

УДК 631.871:633.552

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВЫТЯЖКИ ИЗ КОСТРЫ КОНОПЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО БИОУДОБРЕНИЯ

© 2022 г. И. Г. Макарская¹, С. Э. Старых¹, И. И. Серегина^{1,*},
С. Л. Белопухов¹, И. И. Дмитриевская¹

¹Российский государственный аграрный университет—МСХА им. К.А. Тимирязева
127550 Москва, ул. Тимирязевская, 49, Россия

*E-mail: seregina.i@inbox.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 07.05.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2022 г.

Изучили элементный состав вытяжки из гумифицированной костры конопли с целью оценки использования в качестве экологически безопасного биоудобрения. Установлено, что содержание углерода и азота в препаратах, полученных из костры конопли не зависело от степени гумификации, в то время как содержание кислорода и водорода было больше в препаратах, изготовленных из полностью перепревшей костры. Было выявлено, что гуминоподобные вещества, полученные из костры конопли, по структуре, свойствам, составу и содержанию функциональных групп близки к природному органическому веществу почвы, что позволяет рекомендовать их в качестве экологически безопасного биоудобрения для применения в условиях органического сельского хозяйства.

Ключевые слова: элементный состав, щелочноэкстругируемое органическое вещество, вытяжка костры конопли, степень окисленности, теплота сгорания.

DOI: 10.31857/S0002188122040093

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основой ведения органического сельского хозяйства является применение в качестве удобрений растительных отходов, сидератов, а также гумусовых веществ естественного (природного) происхождения (только водные и щелочные экстракты) [1].

В связи с этим возникает необходимость поиска технологий получения экологически безопасных удобрений и комплексов, в состав которых входят гуминовые кислоты природного происхождения, костру конопли в качестве сырья для получения дополнительного количества биоорганических удобрений [2–4].

Специфические органические вещества, которые образуются после минерализации растительных остатков в виде костры технических культур, представляют собой относительно устойчивые высокомолекулярные азотсодержащие соединения сложного химического состава [5]. При использовании различных экстрагентов получают вытяжки препаратов, содержащих органическое вещество, по составу близкое гуминовым кислотам почв [6, 7]. Препараты, полученные различными методами, в том числе методом щелочной экстракции, обладают высоким потенциалом фи-

зиолого-биохимической активности и проявляют свойства регуляторов роста растений. Было показано стимулирование ими роста корневой системы растений, что способствовало активизации корневого питания [8, 9]. Несмотря на многочисленные исследования влияния различных препаратов растительного происхождения, остаются нерешенными вопросы особенностей состава и структуры органических веществ, полученных путем щелочной экстракции костры конопли и других растительных остатков.

Элементный анализ является одним из основных методов количественного определения элементов, входящих в состав гумусовых кислот, позволяет вскрыть особенности процессов трансформации органического вещества под воздействием различных антропогенных факторов [10, 11]. Данный метод служит для идентификации состава органического вещества, изучения изменений гумусовых веществ (ГВ), происходящих под влиянием различных биохимических агентов, составления простейших формул, а также для нахождения атомных отношений элементов (Н/С, О/С и С/Н) [12, 13].

Целью работы – сравнительный анализ количественного и качественного состава гумусовых

кислот дерново-подзолистой почвы (как эталона) и гумусовых веществ, выделенных из костры конопляной разной степени гумификации с целью оценки их использования в качестве экологически безопасного биоудобрения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных вопросов были проведены аналитические исследования и сравнительная оценка элементного состава щелочной вытяжки, полученной из костры конопляной и вытяжки, полученной из дерново-подзолистой почвы.

Образцы дерново-подзолистой почвы были взяты в варианте “чистый пар” длительного полевого опыта РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева г. Москва в 2019 г. [10].

Костра конопляной в разной стадии гумификации была предоставлена ООО “Пенькокомбинат”, который находится в Пензенской обл., Наровчатский р-н, село Наровчатка.

Вылеживание стебля (моцерация) костры конопляной происходил следующим образом. Срезанные части стебля оставались в поле, проходя процесс моцерации – разложения пектинов для дальнейшего отделения волокон от центральной части стебля. Прессование производили прессподборщиками как в круглые рулоны, так и прямоугольные тюки. Тюки с полей вывозили в хранилища площадью 1500 м². Отходы складировали в виде буртов в естественных условиях. Период гумификации костры составлял от 3-х до 5-ти лет [10].

