшим участием периферических алифатических фрагментов в построении молекулы, большим участием в циклических бензольных структурах, что определяет их меньшую степень подвижности и гидрофильности. Напротив, гуминовые кислоты, выделенные из почв длительно удобряемых как органическими, так и минеральными удобрениями, характеризуются более высоким участием водорода, меньшим содержанием углерода, что проявляется в расположении точек на диаграмме: более низким в сравнении с контролем, сдвинутым несколько левее в направлении меньшей относительной окислен-

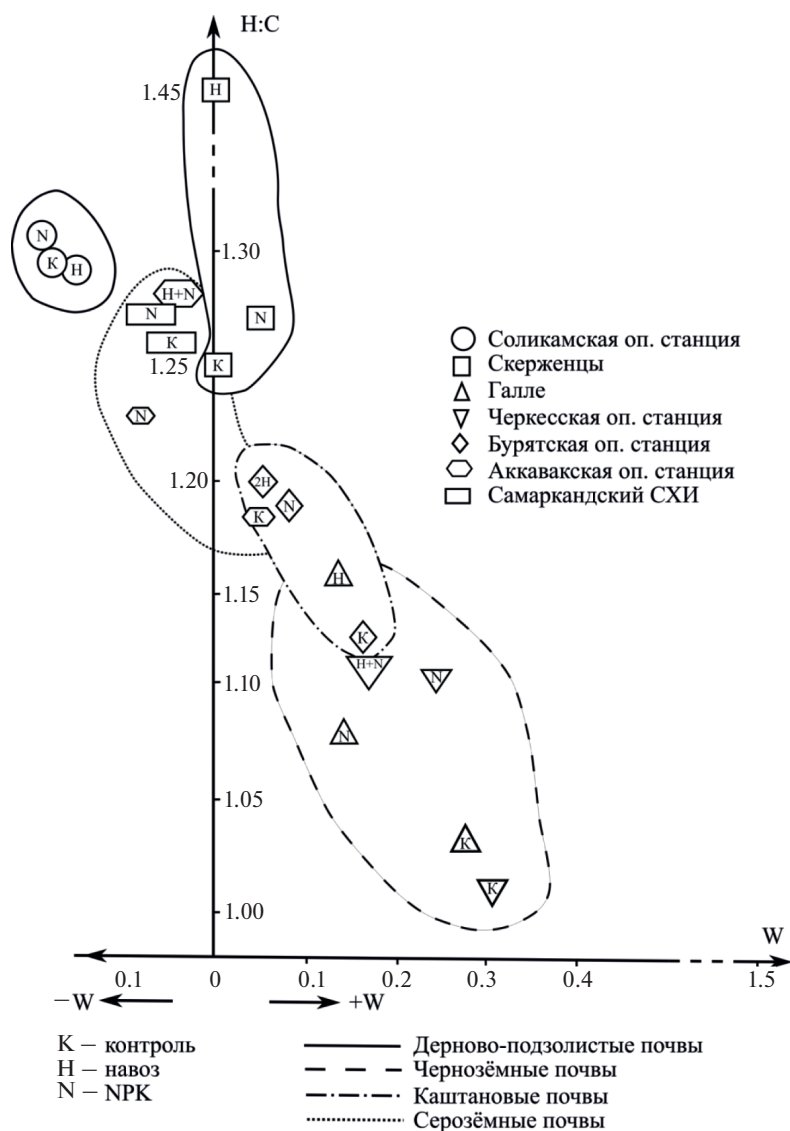


Рис. 4. Диаграмма зависимости между соотношением Н : С и степенью окисленности гуминовых кислот (W).

ности. Это указывает на меньшую химическую “зрелость” гуминовых кислот удобренных почв, что, по-видимому, определяется постоянным поступлением свежего органического вещества, активизацией микробиологической деятельности, быстрым вовлечением в круговорот новообразованных продуктов гумификации, которые в таких условиях не достигают глубокой химической зрелости.

Многообразная роль гумусовых веществ в почвообразовательных процессах в значительной мере определяется содержанием в них большого количества функциональных групп. Кислородсодержащие функциональные группы гуминовых кислот: карбоксильные, фенолгидроксильные, метоксильные и т.п. не только определяют их ре-

акционную способность, но и являются диагностическим показателем степени гумификации органических веществ почвы.

