

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЦЕЛИННОЙ И ПАХОТНОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПРЕДУРАЛЬЯ

Н.Е. Завьялова, *Пермский научно-исследовательский институт сельского хозяйства*
М.Т. Васбиева, *Пермский научно-исследовательский институт сельского хозяйства*
Д.Г. Шишков, *Пермский научно-исследовательский институт сельского хозяйства*

Для цитирования:

Завьялова Н.Е., Васбиева М.Т., Шишков Д.Г. Органическое вещество целинной и пахотной дерново-подзолистой почвы Предуралья // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 2. – С. 27–40.
<https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.2.3>

В длительном стационарном опыте 1978 года закладки изучены содержание и качественный состав органического вещества ($C_{орг}$) пахотной дерново-подзолистой почвы при внесении различных доз НРК и проведено сравнение с целинной почвой под смешанным лесом и злаково-разнотравным лугом. Установлено, что при внесении минеральных удобрений в дозе 60 кг д.в./га и более в почве обеспечивается динамическое равновесие. При этом содержание $C_{орг}$ стабилизировалось на уровне, близком к исходному, и составило 1,14–1,19%. Доля подвижного органического вещества к общему углероду исследуемой почвы составляла 21–24%, что характерно для дерново-подзолистых почв. Распределение углерода по слоям почвы убывающее. Основные запасы органического углерода сосредоточены в слое 0–40 см и составляют 53–65% от запасов в метровом слое (77–101 т/га). В целинной почве запасы $C_{орг}$ в слое 0–20 см составляют 31–41 т/га, в метровом слое – 71–82 т/га. Исследуемые гуминовые кислоты (ГК) по содержанию конституционных элементов (С, Н, N, O, S) соответствуют средним показателям для класса гуминовых кислот дерново-подзолистых почв. При увеличении дозы минеральных удобрений (НРК) интенсивнее идет трансформация свежего органического вещества, в составе гуминовых кислот увеличивается доля ароматических структур. По данным элементного анализа, отношение Н:С в гуминовых кислотах варианта $N_{150}P_{150}K_{150}$ составило 1,25, в целинной почве – 1,43–1,56. По данным ИК-спектроскопии выявлены более интенсивные колебания группы С=О ароматических колец в области 1 605–1 670 $см^{-1}$ при максимальной дозе НРК.

Ключевые слова: дерново-подзолистая почва, органическое вещество, дозы удобрений, элементный состав, гуминовые кислоты, инфракрасная спектроскопия.

Введение

Плодородие дерново-подзолистых почв тесно связано с содержанием и качеством органического вещества (ОВ) [1, 2]. ОВ является одновременно аккумулято-

ром и источником энергии для протекающих в почве процессов, поддерживая нормальный обмен и круговорот энергии и вещества в агроландшафте, обеспечивает жизнедеятельность почвенных организ-

мов, выполняющих значительную механическую работу, а также биохимические и химические реакции, составляющие основу почвообразования [3].

Содержание ОВ в почве зависит от количества и состава поступающих органических остатков, скорости их гумификации и минерализации. Приходная часть баланса ОВ в агроэкосистемах складывается в основном за счет гумификации растительных остатков (пожнивных и корневых) и внесения органических удобрений. Поступающее в почву органическое вещество перерабатывается в трофических цепях, конечным деструктивным звеном которых являются микроскопические грибы и бактерии. Они осуществляют минерализацию органических веществ с возвратом углекислого газа в атмосферу.

В последние десятилетия для большинства почв сельскохозяйственных угодий большое значение приобрела проблема, связанная с увеличением интенсивности разложения органического вещества почв и развитием процессов дегумификации. Основная причина дегумификации окультуренных почв – применение систем земледелия, которые не могут обеспечить положительный или бездефицитный баланс питательных веществ и ОВ. Отрицательный годовой баланс ОВ крайне опасен в экологическом отношении, поскольку ОВ – гарант продуктивности, обеспечивающий экологическую устойчивость биосферы в целом [3, 4].

Методика проведения исследований

Экспериментальную работу проводили на базе длительного стационарного опыта «Влияние доз и соотношений минеральных удобрений на урожай полевых культур в факториальном опыте», заложенного в 1978 г. на опытном поле Пермского НИИСХ ПФИЦ УрО РАН. Почва под опытом дерново-подзолистая тяжелосуглинистая (Eutric Albic Retisols (Abruptic, Loamic, Cutanic)).

Севооборот восьмипольный с чередованием культур: чистый пар, озимая рожь, картофель, пшеница, клевер 1 г.п., клевер 2 г.п., ячмень, овес.

На момент закладки опыта почва имела следующие усредненные агрохимические показатели: рН_{KCl} 5,6; гидролитическая кислотность – 2,0, обменная – 0,025, сумма поглощенных оснований – 21,0 мг–экв/100 г почвы, содержание гумуса по Тюрину – 2,12%, подвижных форм фосфора в пахотном слое 175, обменного калия 203 мг/кг почвы (по Кирсанову). Известкование почвы проводили перед закладкой опыта по 1,0 г.к. Опыт заложен в 2 полевых закладках в 2-кратной повторности, размещение вариантов рендомизированное. Общая площадь делянки 120 м², учетная – 76,4 м².

Пахотные почвы сравнивали с целинной почвой под смешанным лесом и злаково-разнотравным лугом (выделены стационарные участки, примыкающие непосредственно к опытному полю).

Лес смешанный хвойно-лиственный с богатым травяным покровом. В древостое широко представлены береза, осина, реже клен, из хвойных – ель, пихта, сосна. Хорошо развит второй ярус и подлесок из рябины, липы, ольхи, черемухи и др. В напочвенном покрове преобладают кисличные, кислично-папоротниковые и разнотравно-злаково-папоротниковые растительные сообщества. Толщина лесной подстилки под пологом смешанного леса составляет около 3 см.

Видовой состав травостоя естественного злаково-разнотравного луга: 62,0 – злаковые, 13,5 – бобовые, 24,5% – разнотравье. Травостой не отчуждается.

Органическое вещество почвы выражали через углерод (C_{орг}). Содержание C_{орг} в почве оценивали методом бихроматного окисления с титриметрическим окончанием.

Элементный анализ гуминовых кислот выполняли в Институте технической химии ПФИЦ УрО РАН на приборе Vario EL cube CHNS Mode (Elementar, Германия). Количество кислорода вычисляли по разности.

ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (фирмы «Bruker», Германия) в диапазоне

4000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹. Для записи анализируемых образцов использовали метод приготовления таблетки с бромидом калия (KBr), т.к. KBr не имеет полосы поглощения в диапазоне 4000–250 см⁻¹, что позволяет получать спектр исследуемого вещества без искажений. Образцы тщательно измельчали в агатовой ступке, затем смешивали с порошком KBr в пропорции 1:100. Приготовленную смесь прессовали под давлением в специальной пресс-форме при комнатной температуре и получали таблетку. Обработку спектров проводили с помощью пакета прикладных программ OPUS.

Результаты исследований

Сравнительные данные, полученные в условиях агроценозов и ненарушенных земель, дают возможность оценить характер изменений, вызываемых антропогенными воздействиями. Наиболее высокое содержание органического углерода (2,69%) отмечено в дерново-подзолистой почве под смешанным лесом (слой 3–20 см). Почва смешанного хвойно-лиственного леса также характеризовалась повышенной кислотностью (рН_{KCl} 3,8), высокой гидролитической кислотностью (7 мг-экв./100 г). Содержание С_{орг} в почве злаково-разнотравного луга в слое 0–20 см составляло 1,25%, что характерно для дерново-подзолистых почв Предуралья.

Анализ экспериментальных данных по содержанию С_{орг} под культурами севооборота в длительном стационарном опыте позволил выявить динамику этого показателя

в зависимости от дозы полного минерального удобрения. Тренды динамики С_{орг} показывают, что в пятой ротации севооборота уровни его содержания установились различными в зависимости от вариантов опыта и гидротермических условий вегетационного периода (табл. 1). Интенсивное падение органического углерода зафиксировано на контроле, убыль по годам варьировалась в интервале 11–19% от исходного. Внесение NPK в дозе 30 кг д.в./га под зерновые культуры не оказало значимого влияния на содержание органического углерода в почве, т.к. внесенные удобрения расходовались, прежде всего, на компенсацию выноса элементов питания культурами севооборота.

При внесении минеральных удобрений в дозе 60 д.в./га устанавливалось динамическое равновесие. За счет повышения урожайности полевых культур и, как следствие, увеличения органического вещества пожнивно-корневых остатков, поступающих в почву, содержание С_{орг} стабилизировалось на уровне, близком к исходному, и составило 1,14–1,19%. Существенного изменения гумусированности почвы в пятой ротации севооборота не наблюдали, по-видимому, в почве изучаемых вариантов после длительного применения возрастающих доз NPK установились стационарные уровни, разные по величине: минимальный – в почве контрольного варианта, максимальный – в варианте NPK 150 кг д.в./га. Сохранение исходного содержания С_{орг} в почве (1,19–1,28%, НСР₀₅ – 0,16) наблюдали на

Таблица 1.

Влияние различных доз минеральных удобрений на динамику органического углерода дерново-подзолистой почвы длительного опыта (V ротация),%

Варианты	Озимая рожь	Картофель	Яровая пшеница	Клевер 1 г.п.	Клевер 2 г.п.	Ячмень	Овес
Без удобрений	1,03	1,08	1,00	1,09	1,00	1,04	1,04
N ₃₀ P ₃₀ K ₃₀	1,10	1,07	0,96	1,10	1,05	1,06	1,06
N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	1,15	1,13	1,08	1,13	1,17	1,14	1,19
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	1,18	1,19	1,10	1,18	1,20	1,18	1,25
N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	1,27	1,26	1,18	1,25	1,25	1,18	1,24
N ₁₅₀ P ₁₅₀ K ₁₅₀	1,28	1,38	1,19	1,23	1,28	1,19	1,25
НСР ₀₅	0,16	0,14	0,15	0,15	0,16	0,15	0,19

вариантах с внесением минеральных удобрений под зерновые культуры севооборота в дозах – NPK по 60 – 150 кг д.в./га. Очевидно, небольшие тренды содержания $C_{орг}$ по годам обусловлены различным количеством пожнивно-корневых остатков, поступающих в почву, а также, возможно, наличием аналитической ошибки, пространственной вариабельностью и собственно сезонной составляющей.

Возрастающие дозы NPK не оказали существенного влияния на изменение органо-профиля исследуемой почвы (табл. 2). Распределение углерода по слоям почвы убывающее. Математически не доказано изменение содержания углерода по вариантам опыта на глубине ниже 20 см. Следует отметить тенденцию к увеличению $C_{орг}$ в слое 20–40 см при длительном внесении NPK по 60 кг д.в./га. и более. Основные запасы органического углерода сосредоточены в слое 0–40 см и составляют 53–65% от запасов в метровом слое. В целинной почве наблюдается резкое (в 5,5 раза под лесом и 2,4 раза под лугом) уменьшение органического углерода в горизонте 20–40 см, в нижележащих горизонтах содержание этого элемента практически не меняется.

В соответствии с современными представлениями, органическое вещество состоит из двух основных пулов: активного (трансформируемого) и устойчивого (инертного), роль которых в почвенном

плодородии неодинакова [5–9]. Трансформируемая часть ОВ служит наиболее доступным источником питания растений, определяет биологическую активность и другие агрохимические свойства почв, заметно изменяется под влиянием различных агротехнических приемов. Трансформируемая часть ОВ участвует в круговороте углерода и других элементов, формирует основные функции органического вещества и определяет эффективное плодородие почвы. В состав трансформируемого органического вещества входят подвижные формы углерода, извлекаемые из почвы растворителями различной жесткости (вода, растворы солей и щелочей и др.), содержание которых в почве влияет на урожай возделываемой культуры. Содержание подвижного (лабильного) органического вещества (ЛОВ) в почве зависит от различных природных и антропогенных факторов. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, свидетельствующий о тесной положительной связи подвижного (лабильного) углерода с плодородием почв [5, 10–13]. Очевидно, что для каждого региона и для каждого типа почвы концентрация лабильного органического вещества будет неодинаковой.

Инертный углерод является своеобразным «органическим скелетом» почвы. По определению М. Кёршенса, эта часть углерода термодинамически и биологически наиболее устойчива и отражает гене-

Таблица 2.

Изменение содержания $C_{орг}$ по профилю почвы при длительном применении различных доз минерального удобрения (V ротация)

Варианты	Содержание $C_{орг}$, %					Запасы $C_{орг}$, т/га		
	0–20	20–40	40–60	60–80	80–100	0–20	0–40	0–100
Без удобрений	1,04	0,76	0,42	0,28	0,19	29	50	77
(NPK) ₃₀	1,06	0,57	0,55	0,44	0,32	29	45	85
(NPK) ₆₀	1,19	0,80	0,39	0,32	0,26	32	53	82
(NPK) ₉₀	1,25	0,86	0,57	0,45	0,39	34	58	101
(NPK) ₁₂₀	1,24	0,71	0,52	0,34	0,29	35	54	89
(NPK) ₁₅₀	1,25	0,80	0,44	0,33	0,32	36	57	91
Смешанный лес	2,69	0,49	0,44	0,49	0,44	41	52	82
Злаково-разнотравный луг	1,25	0,53	0,32	0,26	0,29	31	44	74
НСР ₀₅	0,19	0,23	0,18	0,20	0,25	5	6	20

тические особенности почв. При длительном экстенсивном использовании почвы активная часть ОВ может пополняться за счет инертной, что вызывает деградацию почв. Пул т.н. инертного гумуса учеными почвенного института им. В.В. Докучаева и почвоведомы Германии отождествляется с величиной минимального содержания гумуса в почве.