После отбора почвенных образцов методом предельного экстрагирования с помощью 0.1 н. раствора NaOH выделяли органическое вещество, представляющий собой комплекс ГВ (соотношение почва : раствор = 1 : 5 или 500 г почвы : 2.5 л щелочи). Полученный экстракт упаривали, центрифугировали и ставили на диализ до полной очистки. Затем опять упаривали до конца и получали препараты гумусовых веществ. Упаривали при температуре ≤50°C, чтобы не оказывать деструктурирующего воздействия на гумусовые вещества. Согласно методике, разделения на гуминовые и фульвокислоты не проводили, а анализировали препараты как единый комплекс гумусовых веществ. Сделано предположение, что полученные таким образом препараты более четко отражают картину их реального нахождения в почве, т.к. кроме обработки раствором слабой щелочи на них не оказывали никакого воздействия [10]. Полученные препараты имели зольность ≈5.0%.

Для получения щелочных препаратов органического вещества (**ОВ**) из костры конопляной использовали тот же метод предельного экстрагирования,

что и с дерново-подзолистой почвой, до получения растворов желто-соломенного цвета [10].

Элементный анализ препаратов органического вещества проводили на автоматическом анализаторе фирмы “Паккард”. Определяли содержание углерода, водорода, азота, серы и фосфора, количество кислорода рассчитывали по разности. Степень окисленности (ω) рассчитывали по Орлову [14]. Если $\omega < 0$, то соединение восстановленное [15].

Содержание элементов представлено в массовых и в атомных процентах. Результаты элементного состава оценивали с использованием метода графостатистического анализа по Ван-Кревелену, что позволило по величине соотношения Н/С–О/С выявить процессы трансформации, предположительно формирующие соединения органической природы [12]. Теплоту сгорания гумусовых кислот определяли на основании их элементного состава по формуле Алиева [14].

Аналитические исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку всех полученных результатов выполняли с использованием однофакторного метода дисперсионного анализа [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка элементного состава образцов дерново-подзолистой почвы и костры разной степени гумификации показали (табл. 1), что гумусовые вещества почвы (контроль) содержали наибольшее количество углерода (42.4%). При этом количество углерода в костре конопляной не зависело от степени гумификации и составляло ≈39%.

Отмечено, что в результате длительного формирования гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы происходит потеря периферических малоуглеродных фрагментов и накопление более стабильных фрагментов с повышенным содержанием углерода. Было сделано предположение, что трансформация структуры гумусовых кислот может происходить как под действием системы агротехнических приемов, так и под влиянием почвенных микроорганизмов.

Выявлены существенные отличия по содержанию водорода в анализированных образцах. При этом максимальное содержание водорода характерно для ГВ почвы (5.1%), что почти в 2 раза больше содержания данного элемента в препаратах органического вещества костры средней стадии гумификации (2.7%). Для препаратов, выделенных из костры полной степени гумификации, отмечено достоверное увеличение содержания водорода (3.2%), что свидетельствовало о более развитой периферии в их составе [14].

Важными показателями оценки элементного состава гумусовых веществ являются изменения содержания не только углерода, но и кислорода [14]. Содержание кислорода в исследованных образцах менялось в пределах 48.7–58.2%. При этом отмечена обратная зависимость между содержанием кислорода и углерода. Показано, что чем больше было содержание кислорода в исследованных препаратах гумусовых веществ, тем меньше содержание углерода. Минимальное содержание кислорода (48.7%) было в образцах почвы, для которых отмечено максимальное количество углерода (42.4%). В то же время в образцах костры содержание кислорода менялось от 55.9 до 57.8%, содержание углерода – от 39.2 до 39.7% в зависимости от степени гумификации.

Минимальное содержание кислорода (48.7%), отмеченное для ГВ почвы свидетельствовало об обеднении их периферической части кислородсодержащими фрагментами. В препаратах костры конопли содержание кислорода было большим и составляло в образцах средней степени гумификации 55.9, в образцах полной степени гумификации – 57.8%.

