# СОСТАВ И СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЫЩЕЛОЧЕННОГО ЧЕРНОЗЕМА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ РАЗНЫХ СИСТЕМ УДОБРЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОМ РЕГИОНЕ

*И.Н. Донских, д.с.-х.н., Раед Авад, к.с.-х.н., СПбГАУ,*
*Н.Г. Мязин, д.с.-х.н., К.Е. Стекольников, к.с.-х.н., Воронежский ГАУ*

*Представлены данные по элементному составу, теплоте сгорания, атомных отношениях и степени окисленности гуминовых кислот выщелоченного чернозема при длительном применении удобрений. Характер процессов трансформации гуминовых кислот при длительном применении удобрений и мелиоранта показал в целом высокую направленность процессов дегидратации и декарбоксилирования.*

*Ключевые слова: гуминовые кислоты, чернозем выщелоченный, элементный состав ГК, теплота сгорания, степень окисленности, атомные отношения.*

В настоящее время однозначно установлена особая роль гуминовых кислот в гумусовом режиме почв вследствие их термодинамической устойчивости и многообразия функций. В почве они образуют отдельную группу высокомолекулярных соединений, не отличающихся строгим постоянством состава и свойств, но объединенных рядом специфических признаков. Благодаря химической гетерогенности гуминовые кислоты (ГК) могут менять свой состав и свойства в ходе гумификации и при изменении условий почвообразования. Если свойства ГК целинных черноземов хорошо изучены, то этого нельзя сказать о гуминовых кислотах пахотных черноземов. Мало исследований о влиянии различных систем удобрения на изменчивость физико-химических свойств и элементного состава ГК как наиболее важной составной части гумуса черноземов.

**Методика**. Влияние длительного применения различных систем удобрения на групповой и фракционный состав гумуса выщелоченного чернозема изучали в длительном стационарном опыте, заложенном в 1987 г. на опытном поле кафедры агрохимии Воронежского ГАУ.

Исследуемая чернозёмная почва характеризуется в целом благоприятными физико-химическими свойствами. За исключением самого верхнего пахотного (0-20 см) слоя исследуемый профиль имеет нейтральную и слабощелочную реакцию. Содержание обменного катиона $Ca^{2+}$ в верхнем 40 см слое равно 18 ммоль – экв/100 г. В более глубоких горизонтах количество его возрастает до 23,48-25,37 ммоль – экв/100 г в связи с подщелачиванием. Содержание обменного катиона $Mg^{2+}$, наоборот, с глубиной снижается. Степень насыщенности основаниями исследуемой почвы высокая (83-98%).

Содержание гумуса низкое, оно колеблется по профилю от 4,21% в слое 0-20 см до 2,06% в горизонте 60-80 см. В соответствии с постепенным уменьшением содержания гумуса по профилю, снижается и содержание азота. Количество его в слое 0-20 см 0,22%. В более глубоких слоях снижено до 0,15-0,11%. Содержание подвижных соединений фосфора в слое 0-20 см равно 9,6 мг $P_2O_5$/100 г почвы. Более глубокие горизонты изучаемой почвы характеризуются низкой обеспеченностью соединениями фосфора. Более благоприятная картина по содержанию подвижных соединений калия. В верхнем горизонте (0-20 см) содержится 21 мг $K_2O$/100 г почвы. С глубиной количество подвижных соединений калия снижается до 10-11 мг/100 г.

Из 15 вариантов опыта в программу наших исследований включены 6 вариантов: 1 – контроль; 2 – фон – 40 т/га навоза за ротацию; 3 – фон + $N_{60}P_{60}K_{60}$ ежегодно; 4 – фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$ ежегодно; 5– фон + дефекат 28 т/га за ротацию; 6 – дефекат + $N_{60}P_{60}K_{60}$ ежегодно. Для сравнения проводили исследования на целинной черноземной почве, участок которой непосредственно примыкал к опытному полю кафедры. Опыт заложен в четырехкратной повторности, развернут во времени и в пространстве. В севообороте возделывали следующие культуры пар чистый – озимая пшеница – сахарная свекла – ячмень – вико-овсяная смесь (однолетние травы) – озимая пшеница – ячмень. Навоз и дефекат вносили один раз в шесть лет в чистом пару под озимую пшеницу. Образцы почвы для изучения состава и свойств гуминовых кислот отобраны в 2004-2005 гг.

Препараты гуминовых кислот выделяли по методике, предложенной В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [5]. В них определяли элементный состав в весовых и атомных %, содержание и состав золы, содержание кислых функциональных групп.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице 1 приведены данные элементного состава гуминовых кислот, выделенных из 0-20 и 20-40 см горизонтов почвы всех вариантов опыта. Содержание углерода в изучаемых препаратах гуминовых кислот колеблется от 56,55 до 59,79 %, что свидетельствует о высокой обуглероженности последних.