Многие исследователи [16–18] отмечали увеличение количества карбоксильных групп в органических веществах почвы в процессе их гумификации. В отношении метоксильных ($-OCH_3$) функциональных групп имеется противоречивое мнение. Кононова М.М. [16], исследуя различные типы почв, отмечала, что содержание этих групп в процессе гумификации снижается. В то же время, в работе [20] на основании исследования гумификации торфа, навоза, компостов было высказано противоположное мнение.

Практически не изучено содержание функциональных групп гумусовых веществ пахотных

Таблица 4. Содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах на дерново-подзолистых почвах

Вариант	C _{общ} , % к воздушно-сухой почве	–ОСН ₃		–ОСН ₃ : C _{общ}
		% к беззольному веществу	% к контролю	
Соликамская опытная станция				
Контроль без удобрения	0.60	0.89	100	1.48
Навоз	0.72	1.54	173	2.13
НPK	0.65	1.42	160	2.19
НPK + известь	0.78	1.30	146	1.67
Скерневицы, Польша				
Контроль без удобрения	0.46	1.04	100	2.26
НPK[(NH ₄) ₂ SO ₄]	0.48	2.10	202	4.38
НPK + известь	0.56	2.05	197	3.66
Навоз 60 т/га	1.79	4.30	413	2.40
НPK эквивалентно 1/3 дозы навоза	0.48	3.10	298	6.46
ДАОС, опыт Прянишникова с чистым паром				
Контроль без удобрения	0.71	0.49	100	0.69
Навоз	1.00	1.86	380	1.86
1/2 дозы навоза + 1/2 НPK	0.89	1.81	369	2.03

Примечания. 1. Принято содержание сухого вещества в навозе – 25%. То же в табл. 5, 6. 2. Количество корневых и пожнивных остатков рассчитано по величине урожайности основной продукции культур по формуле, предложенной Левиным Ф.И. (1977). То же в табл. 5, 6.

почв и их изменение при воздействии на почву различных агротехнических приемов. Поэтому было проведено определение содержания метоксильных функциональных групп в гуминовых кислотах почв разных типов при длительном применении удобрений.

Содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах, извлеченных из почв длительных опытов, расположенных в Нечерноземной зоне, разных по гранулометрическому составу, меняется в широких пределах – от 0.49 до 4.3% к беззольному веществу (табл. 4). Наименьшее абсолютное и относительное (к общему содержанию углерода в почве) количество метоксильных групп в варианте контроля отмечено в тяжелосуглинистых почвах длительного опыта ДАОС, более высокое – в легких супесчаных почвах Соликамской опытной станции. В пылеватом песке длительного опыта в Скерневицах (Польша) содержание метоксильных групп в контрольном варианте было наиболее высоким. Это, видимо, связано с большей окультуренностью почв польского опыта, в то время как длительные опыты Соликамской и Долгопрудной опытных станций были заложены на целинных почвах после раскорчевки леса. Во всех опытах на дерново-подзолистых почвах отмечено заметное влияние различных систем и комбинаций удобрения на этот показатель.

Применение органических удобрений, минеральных и их сочетаний значительно повышало количество метоксильных групп в органическом веществе в сравнении с почвой контроля. В опыте Соликамской опытной станции это превышение составило 46–76%, в опыте в Скерневицах – в 2–4 раза, в опыте ДАОС содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах при применении удобрений превышало контроль более чем в 3 раза.

Если навоз непосредственно влияет на накопление метоксильных групп в гуминовых кислотах за счет привнесения их в почву, то действие длительного применения минеральных удобрений на накопление метоксильных функциональных групп в гумусовых веществах – косвенное, через биомассу, поступающую в почву с пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур. Имеется статистически доказанная тесная взаимосвязь между абсолютным содержанием метоксильных групп и количеством биомассы, поступающей в почву за период опыта. Коэффициент корреляции для дерново-подзолистых почв составляет $r = 0.8$. Если исходить из концепции Кононовой М.М. и других авторов о снижении содержания метоксильных групп в органических веществах по мере их гумификации, то можно предположить, что органические вещества длительно удобряемых почв менее гумифицированы

Таблица 5. Содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах в черноземных почвах