Содержание азота также отличалось в препаратах, полученных из исследованных образцов. Наибольшее содержание азота выявлено в ГВ дерново-подзолистой почвы и составило 3.9%. В образцах костры содержание азота было почти в 2 раза меньше, чем в образцах дерново-подзолистой почвы (контроля), составляло $\approx 2\%$ и не зависело от степени гумификации.

Как полагает Д.С. Орлов [14], выражение элементного состава ГВ в массовых процентах не дает полного представления ни о роли отдельных элементов в структуре вещества, ни о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами при различных реакциях. Поэтому для более четкой характеристики элементного состава гумусовых веществ в табл. 2 представлено содержание органогенных элементов в атомных процентах [17]. При пересчете данных исследования в атомные проценты содержание атомарного углерода в составе ГВ дерново-подзолистой почвы было сопоставимо с рассмотренными вариантами опыта и составило 30.0%. Содержание углерода в составе органического вещества костры изменялось достоверно по сравнению с контрольным вариантом, но не зависело от степени гумификации и составило 32.7–33.9%. Небольшие отличия содержания углерода при расчете в атомных процентах, а также в массовых процентах, характеризовало препараты, приготовленные из костры, одинаковым углеродным скелетом независимо от степени гумификации. Оценка размеров содержания кислорода при пересчете в

Таблица 1. Элементный состав гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы и костры разной степени гумификации, % на беззольное вещество

Вариант	С	Н	О	О
Контроль (дерново-подзолистая почва)	42.4	5.1	3.9	48.7
Костра средней степени гумификации	39.2	2.7	2.2	55.9
Костра полной степени гумификации	39.7	3.2	2.1	58.0
<i>НРС</i> ₀₅	1.9	0.4	0.3	2.1

атомные проценты показала обратную закономерность по сравнению с содержанием углерода. В образце, полученном из дерново-подзолистой почвы, содержание кислорода составляло 25.3%, что меньше в 1.4–1.3 раза по сравнению с препаратами, выделенными из костры конопли. Повышение данного показателя в препаратах, полученных из костры конопли, могло свидетельствовать о значительной гидрофильности ГВ, что было обусловлено наличием гидроксо- и карбоксильных групп и, как следствие, определяло высокую емкость поглощения [14].

Гумусовые вещества дерново-подзолистой почвы характеризовались высоким содержанием водорода (42.4%), что в 1.5 раза больше по сравнению с препаратами, приготовленными из костры. Содержание водорода в препаратах органического вещества костры конопли зависело от степени гумификации и варьировало в пределах от 28.1 до 31.7%, что было несколько меньше содержания углерода и могло свидетельствовать о значительной доле ароматических структур в составе органического вещества. Необходимо отметить увеличение содержания водорода в составе *ОВ* костры с развитием процесса гумификации.

Установлено, что ГВ, полученные из дерново-подзолистой почвы, характеризовались наибольшим содержанием азота (2.3%). В препаратах, полученных из костры конопли, содержание азота было меньше по сравнению с контрольным вариантом в 1.4–1.5 раза и уменьшалось с развитием процесса гумификации и минерализации органических веществ. Это косвенно могло указывать на разрушение периферической части этих веществ. Содержание азота в органическом веществе, полученном из костры, было низким и составляло 1.5–2.2%.

Для выявления процессов трансформации, предположительно формирующих соединения органической природы, провели оценку соотношений Н/С, О/С, С/Н, степень окисленности гумусовых веществ, а также величину теплоты сгорания гумусовых веществ изученных образцов.

Таблица 2. Содержание органогенных элементов, атом. % на беззольные вещества

Вариант	С	Н	Н	О
Контроль (почва)	30.0	42.4	2.3	25.3
Костра средней стадии гумификации	33.9	28.1	1.7	35.7
Костра полной стадии гумификации	32.7	31.7	1.5	34.0
<i>HCP</i> ₀₅	1.6	1.8	0.2	1.6

Изучение данных показателей позволило сделать предположение о примерном составе полученных органических веществ. Особый интерес представляли органические вещества, экстрагированные из растительных образцов, поскольку результаты изучения состава данных препаратов позволило их рекомендовать в качестве физиологически-активных веществ для применения в растениеводстве при выращивании сельскохозяйственных культур.