Среднее содержание *углерода* в ГК черноземов, по данным Д.С. Орлова [3], равно 57,9 %. Такие величины обеспеченности углеродом ГК черноземов свидетельствуют о том, что при их длительном сельскохозяйственном использовании, когда сохраняется отрицательный баланс гумуса, а содержание гумуса в сравнении с целинным аналогом уменьшилось на 40 %, в молекулах ГК мало изменяется состав их ароматических структур. В целинной черноземной почве в горизонте 0-20 см содержание углерода в ГК, равно 56,69 %. Максимальное же содержание углерода – 59,79 % – характерно для ГК горизонта 0-20 см почв варианта дефекат + $N_{60}P_{60}K_{60}$. В анализируемых горизонтах почв других вариантах количество углерода, выраженное *в весовых процентах,* в ГК изменяется от 56,55 до 58,86 %. Более изменчиво содержание *водорода*. В условиях опыта оно колеблется от 3,09 до 3,92%. По данным Д.С. Орлова [3], среднее содержание водорода в ГК черноземов равно 4 %. В результате наших исследований, выявлен достаточно высокий уровень колебаний содержания водорода. Наиболее высокие значения Н (3,74-3,92 %) отмечены в ГК целинного чернозема и в почве контрольного варианта. Содержание водорода в ГК почвы фонового варианта и варианта фон + $N_{60}P_{60}K_{60}$ снижено до 3,18-3,11 %. В почве варианта фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$ в сравнении с другими испытуемыми вариантами, наоборот, ГК верхнего слоя 0-20 см характеризуются высоким содержанием водорода – 3,70 %, в то время как в слое 20-40 см оно значительно меньше – 3,23 %.

Содержание *кислорода* колеблется в пределах 33,01-36,16 %. При этом наибольшее количество кислорода характерно для ГК слоя 20-40 см почвы варианта фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$ – 36,16 %. Достаточно высокие показатели содержания кислорода имеют гуминовые кислоты верхних (0-20 см) горизонтов почв контрольного и фонового вариантов – 36,10-36,08 %. В нижних (20-40 см) горизонтах почвы (целина, контроль, фон) содержание кислорода в ГК снижено. Содержание кислорода в ГК в вариантах с применением минеральных удобрений, в слое 0-20 см ниже, чем в слое 20-40 см. Особенно низкое содержание кислорода (33,01 %) в ГК 0-20 см слоя почвы варианта дефекат + $N_{60}P_{60}K_{60}$.

Содержание *азота* в изучаемых препаратах ГК менее изменчиво. Оно колеблется от 3,77 до 4,12 %, что совпадает с данными среднего содержания азота (3,8%) в ГК черноземных почв.

Для углубления и расширения объема получаемой информации Д.С. Орлов [2] предлагает вычислять элементный состав гуминовых кислот в атомных процентах. Атомной долей называют отношение числа молекул элемента к общему числу молей всех элементов в веществе [4].

**1. Элементный состав гуминовых кислот чернозема выщелоченного (весовые и атомные % на беззольное вещество) при применении различных систем удобрения**