Внесение в почву возрастающих доз полного минерального удобрения привело к увеличению подвижного углерода в пахотном (0–20 см) слое с 0,21–0,28 на контрольном варианте до 0,28–0,43% к массе почвы на варианте N₁₅₀P₁₅₀K₁₅₀ (табл. 3).

Доля подвижного органического вещества к общему углероду почвы составляет 21–24%, что характерно для дерново-подзолистых почв [14]. Установлена тесная корреляционная связь между содержанием C_{0,1нNaOH} и наличием общего углерода в почве, r=0,96. На накопление подвижного органического углерода в исследуемой почве оказала влияние величина актуальной кислотности, между рН_{KCl} и концентрацией углерода в щелочной вытяжке установлена обратная зависимость, r = – 0,87.

Для дерново-подзолистых почв широкое использование в агрохимических исследованиях в настоящее время получил метод определения лабильного гумуса в 0,1 М нейтральной пирофосфатной вытяжке, предложенный учеными Почвенного института им. В.В. Докучаева. Дан-

ным экстрагентом извлекается органическое вещество, являющееся, по мнению авторов, наиболее «молодым», непрочно связанным с минеральной частью почвы. Отмечается, что в данную вытяжку могут переходить и довольно «зрелые» фракции ОВ [15].

В условиях нашего опыта в нейтральный 0,1 М раствор пирофосфата натрия перешло несколько меньшее количество органического углерода, чем в щелочной. Содержание углерода в данной вытяжке варьировало от 0,13–0,20% до 0,20–0,37% к массе почвы. Доля лабильного органического вещества в составе общего углерода составляет 14,6–16,8%.

Экстрагирование лабильного органического углерода горячим водным раствором позволяет выявить отчетливые различия в содержании их в почве при внесении различных доз минеральных удобрений. При этом в первую очередь происходит извлечение наиболее его подвижной части, а менее подвижная часть, прочно удерживаемая на поверхности почвенных частиц, не переходит в раствор [16]. Максимальное содержание углерода водной вытяжки было определено в почве севооборотного поля после уборки клевера 1 года пользования 168–105 мг/кг.

Методом корреляционно-регрессионного анализа выявлена связь урожайности картофеля с содержанием подвижного углерода в почве, r = 0,72–0,96. Корре-

Таблица 3.

Динамика содержания подвижных компонентов в составе органического вещества, % к массе почвы

Варианты	C _{эв} , мг/кг				C _{0,1н NaOH} , %				C _{0,1М Na₄P₂O₇} , %			
	2012	2013	2014	2018	2012	2013	2014	2018	2012	2013	2014	2018
Без удобрений	106	98	168	114	0,20	0,21	0,28	0,21	0,13	0,15	0,20	0,20
N ₃₀ P ₃₀ K ₃₀	86	108	200	123	0,25	0,16	0,26	0,16	0,15	0,14	0,28	0,18
N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	106	158	243	117	0,37	0,23	0,26	0,23	0,15	0,18	0,32	0,19
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	160	204	274	123	0,41	0,24	0,31	0,25	0,19	0,18	0,35	0,19
N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	119	130	293	97	0,42	0,26	0,34	0,22	0,20	0,19	0,41	0,18
N ₁₅₀ P ₁₅₀ K ₁₅₀	186	120	305	105	0,43	0,28	0,37	0,27	0,23	0,20	0,37	0,21
Смешанный лес	816	620	–	293	0,66	0,62	–	0,53	0,61	0,57	–	0,34
Злаково-разнотравный луг	336	275	–	152	0,20	0,19	–	0,18	0,19	0,20	–	0,18
НСР ₀₅	15	20	20	24	0,04	0,04	0,03	0,07	0,03	0,04	0,04	0,06

ляционная зависимость между содержанием $C_{эгв}$, $C_{0,1н NaOH}$, $C_{0,1M Na_4P_2O_7}$ и урожайностью пшеницы, $r = 0,75, 0,60$ и $0,71$ соответственно. Между урожайностью клевера 1 года пользования с содержанием углерода в водной, щелочной и пирофосфатной вытяжках установлена корреляционная зависимость средней силы, $r = 0,41; 0,30; 0,63$ соответственно. Внесение полного минерального удобрения в возрастающих дозах способствовало накоплению подвижных компонентов в составе органического вещества. Выявлена слабая корреляционная зависимость урожайности овса от содержания в почве углерода водной вытяжки, $r=0,45$; средней силы с углеродом щелочной и пирофосфатной вытяжки, $r = 0,60; 0,64$ соответственно.

Почва под смешанным лесом характеризовалась наибольшим содержанием углерода в водной (293–816 мг/кг), щелочной (0,53–0,66 %) и пирофосфатной (0,43–0,61%) вытяжках. Это связано, прежде всего, с большим количеством поступающего в почву органического материала в виде опада хвойных и лиственных деревьев и растительности напочвенного покрова. Дерново-подзолистая почва злаково-разнотравного луга по содержанию подвижного и лабильного органического вещества близка к пахотной почве. Содержание углерода в водной вытяжке выше, чем в различных вариантах пахотной почвы из-за большого количества ежегодно отмирающей надземной массы и отсутствия механической обработки почвы.

С помощью комплекса инструментальных методов анализа (элементный, ИК-спектроскопия) изучены состав и химическая структура гуминовых кислот, выделенных препаративно из дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы длительного опыта.

Ранее считалось, что органическое вещество почвы состоит из стабильных и уникальных в химическом отношении соединений. Однако имеющиеся в литературе данные не подтверждают образование стойких «гуминовых веществ» большого размера в почвах. Органическое вещество

почвы подвергается непрерывному разрушению, создавая континуум более или менее разложившихся материалов разного размера, состава и структуры [17, 18].

Гуминовые кислоты (ГК) являются агрономически ценной фракцией органического вещества, так как проявляют высокую функциональную активность, определяют специфику водных, физических, химических и тепловых свойств почвы. Их состав и структура зависят от условий почвообразования и изменяются при антропогенном воздействии на почву [19, 20].