Отношение С/Н препаратов, полученных из дерново-подзолистой почвы, составляло 12.8, в то время как отношение С/Н препаратов, полученных из костры, было гораздо более высоким (20.6–21.8), что свидетельствовало о весьма низкой обеспеченности органического вещества костры конопля азотом (табл. 3).

Расчет отношения Н/С и О/С для всех вариантов опыта показал долю углерода по сравнению с другими элементами, входящими в состав гумусовых веществ полученных препаратов. Несмотря на меньшее содержание углерода в препаратах из костры конопля по сравнению с ГВ дерново-подзолистой почвы, доля ароматических структур в их составе была значительно больше. Причем, доля содержания углерода в них возрастала в результате длительного процесса гумификации [18]. Необходимо также отметить высокое содержание кислородсодержащих фрагментов в структуре данных веществ.

На основании определения атомной доли элементов в составе гумусовых кислот была предпринята попытка определения брутто-формулы гуминоподобных веществ. Согласно полученным

данным, можно сделать вывод, что структурные формулы органического вещества костры конопля в целом были сопоставимы с ГВ дерново-подзолистой почвы. В то же время отличие гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы от органического вещества костры конопля разной степени гумификации состояла в большей величине содержания водорода и азота в структуре макромолекул.

Показано, что величина теплоты сгорания гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы была больше и составила 3492 кал/г, что косвенно указывало на большую конденсированность их молекул. Полученные показатели для органического комплекса вытяжки из костры (2578–2858 кал/г) были приблизительно сопоставимы с теплотой сгорания торфов (2000–2600 кал/г).

Расчеты атомных соотношений Н/С–О/С, полученные на основе результатов элементного анализа, дали возможность оценить принципы и строение гуминовых кислот, а также предположить схему построения молекулы и соотношение в ней ароматических и алифатических структур [19]. Результаты графостатистического анализа, проведенного в нашем исследовании, представлены на рис. 1. С точки зрения оценки результатов графостатистического анализа, диаграмма атомных отношений позволила предположить некоторые аспекты трансформации гуминоподобных веществ почвы и вытяжки костры [19, 20]. На основании проведенного исследования было сделано предположение, что основными процессами, формировавшими ГВ дерново-подзолистой почвы, были декарбоксилирование и дегидратация. При этом они сильно гидрогенизированы, на что указывала величина отношения Н/С = 1.43.

Показано, что структура органического вещества препаратов, полученных из костры конопля, была более гидратирована, при этом обеднена группами СН₃ и СН₂, т.к. отношение Н/С было меньше единицы. Можно сделать предположение, для органического вещества данных вариантов характерна более конденсированная структура, по величине отношения Н/С, приближающаяся к ароматическим углеводородам.

Таблица 3. Оценка процессов трансформации соединений органической природы

Вариант	Н/С	О/С	С/Н	ω*	Брутто-формула вещества	Теплота сгорания гумусовых веществ, кал/г
Контроль	1.43	0.85	12.8	+0.27	C ₃₅ H ₅₀ O ₃₁ N ₃	3492
Костра средней степени гумификации	0.83	1.05	20.6	+1.28	C ₃₂ H ₂₇ O ₃₅ N ₂	2794
Костра полной степени гумификации	0.97	1.04	21.8	+1.11	C ₃₃ H ₃₂ O ₃₂ N ₂	2858

*ω – степень окисления.