| Вариант опыта | Глубина, см | Весовые % | | | | Атомное соотношение | | | Атомные % | | | | Теплота сгорания, кал/г |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | N | O | C:H | C:O | C:N | C | H | N | O | 4438 |
| Целина | 0-20 | 56,69 | 3,56 | 3,87 | 35,88 | 1,34 | 2,10 | 17,09 | 43,85 | 32,75 | 2,57 | 20,83 | 4720 |
| | 20-40 | 58,65 | 3,74 | 3,90 | 33,72 | 1,32 | 2,32 | 17,54 | 44,51 | 33,75 | 2,54 | 19,21 | 4397 |
| Контроль | 0-20 | 56,55 | 3,59 | 3,77 | 36,10 | 1,32 | 2,09 | 17,50 | 43,64 | 32,95 | 2,49 | 20,91 | 4685 |
| | 20-40 | 58,08 | 3,92 | 4,01 | 34,00 | 1,25 | 2,28 | 16,90 | 43,46 | 34,88 | 2,57 | 19,10 | 4436 |
| Навоз, 40т/га-фон | 0-20 | 56,97 | 3,09 | 3,86 | 36,08 | 1,55 | 2,10 | 17,22 | 45,90 | 29,61 | 2,67 | 21,82 | 4853 |
| | 20-40 | 59,61 | 3,10 | 4,12 | 33,17 | 1,62 | 2,39 | 16,88 | 47,73 | 29,51 | 2,83 | 19,93 | 4657 |
| Фон+ $N_{60}P_{60}K_{60}$ | 0-20 | 58,50 | 3,18 | 3,90 | 34,42 | 1,55 | 2,26 | 17,50 | 46,62 | 30,13 | 2,66 | 20,59 | 4555 |
| | 20-40 | 57,63 | 3,11 | 3,98 | 35,28 | 1,56 | 2,18 | 16,89 | 46,29 | 29,70 | 2,74 | 21,27 | 4617 |
| Фон+ $N_{120}P_{120}K_{120}$ | 0-20 | 57,64 | 3,70 | 4,04 | 34,62 | 1,31 | 2,22 | 16,64 | 43,97 | 33,56 | 2,64 | 19,82 | 4431 |
| | 20-40 | 56,63 | 3,23 | 3,98 | 36,16 | 1,47 | 2,09 | 16,60 | 45,09 | 30,58 | 2,72 | 21,61 | 4567 |
| Фон+ дефекат | 0-20 | 58,04 | 3,15 | 3,79 | 35,02 | 1,55 | 2,21 | 17,86 | 46,42 | 29,96 | 2,60 | 21,02 | 4550 |
| | 20-40 | 57,71 | 3,35 | 3,84 | 35,10 | 1,45 | 2,19 | 17,53 | 45,38 | 31,32 | 2,59 | 20,72 | 4827 |
| Дефекат+ $N_{60}P_{60}K_{60}$ | 0-20 | 59,79 | 3,37 | 3,83 | 33,01 | 1,49 | 2,41 | 18,21 | 46,74 | 31,33 | 2,57 | 19,37 | 4718 |
| | 20-40 | 58,86 | 3,35 | 3,90 | 33,89 | 1,48 | 2,31 | 17,61 | 46,17 | 31,25 | 2,62 | 19,96 | 4438 |

Показатели содержания углерода, выраженного в *атомных процентах*, различаются более существенно. Так, в ГК вариантов – целина и контроль содержание С самое низкое – 43,46 и 44,51 ат. %, соответственно. При применении органических удобрений относительная доля углерода в молекулах ГК увеличивается и составляет– 45,90-47,73 %. Применение органоминеральной системы удобрения (фон + $N_{60}P_{60}K_{60}$) способствовало также достаточно высокому удельному весу углерода в молекулах ГК – 46,29-46,62 %. При увеличении в органоминеральной системе дозы NPK (фон + $N_{120}P_{120}K_{120}$) наблюдается уменьшение содержания углерода – 43,97-45,09% в молекулах ГК. Применение дефеката не изменило степень обуглероженности молекул ГК в сравнении с органоминеральными системами удобрения.

Содержание водорода в ГК всех вариантов ниже чем углерода. Наиболее высокие показатели содержания водорода в ГК почв контрольного варианта и почвы целинного участка – 34,88-33,75 ат. %. В остальных вариантах содержания водорода ниже среднего значения – 32,0 ат. %. Содержание водорода в ГК почвы фонового варианта более низкое – 29,61-29,51 ат. %, чем в предыдущих вариантах. ГК почвы варианта фон + $N_{60}P_{60}K_{60}$ также имеют низкие показатели (30,13-29,70 ат. %) содержания водорода.

Содержание кислорода в ГК почв исследуемых вариантов изменяется от 19,10 до 21,82 ат. %. При применении органических удобрений (фон) содержание кислорода в ГК в слое 0-20 см было наиболее высоким– 21,82 ат. %, а в горизонте 20-40–19,93 ат. %. В других вариантах опыта содержание кислорода в ГК изменялось незначительно.

Содержание азота в целом достаточно высокое (2,54-2,74 ат. %). Наиболее низкие показатели обеспеченности ГК азотом характерны для ГК почвы целинного участка (2,54-2,57 ат.%). Наибольшее содержание азота в ГК почвы фонового варианта – 2,67-2,85 ат. %.

*Теплота сгорания гуминовых кислот.* Этот показатель – одно из главных свойств гуминовых кислот – мы определяли по уравнению, предложенному С.А. Алиевым [1]. По вариантам опыта показатели теплоты сгорания колеблются в пределах 4397-4853 кал/г. При этом наивысшие (4853-4827 кал/г) они характерны для ГК горизонта 20-40 см почвы фонового варианта и горизонта 0-20 см почвы варианта дефекат + $N_{60}P_{60}K_{60}$.

Наряду с данными содержания отдельных элементов в молекуле ГК, особое внимание обращают на показатели атомных отношений (табл. 2). Атомные отношения позволяют решать некоторые вопросы механизмов трансформации растительных остатков и отдельных групп гумусовых веществ. Как считают Д.С. Орлов и Л.А. Гришина [4], переход растительных остатков к фульвокислотам выражается потерей групп $CH_3$, тогда как превращение растительных остатков в гуминовые кислоты химически может быть описано реакциями дегидратации и деметилирования. Низкие соотношения O:C, равные 0,41-0,48, свидетельствуют о высокой степени декарбоксилирования. Соотношения H:C, составляющие 0,62-0,69, показывают явное преобладание процессов дегидратации. В этой связи в большинстве вариантов с системами удобрения, процессы трансформации гуминовых кислот идут в направлении дегидратации и декарбоксилирования. В этой связи можно считать, что современные процессы гумификации в черноземах направлены на возрастание циклических структур молекул ГК и на уменьшение алифатических цепей.