Использование современных методов спектроскопического анализа, в частности методов ядерного магнитного резонанса, позволило более детально охарактеризовать химический состав гуминовых веществ в почвах. Ученые пришли к выводу, что гуминовые вещества, и гуминовые кислоты в частности, не являются гетерополимерами, а представляют собой «супрамолекулярные ассоциации самособирающихся гетерогенных и относительно небольших молекул, образующихся в результате деградации и разложения мертвого биологического материала». Формирование супрамолекулярных агрегатов обеспечивается невалентными взаимодействиями (ароматические π - π и гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и водородные связи) [21–26].

Основным критерием определения гуминовых веществ, по мнению Международного общества по гуминовым веществам (IHSS) и Американского общества почвоведов, на сегодняшний день по-прежнему является растворимость в щелочах [27]. Разная растворимость гуминовых веществ в кислотно-щелочных средах положена в основу их деления на гуминовые кислоты, фульвокислоты и неэкстрагируемый остаток (гумин).

Элементный состав является одной из важнейших характеристик гумусовых кислот как особого класса органических соединений и используется в связи с генетическими почвенными исследованиями. Посредством определения элементного

состава дается оценка особенностей органического вещества типов – подтипов, разновидностей почв (включая культурные варианты). Исходным и априорным основанием для такого рода оценок служит соответствие состава гумусовых кислот условиям почвообразования [19].

Сведения об элементном составе гуминовых кислот используются для определения степени их бензоидности, характеризуют направление процесса гумитрификации и позволяют получить информацию об общих принципах построения макромолекул и некоторых особенностях их свойств [19, 28–30]. Средний элементный состав гуминовых кислот различных типов почв оказывается довольно близким. Содержание углерода варьируется в интервале 36,2–42,5, водорода 32,0–43,5, кислорода 16,7–22,3, азота 1,7–3,2 ат. % [19].

Выражение результатов элементного анализа в атомных процентах позволяет выявить роль отдельных элементов в построении гуминовых кислот и дает информацию о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами в ходе почвообразования. Соотношения Н:С, О:С и С:N характеризуют направление процессов трансформации гуминовых кислот при антропогенном воздействии на почву. Соотношение Н:С определяет степень обогащенности структуры ГК ароматическими

фрагментами, О:С – степень окисленности, С:N – отражает роль азотсодержащих компонентов в построении структуры гуминовых кислот [19, 28, 29].

Исследуемые гуминовые кислоты по содержанию конституционных элементов (С, Н, N, О) соответствуют средним показателям [19] для класса гуминовых кислот дерново-подзолистых почв (табл. 4).

Данные элементного анализа ГК целинной дерново-подзолистой почвы под лесом и лугом свидетельствуют о том, что в условиях промывного режима, пониженного содержания обменных оснований из обогащенных целлюлозо-лигнинным комплексом растительных остатков с низким содержанием азота формируются гуминовые кислоты с пониженным содержанием углерода и азота в составе супрамолекулярных агрегатов. Низкая микробиологическая активность приводит к уменьшению скорости минерализации органического материала – растительных остатков, что приводит к возрастанию доли алифатических группировок, отношение Н:С составляет 1,43–1,56.

В пахотной почве исследуемые ГК имели свои особенности и их состав зависел от применяемых доз удобрений. Отмечено увеличение содержания углерода в супрамолекулярных агрегатах ГК с увеличением дозы минерального удобрения от

Таблица 4.

Элементный состав, атомные отношения и степень окисленности (W) гуминовых кислот пахотной и целинной дерново-подзолистой почвы

Вариант	Содержание, %					Атомные отношения			W
	C	H	O	N	S	H:C	O:C	C:N	
Без удобрений	<u>50,6</u> 32,7	<u>5,9</u> 46,1	<u>38,3</u> 18,6	<u>4,4</u> 2,5	<u>0,7</u> 0,2	1,41	0,57	13,3	-0,27
N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	<u>51,3</u> 33,0	<u>6,0</u> 46,3	<u>37,4</u> 18,1	<u>4,5</u> 2,5	<u>0,9</u> 0,2	1,40	0,55	13,4	-0,31
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	<u>51,4</u> 33,3	<u>5,9</u> 45,7	<u>37,3</u> 18,1	<u>4,7</u> 2,6	<u>0,7</u> 0,2	1,37	0,54	12,8	-0,28
N ₁₅₀ P ₁₅₀ K ₁₅₀	<u>51,8</u> 34,6	<u>5,4</u> 43,3	<u>38,1</u> 19,1	<u>4,0</u> 2,3	<u>0,7</u> 0,2	1,25	0,55	15,0	-0,15
Лес смешанный	<u>47,9</u> 30,5	<u>6,2</u> 47,5	<u>41,3</u> 19,7	<u>3,8</u> 2,1	<u>0,8</u> 0,2	1,56	0,65	14,8	-0,26
Злаково-разнотравный луг	<u>49,1</u> 32,1	<u>5,8</u> 45,7	<u>40,0</u> 19,6	<u>4,2</u> 2,4	<u>0,8</u> 0,2	1,43	0,61	13,6	-0,20

Примечание: над чертой – массовая доля, под чертой – атомная доля (все расчеты приведены на обеззоленные препараты).

32,7 на контроле до 34,6 ат. % при максимальной дозе НРК; изменения в содержании водорода и азота имели обратную тенденцию. Процесс трансформации органического вещества при внесении минеральных удобрений сопровождался окислением ГК, содержание в них кислорода увеличивалось от 18,6 в варианте без удобрений до 19,1 ат. % при $N_{150}P_{150}K_{150}$.

Во всех вариантах отношение Н:С было больше единицы, что свидетельствует о преобладании алифатических фрагментов в структуре ГК. Отмечена тенденция уменьшения отношения Н:С в составе гуминовых кислот с увеличением дозы НРК. Гуминовые кислоты почвы в варианте $N_{150}P_{150}K_{150}$ имели самое высокое содержание углерода среди исследуемых вариантов опыта и самое низкое – водорода. Полученное соотношение Н:С в ГК этого варианта указывает на более высокую долю ароматических фрагментов в их структуре по сравнению с другими вариантами длительного стационарного опыта (рис. 1).