Вариант	C _{общ} , % к воздушно-сухой почве	–OCH ₃		–OCH ₃ : C _{общ}
		% к беззольному веществу	% к контролю	
Мироновский НИИ озимой пшеницы, 51 севооборот				
Контроль без удобрения	2.49	0.92	100	0.37
Навоз, максимальная доза	2.62	1.44	132	0.55
НРК, максимальная доза	2.46	1.36	107	0.55
Черкасская опытная станция				
Контроль без удобрения	1.78	1.65	100	0.93
НРК	1.74	1.47	89	0.85
Навоз + НРК	1.76	1.94	118	1.10
Галле, Германия				
Контроль без удобрения	0.90	1.45	100	1.61
Навоз	1.58	2.58	177	1.72
НРК	1.10	1.83	126	1.66

Таблица 6. Содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах в длительных опытах с орошением в Бурятии и Средней Азии

Вариант	C _{общ} , в % к воздушно-сухой почве	–OCH ₃		–OCH ₃ : C _{общ}
		% к беззольному веществу	% к контролю	
Бурятская опытная станция (каштановые почвы)				
Контроль без удобрения	0.65	1.04	100	1.60
1(НРК)	0.54	1.27	122	2.35
2(НРК)	0.62	2.10	202	3.38
Самаркандский СХИ (сероземно-луговые почвы)				
Контроль без удобрения	0.54	1.57	100	2.90
Навоз	0.44	2.16	138	4.90
НРК	0.42	1.59	101	3.79
Аккавакская опытная станция (типичный серозем давнего орошения)				
Контроль без удобрения	0.59	1.13	100	1.92
НРК	0.59	1.48	131	2.50

в сравнении с неудобренными. Последнее предположение подтверждено данными исследования гидрофильности гумусовых веществ и содержания водорастворимых органических веществ в удобряемых почвах, а также исследованиями элементного состава гуминовых кислот.

Абсолютное количество метоксильных групп в черноземных почвах близко к их содержанию в дерново-подзолистых. Оно изменяется от 0.92 до 2.58 (табл. 5). Однако по отношению к общему содержанию углерода количество метоксильных групп в богатых гумусом почвах значительно меньше. Это подтверждает положение о более

высокой степени гумификации черноземных почв. Несколько ближе к дерново-подзолистым почвам относительные показатели в длительном опыте “вечная рожь” в Галле (Германия), что, вероятно, объясняется специфическими особенностями малогумусных черноземовидных почв этого опыта, приближающихся по своим свойствам к серым лесным, если рассматривать их с точки зрения принятой в нашей стране классификации почв.

В изученных опытах в черноземных почвах, так же, как в дерново-подзолистых, проявлялось заметное действие систематического применения

удобрений на повышение содержания метоксильных функциональных групп на 7–32% в сравнении с неудобренной почвой в опыте Миرونковского НИИ, в опыте в Германии – на 26–77%. Однако эти различия в высокоплодородных черноземных почвах менее резкие, чем в дерново-подзолистых в связи с менее контрастным поступлением биомассы в удобренные и неудобренные почвы, т.к. урожайность культур в неудобренном контроле в этой зоне достаточно высокая.

Показано, что в каштановых почвах Бурятии и в опытах с орошением сероземных почв в Средней Азии абсолютное количество метоксильных групп было примерно одинаковым с дерново-подзолистыми и черноземными почвами – 1.04–2.16% к беззольному веществу (табл. 6), по отношению к общему содержанию углерода оно было довольно высоким, приближающимся к дерново-подзолистым почвам (1.6–4.9%). Высокое относительное содержание метоксильных групп в органическом веществе почв Бурятии и орошаемых в Средней Азии, очевидно, определялось их интенсивной биологической активностью, в результате которой гумусовые вещества не успевали достичь глубоких гидрофобных стадий гумификации, быстро минерализовались. И на этих почвах в удобренных фонах количество метоксильных групп в гуминовых кислотах было более высоким, чем в контроле.

Таким образом, пахотные почвы разных типов содержат близкое абсолютное количество метоксильных групп. Относительное содержание их меняется в зависимости от генетического типа почвы: уменьшаясь от дерново-подзолистых к черноземным и затем снова увеличиваясь до уровня дерново-подзолистых в орошаемых каштановых, луговых и сероземных почвах.