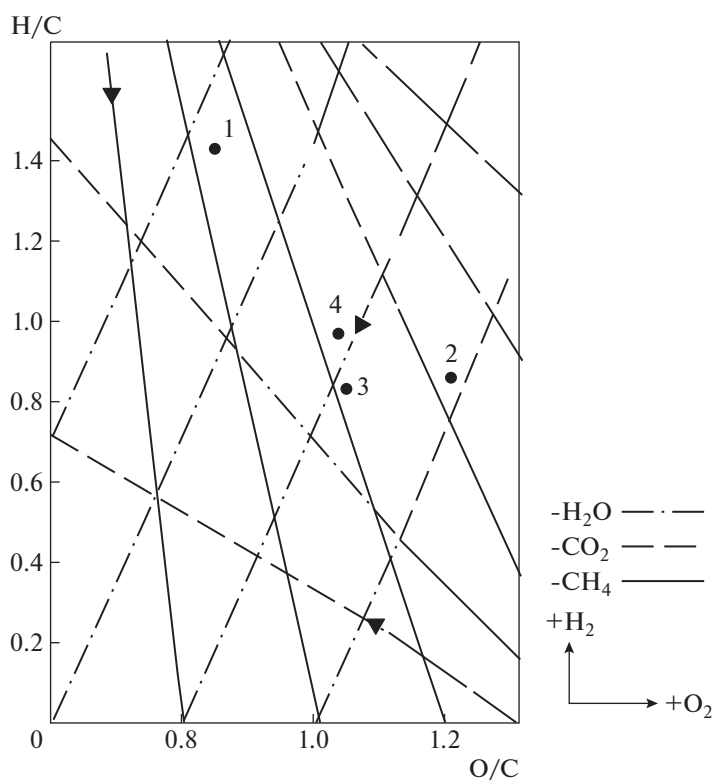


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений H/C и O/C, варианты: 1 – дерново-подзолистая почва, 2 – полуперепревшая костра, 3 – полностью перепревшая костра.

Таким образом, согласно данным графостатического анализа, сделано предположение, что процессы формирования гуминоподобных веществ, экстрагированных из костры конопли разной степени гумификации и из дерново-подзолистой почвы в целом аналогичны и сформированы в ходе декарбонирования и дегидратации. Результаты проведенного исследования позволили сделать вывод, что препараты органического вещества, полученные из гумифицированной костры конопли являются ценным биоудобрением, которые можно рекомендовать для использования в растениеводстве при выращивании сельскохозяйственных культур.

ВЫВОДЫ

1. Определили, что в гумусовых веществах, выделенных из перепревшей костры конопли, содержание углерода и азота не зависело от степени гумификации, в то время как содержание кислорода и водорода было больше в препаратах, изготовленных из полностью перепревшей костры.

2. Показано, что степень окисления ω находилась в интервале от +0.27 в контрольном варианте (вытяжка из дерново-подзолистой почвы) до +1.11...+1.28 в вытяжках из полностью перепревшей и полуперепревшей костры конопли соот-

ветственно. Сделано предположение, что гумусовые вещества, выделенные из костры, были наиболее гидрогенизированы и карбоксилированы по сравнению вытяжкой из дерново-подзолистой почвы. Это свидетельствовало о большей химической активности гуминоподобных веществ, экстрагированных из костры конопли.

3. Показано, что показатели теплоты сгорания гумусовых веществ конопли были достаточно близкими (2578–2858 кал/г), что сопоставимо с теплотой сгорания торфов (2000–2600 кал/г). Необходимо отметить увеличение показателя с ростом доли содержания углерода в структуре гумусовых веществ.

4. На основании данных графостатического анализа сделано предположение, что гуминоподобные вещества, экстрагированные из костры конопли и дерново-подзолистой почвы, сформированы в ходе развития аналогичных процессов (схожий углеродный скелет, высокое содержание ароматических структур, конденсированная структура, близкая к ароматическим углеводородам), независимо от степени гумификации.

5. На основании полученных результатов сделан вывод, что гуминоподобные вещества растительного происхождения по структуре, свойствам, составу и содержанию функциональных групп близки к ор-