Количество азота в составе ГК целинной почвы и почвы длительного стационарного опыта варьировалось от 2,1 до 2,6 ат. %. Самое низкое содержание азота наблюдали в ГК целинной почвы под смешанным лесом. В почве длительного

стационарного опыта гуминовые кислоты в варианте $N_{90}P_{90}K_{90}$ были более насыщены азотом, чем гуминовые кислоты других вариантов, и характеризовались самым узким отношением С:N=12,77. Процесс гумификации сопровождается повышением степени окисленности (W) гуминовых кислот. Гуминовые кислоты изучаемых дерново-подзолистых почв имели восстановленный характер (-0,15...-0,31). Степень окисленности гуминовых кислот целинной почвы и пахотной почвы контрольного варианта длительного опыта была на одном уровне. Отмечено увеличение степени окисленности при длительном внесении минеральных удобрений в дозе $N_{150}P_{150}K_{150}$.

Трансформация органического вещества в варианте без удобрений протекала в направлении образования гуминовых кислот с преобладанием в их составе алифатических структур, что свидетельствует о слабой степени гумификации растительных остатков.

Таким образом, в почвенно-климатических условиях Предуралья формируются гуминовые кислоты с преобладанием в их составе алифатических структур. Внесение в почву возрастающих доз минеральных удобрений увеличивает интенсив-

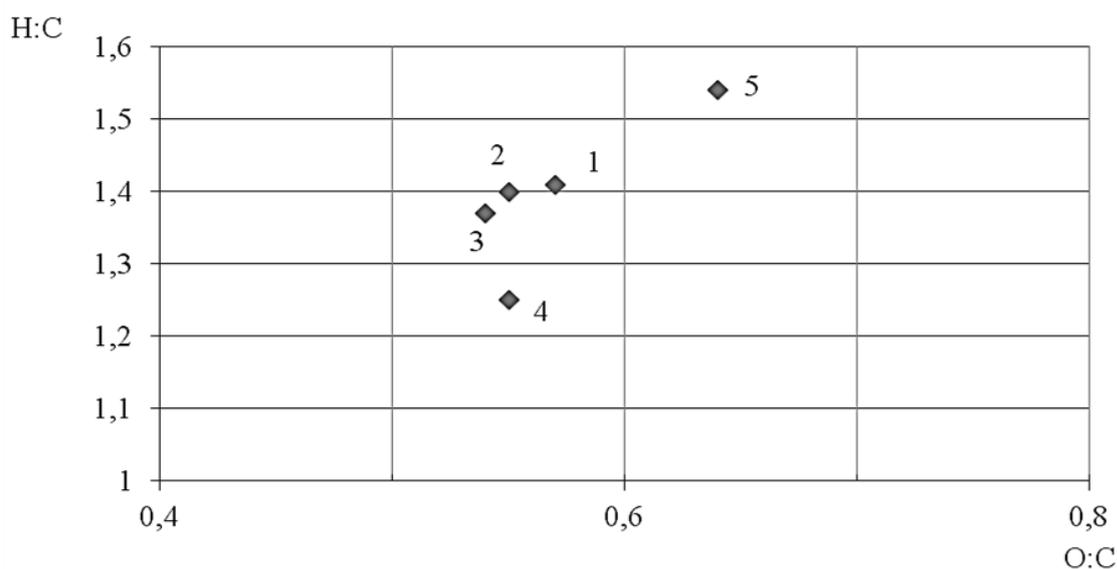


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений ГК дерново-подзолистой почвы длительного опыта и смешанного леса: 1 – без удобрений, 2 – $N_{60}P_{60}K_{60}$, 3 – $N_{90}P_{90}K_{90}$, 4 – $N_{150}P_{150}K_{150}$, 5 – лес смешанный

ность процессов минерализации гуминовых веществ и способствует накоплению в составе супрамолекулярных ассоциаций ГК ароматических структур с наиболее высоким содержанием углерода. В этом же ряду нарастает обогащенность гуминовых кислот кислородом, повышается относительная степень окисленности.

Инфракрасная спектроскопия является обязательным и важнейшим диагностическим методом исследования гумусовых веществ. Метод позволяет идентифицировать атомные группировки, дает информацию о типе связей и элементах структуры молекул гуминовых кислот. Совокупность и интенсивность полос поглощения позволяют судить о роли ароматических и алифатических фрагментов в структуре молекул. При сравнительном изучении спектров было выявлено, что гуминовые кислоты из разных типов почв имеют однотипные ИК-спектры, что позволяет говорить об общем мотиве их построения. Общность спектров привела к выводу о существовании особого класса соединений, образование которых обусловлено одинаковыми и направленными закономерностями. ИК-спектры используют как характерный диагностический признак гуминовых кислот [19, 29–37].

Наряду с общностью гуминовых кислот как особого класса соединений инфракрасные спектры позволяют выявить и некоторые особенности, связанные с условиями их образования [19]. Инфракрасные спектры гуминовых кислот почвы под смешанным лесом и злаково-разнотравным лугом типичны для дерново-подзолистых почв (рис. 2, 3). Они характеризуются большим набором полос поглощения. Полосы поглощения в области $2\ 800\text{--}3\ 000\ \text{см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями С–Н метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группировок. Более сильное поглощение в этой области наблюдается в спектре ГК почвы злаково-разнотравного луга, что указывает на более развитую алифатическую часть макромолекул, чем в ГК под смешанным лесом. Широкая полоса поглощения в области $3\ 300\text{--}3\ 500\ \text{см}^{-1}$ ответственна за водородные связи. Интенсивное поглощение в области $1\ 700\text{--}1\ 720\ \text{см}^{-1}$ обусловлено колебаниями групп $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот.

На присутствие ароматических колец в молекулах ГК указывает полоса поглощения при $1\ 605\text{--}1\ 670\ \text{см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями сопряженных двойных связей углеродных атомов. Очень слабая полоса (плечо) в области

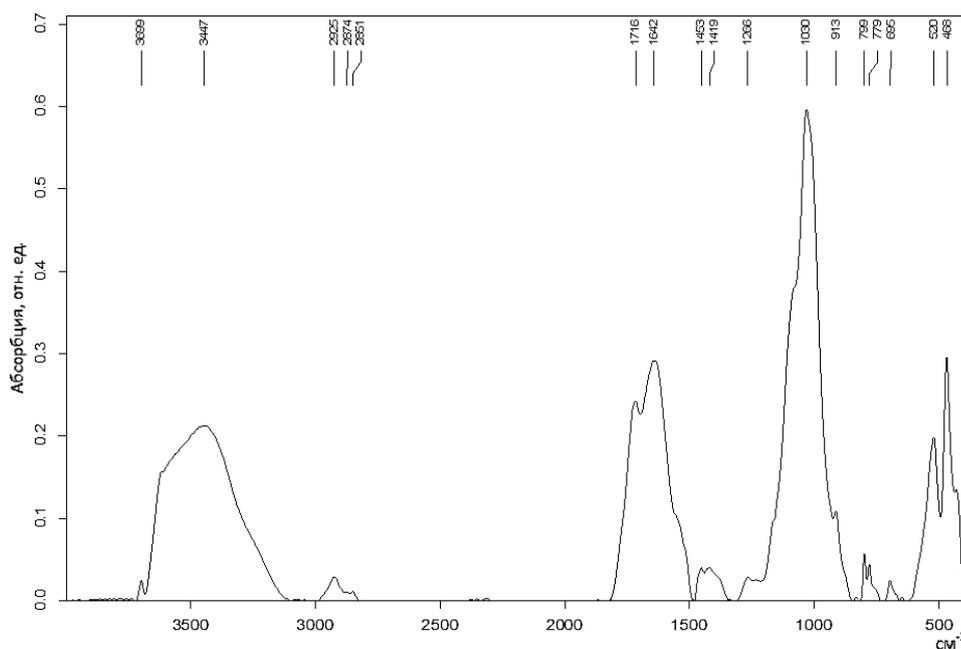


Рис. 2. Инфракрасный спектр гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы под смешанным лесом