Длительное систематическое применение органических и минеральных удобрений в почвах разных типов увеличивает содержание метоксильных функциональных групп в гуминовых кислотах в сравнении с почвами контроля без удобрения, что указывает на накопление в удобренных почвах менее химически зрелых гуминовых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты исследований влияния длительного применения различных систем удобрения на органическое вещество основных типов почв, проведенных за последние годы. Ранее нашими исследованиями было четко показано, что органические и органоминеральные системы удобрения оказывают по-

ложительное воздействие на содержание и запасы гумуса, накопление и сохранение в его составе устойчивых к внешнему воздействию групп и фракций, в то время как минеральные системы удобрения влияют на увеличение содержания активных, мобильных соединений, обладающих высокой оборачиваемостью.

Анализ результатов исследований, представленных в данной статье, свидетельствует, что гумусовые вещества, образующиеся при длительном применении различных систем удобрения существенно различаются не только по содержанию, запасам, качественному составу органического вещества почвы, но и по молекулярной структуре и свойствам препаративно выделенных гуминовых кислот.

В почвах основных типов, в разных природных зонах при длительном применении минеральных систем удобрения, в отличие от органических и тем более контроля без внесения удобрений, почвенное органическое вещество трансформируется в подвижные, гидрофильные соединения, что указывает на меньшую химическую зрелость находящихся на ранних этапах гумусообразования соединений. Даже в самых длительных опытах (до 100 лет) (например, опыт “Галле”, Германия) при применении минеральных систем удобрения сохраняются основные признаки начальных этапов формирования гуминовых кислот: повышенная гидрофильность почв, образование гуминовых кислот с более низким содержанием атомов углерода, повышенным – водорода, соответственно увеличение соотношения C : H, высокое в сравнении с контролем содержание метоксильных функциональных групп. Все это указывает на большее участие алифатических фрагментов в построении молекулы гуминовых кислот, в то время как в почвах контроля без удобрений гуминовые кислоты характеризуются большим участием циклических бензоидных структур, что и определяет их высокую устойчивость к дальнейшей минерализации.

Минеральные системы удобрения обеспечивают высокую урожайность сельскохозяйственных культур, обеспечивая растения необходимыми элементами минерального питания. Но при этом органическое вещество, образующееся в почве из остающихся в поле корневых и пожнивных остатков, трансформируется в неустойчивые гумусовые вещества, которые быстро разлагаются, не достигая зрелых, устойчивых форм. Свежеобразованные, гидрофильные соединения быстро трансформируются в доступные для растений элементы питания, практически не достигая конечной стадии трансформации – минерализации

органического вещества почвы, минуя этап образования устойчивых гумусовых веществ.

Получая высокие урожаи, поддерживая оптимальный режим питания растений, одновременно теряется устойчивость почвенного органического вещества, снижается плодородие почв и устойчивость всей агроэкосистемы в изменяющемся климате.