ганическому веществу почвы. Это позволяет рекомендовать их в качестве экологически безопасного биоудобрения для применения в условиях органического сельского хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 33980–2016. Продукция органического производства. Правила производства, переработки, маркировки и реализации (САС/GL 32-1999, NEQ) (с поправкой) от 2018.01.01. М.: Стандартинформ, 2016. 42 с.
2. Бойко Н.И., Одарюк В.А., Сафонов А.В. Основные направления безотходных и малоотходных технологий // *Civil Security Technol.* 2015. V. 12. № 1 (43). С. 68–72.
3. Гришина Л.А., Моргунов Л.В. Элементный состав гуминовых кислот окультуренных дерново-подзолистых почв // *Журн. почв.* 1979. № 2. С. 53–61.
4. Белоухов С.Л., Дмитриевская И.И., Гришина Е.А. Физико-химические свойства органо-минерального комплекса растительных остатков льняной костры // *Агрохимия.* 2016. № 6. С. 20–28.
5. Nardi S., Concheri G., Dell’Agnola G., Nardi S., Concheri G., Dell’Agnola G. Biological activity of humus // *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.* 1996. P. 361–406.
6. Гасанова Е.С., Котов В.В., Стелькольников К.Е., Фоминых Т.О. Исследование качества гуминовых кислот чернозема выщелоченного под сельскохозяйственными культурами // *Агрохимия.* 2014. № 4. С. 27–34.
7. Гришина Е.А. Влияние органо-минерального комплекса из льняной костры на урожай и качество льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) и белого люпина (*Lupinus albus*): Дис. ... канд. биол. наук. М.: РГАУ–МСХА, 2015. 170 с.
8. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А. Методы предварительной оценки физиологической активности гуминовых и гуминово-добных веществ // *Вестн. новых мед. технол.* 2010. Т. 17. № 3. С. 26–28.
9. Belopukhov S.L., Grishina E.A., Dmitrevskaya I.I., Lukomets V.M., Uschapovsky I.V. Effect of humic-fulvic complex on flax fiber and seed yield characteristics // *Изв. ТСХА.* 2015. № 4. С. 71–81.
10. Мазиров М.А., Сафонов А.Ф. Длительный полевой опыт РГАУ–МСХА: сущность и этапы развития // *Изв. ТСХА.* 2010. Вып. 2. С. 66–75.
11. Камилов М.К., Камилова П.Д., Камилова З.М., Эминова Э.М. Органическая продукция сельского хозяйства – одно из актуальных направлений экологизации АПК // *Регион. пробл. преобразования экон.* 2017. № 5. С. 22–30.
12. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 262 с.
13. Андреева И.М. Процессы превращения гумусовых веществ в почве: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.–Пушкин, 1966. 22 с.
14. Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Попов П.Д. Органическое вещество почвы и органические удобрения. М.: Изд-во МГУ, 1985. 97 с.
15. Дергачева М.Н. Органическое вещество почв: Статистика и динамика. М.: Наука, 1984. 152 с.
16. Кобзаренко В.И., Волобуева В.Ф., Серегина И.И., Рододина Л.В. Агрохимические методы исследований. М.: РГАУ–МСХА, 2015. 308 с.
17. Белоухов С.Л. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособ. М.: РГАУ–МСХА, 2012. 243 с.
18. Черников В.А. Комплексная оценка гумусового состояния почв // *Изв. ТСХА.* 1987. № 6. С. 83–94.
19. Сартаков М.П., Тихова В.Д. Графостатический анализ и спектроскопия ЯМР¹³C молекул гуминовых кислот торфов среднего Приобья // *Вестн. КрасГАУ.* 2009. № 6. С. 76–80.
20. Лыков А.М., Черников В.А., Вьюгин С.М. Характеристика гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы // *Изв. ТСХА.* 1975. Вып. 2. С. 100–105.

Elemental Composition of Extract from Hemp Bark for Evaluation of Use as an Environmentally Safe Biological Fertilizer

I. G. Makarskaya^a, S. E. Starykh^a, I. I. Seregina^{a, #},
S. L. Belopukhov^a, and I. I. Dmitrevskaya^a

^aRussian State Agrarian University—K.A. Timiryazev Moscow Agricultural Academy
ul. Timiryazevskaya 49, Moscow 127550, Russia

[#]E-mail: seregina.i@inbox.ru

The study of the elemental composition of an extract from a humified hemp fire was carried out in order to assess its use as an ecologically safe biofertilizer. The studies carried out made it possible to establish that the content of carbon and nitrogen in the preparations obtained from the hemp fire did not depend on the degree of humification. At the same time, the content of oxygen and hydrogen was higher in preparations made from a completely rotted fire. It was found that humic-like substances obtained from the hemp fire in structure, properties, composition and content of functional groups are close to the natural organic matter of the soil, that allows us to recommend them as an environmentally friendly biofertilizer for use in organic agriculture.

Key words: elemental composition, humic substances of hemp fire, degree of oxidation, heat of combustion.