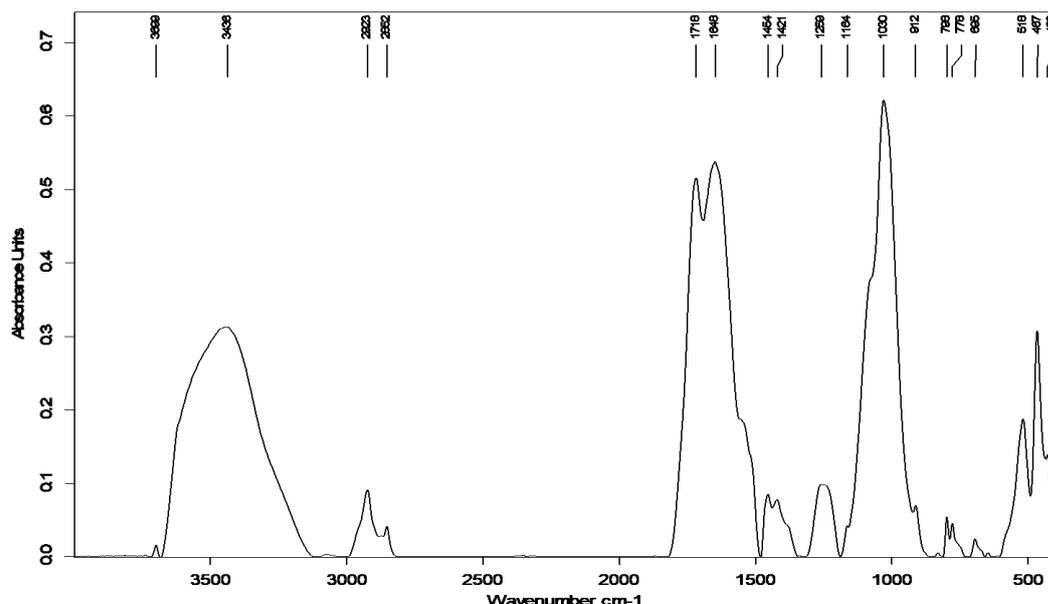


Рис. 3. Инфракрасный спектр гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы под разнотравно-злаковым лугом

1 510 cm^{-1} свидетельствует о наличии ароматических С=С связей в составе макромолекулы, однако интенсивность ее слабая. Поглощение в области 1 400–1 470 cm^{-1} может быть отнесено к деформационным колебаниям связи С–Н в группах CH_2 .

Полосы поглощения с максимумом при 1 200–1 280 cm^{-1} обусловлены колебаниями связи С–О простых эфиров и им подобных соединений. Возможно, поглощение в этой области вызвано ассимет-

ричными валентными колебаниями в группах С–О–С, что подтверждается характерными симметричными колебаниями этой группы в области 1 030 cm^{-1} .

ИК-Фурье спектры гуминовых кислот, выделенные из почвы длительного стационарного опыта, характеризовались аналогичным набором полос, как и ГК целинной почвы, но отличались интенсивностью валентных колебаний группировок и зависели от дозы вносимых удобрений (рис. 4).

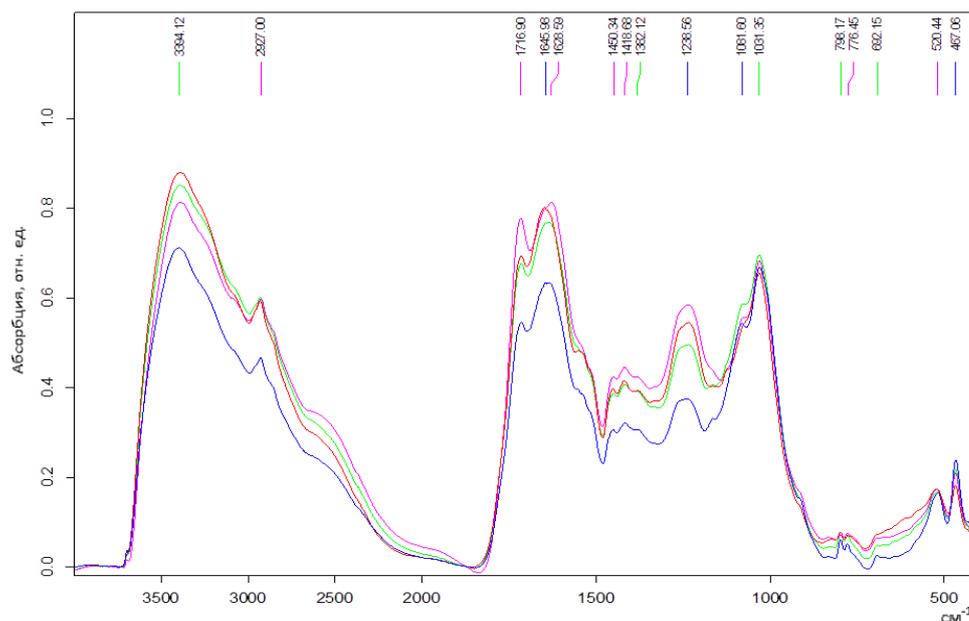


Рис. 4. ИК-спектры ГК дерново-подзолистой почвы длительного опыта: 1 – без удобрений (зеленый), 2 – $N_{60}P_{60}K_{60}$ (синий), 3 – $N_{90}P_{90}K_{90}$ (красный), 4 – $N_{150}P_{150}K_{150}$ (розовый)