**2. Атомные соотношения и степень окисленности гуминовых кислот выщелоченного чернозема при длительном применении различных систем удобрения**

| Вариант опыта | Глубина, см | C:H | C:O | C:N | H:C | O:C | Степень окисленности |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Целина | 0-20 | 1,34 | 2,10 | 17,09 | 0,75 | 0,48 | + 0,204 |
| | 20-40 | 1,32 | 2,32 | 17,54 | 0,76 | 0,43 | + 0,105 |
| Контроль | 0-20 | 1,32 | 2,09 | 17,50 | 0,75 | 0,48 | + 0,203 |
| | 20-40 | 1,25 | 2,28 | 16,90 | 0,80 | 0,44 | + 0,076 |
| Навоз, 40 т/га-фон | 0-20 | 1,55 | 2,10 | 17,22 | 0,64 | 0,48 | + 0,306 |
| | 20-40 | 1,62 | 2,39 | 16,88 | 0,62 | 0,42 | + 0,217 |
| Фон+ $N_{60}P_{60}K_{60}$ | 0-20 | 1,55 | 2,26 | 17,50 | 0,65 | 0,44 | + 0,237 |
| | 20-40 | 1,56 | 2,18 | 16,89 | 0,64 | 0,46 | + 0,277 |
| Фон+ $N_{120}P_{120}K_{120}$ | 0-20 | 1,31 | 2,22 | 16,64 | 0,76 | 0,45 | + 0,138 |
| | 20-40 | 1,47 | 2,09 | 16,60 | 0,68 | 0,48 | + 0,280 |
| Фон+ дефекат | 0-20 | 1,55 | 2,21 | 17,86 | 0,65 | 0,45 | + 0,260 |
| | 20-40 | 1,45 | 2,19 | 17,53 | 0,69 | 0,46 | + 0,222 |
| Дефекат+ $N_{60}P_{60}K_{60}$ | 0-20 | 1,49 | 2,41 | 18,21 | 0,67 | 0,41 | + 0,158 |
| | 20-40 | 1,48 | 2,31 | 17,61 | 0,68 | 0,43 | + 0,188 |

*Степень окисленности.* Степень окисленности гуминовых кислот колеблется от 0,076 до 0,306. Препараты ГК, выделенные из почвы всех вариантов, имеют окислительный характер. При этом наиболее высокая степень окисленности характерна для почвы контрольного варианта и вариантов дефекат + $N_{60}P_{60}K_{60}$; фон + $N_{60}P_{60}K_{60}$. Гуминовые кислоты верхних (0-20 см) горизонтов более окислены, чем нижележащих (20-40 см) горизонтов.

**Заключение.** Характер процессов трансформации гуминовых кислот выщелоченного чернозема при длительном применении различных систем удобрения показал в целом высокую направленность процессов дегидратации, деметанирования и декарбоксилирования.

*Литература*

1. *Алиев С.А.*Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв.- Баку., 1978. – 253 с. 2. *Орлов Д.С.* Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот // Биологические науки.- 1970. № 1. – С.5. 3. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации.- М.: МГУ, 1990. – 326 с. 4. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса.- М., 1981. 5. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Гумус и почвообразование. –Л.: Наука, 1980. – 222 с.

## COMPOSITION AND PROPERTIES OF HUMIC ACIDS FROM LEACHED CHERNOZEM UNDER LONG-TERM USE OF DIFFERENT FERTILIZING SYSTEMS IN THE CENTRAL CHERNOZEMIC ZONE

***I.N. Donskikh[1], Awad Raed Awad[1], N.G. Myazin[2], K.E. Stekol'nikov[2], [1]St. Petersburg State Agrarian University***
***Petersburgskoe sh. 2, Pushkin, St. Petersburg, 196601 Russia [2]Voronezh State Agrarian University***
***ul. Michurina 1, Voronezh, 394087 Russia, E-mail: agrosoil@rambler.ru***

*Data on the elemental compositions, calorific values, atomic ratios, and degrees of oxidation of humic acids from leached chernozem fertilized for a long time were presented. The transformation of humic acids at the long-term use of fertilizers and ameliorant indicated generally high degrees of dehydration and decarboxylation.*
*Keywords: humic acids, leached chernozem, elemental composition of HAs, calorific value, degree of oxidation, atomic ratios.*