Для сохранения запасов и качества гумуса, его устойчивости к разнообразным внешним воздействиям при длительном применении минеральных систем удобрения необходимо усиливать углеродный статус почв. Наряду с традиционными мерами использования всех видов органических удобрений необходимо изыскание дополнительных мер обогащения почв органическим веществом. Например, использование современных высокопродуктивных севооборотов, базирующихся на возобновляемой энергии, поддерживающих плодородие за счет насыщения посевов многолетних трав бобовыми культурами, дающими обильную биомассу способную существенно повысить углеродный статус почвы. Сочетание высокого питательного потенциала минеральных систем с повышением энергетического (углеродного) потенциала при регулярной запашке биомассы травостоев в почву каждого поля позволит не только повысить урожайность возделываемых культур, но и сохранить плодородие почв и их устойчивость к природным и техногенным вызовам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с.
2. Кононова М.М. Современные задачи в области изучения органического вещества почвы // Почвоведение. 1972. № 7. С. 27–36.
3. Ганжара Н.Ф., Миренков С.Ю., Родионова Л.П. Легкоразлагаемое органическое вещество как источник гумуса и минерального азота в дерново-подзолистых почвах // Изв. ТСХА. 2001. Вып. 4. С. 69–80.
4. Овчинникова М.Ф., Гомонова Н.Ф., Минеев В.Г. Содержание, состав, подвижность гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы и уровень ее биопродуктивности при длительном применении агрохимических средств // Докл. РАСХН. 2003. № 5. С. 22–25.
5. Бакина Л.Г., Плотникова Т.А., Митина О.М. Лабильность гумусовых веществ дерново-подзолистой глинистой почвы Северо-Запада России при известковании // Агрохимия. 1997. № 6. С. 27–31.
6. Семенов В.М., Козут Б.М. Почвенное органическое вещество. М.: GEOS, 2015. 232 с.
7. Методы определения активных компонентов в составе гумуса почв. М.: ВНИИА, 2010. 32 с.
8. Алешин С.Н. Термодинамика превращений органического вещества в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1967. С. 19–20.
9. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 184 с.
10. Алешин С.Н., Курбатов А.И. Физико-химические исследования поглощающего комплекса почв сухих степей // Изв. ТСХА. 1966. № 2. С. 116–128.
11. Сычев В.Г., Шевцова Л.К., Мерзлая Г.Е. Исследование динамики и баланса гумуса при длительном применении систем удобрения на основных типах почв // Агрохимия. № 2. 2018. С. 3–32.
12. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1985. 97 с.
13. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
14. Алешин С.Н., Шаймухаметов М.Ш. Изменение минералогического состава почв дерново-подзолистого типа в результате многолетнего применения удобрений // Изв. ТСХА. 1963. Вып. 6. С. 64–73.
15. Тюрин И.В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 318 с.
16. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
17. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. М., 1980. 190 с.
18. Орлов Д.С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот // Научн. докл. высш. шк. Биол. науки. 1970. № 1. С. 5–20.
19. Глебова Г.И. Гематомелановые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. 73 с.
20. Khan S.U., Schnitzer M. Permanganate oxidation of humic acids extracted from a gray wooded soil under different cropping systems and fertiliser treatment // Geoderma. 1972. V. 7. № 1–2. P. 113.
21. Акрамов Ю., Алиев С.А. Элементный состав гуминовых кислот почв // Докл. АН ТаджССР. 1974. Т. 17. № 6. С. 46–48.
22. Гетманец А.Я. Влияние длительного применения удобрений на природу и некоторые свойства гуминовых кислот слабовыщелоченного чернозема // Почвоведение. 1969. № 10. С. 91–94.
23. Уфимцев Ф.Г. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот дерново-подзолистых почв разной степени окультуренности // Научн. тр. Сев.-Зап. НИИ сел. хоз-ва. 1974. Вып. 28. С. 122–124.
24. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот // Тр. ТюменСХИ. 1970. Т. XIV. С. 131–142.
25. Глебова Г.И., Орлов Д.С. Элементный состав и коэффициенты экстинкции гематомелановых кислот // Биол. науки. 1980. № 9. С. 95.

Effect of Long-Term Application of Fertilizers on the Composition, Properties and Structural Characteristics of Humic Acids in Main Soil Types. Report 1

**L. K. Shevtsova^a, V. A. Chernikov^a, V. G. Sychev^a, M. V. Belichenko^{a,#},
O. V. Rukhovich^{a,##}, and O. I. Ivanova^a**

*^aAll-Russian Research Institute of Agrochemistry named after D.N. Pryanishnikov
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia*

[#]E-mail: mvbelichenko@gmail.com

^{##}E-mail: o_ruhovich@mail.ru

The first report presents results of study of the long-term use of various fertilizer systems effects on the hydrophilicity of organic matter of the main soil types and chemical properties (elemental composition, content of methoxyl functional groups) of preparatively separated humic acids (HA). An assessment of the change in the degree of swelling of soil colloids and the soil hydrophilicity constant showed that using different fertilizer systems enriched soil with hydrophilic organic substances. A decrease in the content of carbon atoms and, accordingly, an increase in the H:C ratio in the elemental composition of HA, as well as an increase in the content of methoxyl functional groups, have been established. These data suggest that preparatively isolated from long-term fertilized soils HA are characterized, in comparison with the control variant, by greater participation in the construction of peripheral aliphatic fragments and a decrease in the participation of cyclic benzoid structures, which reduces their resistance to external factors and requires finding additional measures to maintain carbon status and sustainable soil fertility with long-term use of mineral fertilizer systems.

Key words: long-term application of fertilizers, composition, properties and structural characteristics, humic acids, main soil types.