Следует отметить более интенсивное поглощение $>C=O$ группы карбоновых кислот в области поглощения $1\ 700\text{--}1\ 720\text{ см}^{-1}$ на всех спектрах ГК пахотной почвы опыта. Максимальное поглощение отмечено для ГК варианта $N_{150}P_{150}K_{150}$. В спектрах почвы различных вариантов длительного стационарного опыта значительно интенсивнее проявились колебания группы $C=O$ ароматических колец в области $1\ 605\text{--}1\ 670\text{ см}^{-1}$, что указывает на более высокую степень гумификации органического вещества в пахотной почве, чем в целинной. Наличие интенсивных полос поглощения при $3\ 394$ и $2\ 927\text{ см}^{-1}$ обусловлено ассиметричными валентными колебаниями $C-H$ метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группировок. Наличие этих же групп подтверждается полосой поглощения в области $1\ 382\text{--}1\ 450\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при $1\ 400\text{--}1\ 470\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям связи $C-H$ в группах CH_2 . Полосы поглощения с максимумом при $1\ 200\text{--}1\ 280\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями связи $C-O$ простых эфиров и им подобных соединений. Возможно, это вызвано ассиметричными валентными колебаниями в группах $C-O-C$. Симметричным валентным колебаниям в той же группе соответствуют полосы $1\ 030\text{ см}^{-1}$. Судя по интенсивности полос поглощения, гуминовые кислоты варианта $N_{150}P_{150}K_{150}$ характеризуются большим количеством ароматических компонентов в составе супрамолекулярных ассоциаций в сравнении с ГК целинной почвы и почвы контрольного варианта опыта.

Таким образом, длительное применение минеральных удобрений в возрастающих дозах не привело к существен-

ному накоплению органического вещества в дерново-подзолистой почве. При внесении NPK по 60 кг д.в./га и более содержание $C_{орг}$ стабилизировалось на уровне, близком к исходному, и составило $1,14\text{--}1,19\%$. Основные запасы органического углерода сосредоточены в слое $0\text{--}40\text{ см}$ и составляют $44\text{--}58\text{ т/га}$. Чем выше доза минеральных удобрений (NPK), тем интенсивнее идут процессы трансформации свежего органического вещества, в составе гуминовых кислот увеличивается доля ароматических структур, это подтверждают данные элементного анализа (отношение $H:C$ в ГК варианта $N_{150}P_{150}K_{150}$, составило $1,25$) и ИК-спектроскопии (более интенсивные колебания группы $C=O$ ароматических колец в области $1\ 605\text{--}1\ 670\text{ см}^{-1}$).

Для накопления органического углерода в пахотной дерново-подзолистой почве, что является основой регенеративного земледелия, необходима смена условий землепользования: минимальная обработка почвы (наиболее подходящая для условий региона); органо-минеральная или чисто органическая система удобрения; увеличение количества и улучшение качества биомассы, поступающей в почву за счет введения в севооборот бобовых культур (два-три поля бобовых трав); возделывание сельскохозяйственных культур и сортов, активно секвестрирующих углерод атмосферы; замена чистых паров на сидеральные; применение биопрепаратов, стимулирующих рост и развитие растений, и внедрение других элементов агробιοтехнологий.

Библиографический список

1. Сычев В.Г., Налухин А.Н., Шевцова Л.К., Рухович О.В., Беличенко М.В. Влияние систем удобрения на содержание почвенного органического углерода и урожайность сельскохозяйственных культур: результаты длительных полевых опытов географической сети России// Почвоведение. – 2020. – № 12. – С. 1521–1536.
2. Почвы в биосфере и жизни человека / под ред. Г.В. Добровольского, Г.С. Куста, В.Г. Санаева. – М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2012. – 584 с.
3. Howarth W. Carbon cycling and formation of organic matter// Soil microbiology, ecology, and biochemistry / eds. E.A. Paul. Amsterdam: Academic Press, 2007. P. 303–340.
4. Розанов Б.Г. Морфология почв. – М.: Акад. Проект. 2004. – 432 с.

5. Семенов В.М., Козут Б.М., Лукин С.М. [и др.] Оценка обеспеченности почв активным органическим веществом по результатам длительных полевых опытов// *Агрохимия*. – 2013. – № 3. – С. 19–31.
6. Оценка почв по содержанию и качеству гумуса для производственных моделей почвенного плодородия / Сост.: Дьякова К.В. и др. – М.: Агропромиздат, 1990. – 28 с.
7. Травникова Л.С., Титова Н.А., Шаймухаметов М.Ш. Роль продуктов взаимодействия органической и минеральной составляющих в генезисе и плодородии почв // *Почвоведение* – 1992. – № 10. – С. 81–96.
8. Мамонтов В.Г., Родионова Л.П. [и др.] Лабильное органическое вещество почвы: Номенклатурная схема, методы изучения и агроэкологические функции // *Изв. ТСХА*. – 2000. – Вып. 4. – С. 93–108.
9. Козут Б.М. Оценка содержания гумуса в пахотных почвах России // *Почвоведение*. – 2012. – № 9. – С. 944–952.
10. Сдобников С.С., Бойков В.А. Мобильные формы гумуса и плодородие осушаемой почвы // *Земледелие*. – 1993. – № 2. – С. 7–8.
11. Горбылева А.И., Воробьев В.Б. О взаимосвязи урожайности и величины послеуборочных остатков зерновых культур с содержанием гумуса и лабильных гумусовых веществ // *Органическое вещество почв и методы фракционного исследования*. – Л.: 1990. – С. 94–96.
12. Жуков А.И. Оптимальное содержание лабильного гумуса // *Земледелие*. – № 12. – 1990. – С. 38–40.
13. Шпедт А.А., Майборода Н.М., Пурлаус В.К. [и др.] Зависимость урожая яровой пшеницы от содержания в почве гумусовых веществ и азота // *Почвоведение*. – № 8. – 2001. – С. 976–980.
14. Завьялова Н.Е. Методические подходы к изучению гумусного состояния пахотных почв // *Плодородие*. – 2006. – № 1. – С. 11–15.
15. Мамонтов В.Г., Афанасьев Р.А., Родионова Л.П., Быканова О.М. К вопросу о лабильном органическом веществе почв // *Плодородие*. – 2008. – №2. – С. 20–22.
16. Шульц Э., Кершенс М. Характеристика разлагаемой части органического вещества почв и ее трансформация при помощи экстракции горячей водой // *Почвоведение*. – 1998. – № 7. – С. 890–894.
17. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. – 2015. – Vol. 528. – P. 60–68.
18. Mohinuzzaman M., Yuan J., Yang X. [et al.] Insights into solubility of soil humic substances and their fluorescence characterisation in three characteristic soils // *Science Total Environment*. – 2020. – Vol. 720. – № 137395. – P. 1–14. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137395.
19. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
20. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. Structure of humic acids in zonal soils from 13C-NMR data // *Eurasian Soil Science*. – 2011. – Vol. 44. – P. 976–983. doi:10.1134/S1064229311090043.
21. Иванов А.Л. Козут Б.М., Семенов В.М. [и др.] // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. – 2017. – Вып. 90. – С. 3–38. doi:10.19047/0136-1694-2017-90-3-38.
22. Baveye P.C., Wander M. The (bio) chemistry of soil humus and humic substances: why is the «new view» still considered novel after more than 80 years? // *Frontiers in Environmental Science*. – 2019. – Vol. 7. – № 27. – P. 1–6. doi:10.3389/fenvs.2019.00027.
23. Kholodov V.A., Farkhodov Yu.R., Yaroslavseva N.V. [et al.] Thermolabile and thermostable organic matter of chernozems under different land uses // *Eurasian Soil Science*. – 2020. – Vol. 53. – P. 1066–1078. doi 10.1134/S1064229320080086.
24. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M. [et al.] Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters // *J. Environ. Qual.* – 2019. – Vol. 48(2). – P. 217–232. doi: 10.2134 / jeq2019.02.0041.
25. Piccolo A. The supramolecular structure of humus substances: A novel understanding of humus chemistry and implications soil science, *Advances in agronomy*. – 2002. – Vol. 75. – P. 57–134. doi:10.1016/s0065-2113(02)75003-7.
26. Semenov V.M., Tulina A.S., Semenova N.A., Ivannikova L.A. Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: a review // *Eurasian Soil Science*. – 2013. – Vol. 46. – № 4. – P. 355–368. doi:10.1134/S106422931304011X.
27. Kleber M., Lehmann J. Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems // *J. Environ. Qual.* – 2019. – Vol. 48. – P. 207–216. doi:10.2134/jeq2019.01.0036.
28. Черников В.А. Изменение гумусовых соединений почвы в длительном стационарном опыте ТСХА // *Плодородие*. – 2002. – № 4 (7). – С. 34–36.

29. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Элементный состав гуминовых кислот почв урбанизированных территорий (На примере Ростова-на-Дону) // Почвоведение. – 2013. – № 11. – С. 1316–1324.
30. Мотузова Г.В., Дерхам Х.М., Степанов А.А. Сравнительная характеристика гуминовых кислот пахотных почв таежной, степной и полупустынной зон // Почвоведение. – 2012. – № 11. – С. 1171–1180.
31. Черников В.А. Комплексная оценка гумусового состояния почв // Изв. ТСХА. – 1987. – Вып. 6. – С. 83–94.
32. Шевцова Л.К., Рябченко С.И. Содержание метоксильных групп в гуминовых кислотах при длительном применении удобрений // Агрохимия. – 1985. – № 8. – С. 76–80.
33. Панкратов К.Г., Щелоков В.И., Сазонов Ю.Г. Обзор современных методов исследования гуминовых кислот // Плодородие. – 2005. – № 4. – С. 19–24.
34. Старых С.Э., Куприянов А.Н., Белопухов С.Л., Мазиров М.А. Изучение влияния длительного применения удобрений на органическое вещество дерново-подзолистой почвы методом ИК-спектроскопии // Агрохимический вестник. – 2019. – № 2. – С. 17–22.
35. Шевцова Л.К., Черников В.В., Вычев В.Г. [и др.] Влияние длительного применения на состав, свойства и структурные характеристики гумусовых кислот основных типов почв. Сообщение 1. // Агрохимия. – 2019. – № 10. – С. 3–15.
36. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С. [и др.] Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // Химия твердого топлива. – 2019. – № 3. – С. 19–25.
37. Мамонтов В.Г., Афанасьев Р.А., Соколовская Е.Л. Лабильные гумусовые вещества, особая группа органических соединений чернозема обыкновенного // Плодородие. – 2018. – № 5 (104). – С. 15–19.

ORGANIC MATTER OF VIRGIN AND ARABLE SODDY-PODZOLIC SOIL IN THE URALS

Zavyalova N.E., Vasbieva M.T., Shishkov D.G.

Perm Scientific Research Institute of Agriculture

For citation:

Zavyalova N.E., Vasbieva M.T., Shishkov D.G. Organic matter of virgin and arable soddy-podzolic soil in the Urals // Perm Federal Research Center Journal. – 2023. – № 2. – P. 27–40. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.2.3>

In a long-term stationary experiment in 1978, the content and qualitative composition of organic matter (C_{org}) in arable soddy-podzolic soil were studied with the application of various rates NPK, and also compared with virgin soil under mixed forest and grass-forb meadow. It was established that when mineral fertilizers were applied at a dose of 60 kg a.i./ha or more, dynamic balance is ensured in the soil. At the same time, the C_{org} content stabilized at a level close to the initial level and varied from 1,14 to 1,19%. The share of mobile organic matter in the total carbon of the studied soil was 21–24%, which is typical for soddy-podzolic soils. The distribution of carbon over soil layers is decreasing. The main reserves of organic carbon are concentrated in the 0–40 cm layer and account for 53–65% from stocks in the meter layer (77–101 t/ha). In virgin soil, C_{org} stockpile in the layer of 0–20 cm are 31–41 t/ha, in the meter layer – 71–82 t/ha. The studied humic acids (HA) in terms of the content of constitutional elements (C, H, N, O, S) correspond to the average values for the class of humic acids in soddy-podzolic soils. With an increase in the rates of mineral fertilizers (NPK), the processes of mineralization of fresh organic matter is more intense, and the proportion of aromatic structures also increases in humic acids composition. According to elemental analysis, the H:C ratio in humic acids of the N150P150K150 variant, was 1,25, and in virgin soil it was 1,43–1,56. According to IR spectroscopy data, vibrations of the C=O group of aromatic rings were revealed in the region of 1 605–1 670 cm^{-1} at the maximum dose of NPK.

Keywords: soddy-podzolic soil, organic matter, fertilizer doses, elemental composition, humic acids, infrared spectroscopy.

Сведения об авторах

Завьялова Нина Егоровна, доктор биологических наук, главный научный сотрудник лаборатории агротехнологий, Пермский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («Пермский НИИСХ»), 614532, Пермский край, Пермский район, с. Лобаново, ул. Культуры, 12; e-mail: nezavyalova@gmail.com

Васбиева Марина Тагирьяновна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории агротехнологий, «Пермский НИИСХ»; e-mail: vasbieva@mail.ru

Шшиков Данил Глебович, младший научный сотрудник лаборатории прецизионных технологий в сельском хозяйстве, «Пермский НИИСХ»; e-mail: danil.shishkov@gmail.com

Материал поступил в редакцию 16.02.2023 г.