

Попирный М.А.

*младший научный сотрудник,
Национальный научный центр*

«Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского»

ИЗМЕНЕНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ГУМИНОВОЙ СУПРАСТРУКТУРЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО

Изучение физико-химических процессов перестройки гумусовой супраструктуры имеет не только фундаментальное научное значение, но и определенный практический интерес, связанный с разработкой технологий контроля экологического состояния и управления плодородием почвы Украины в зависимости от уровня антропогенного воздействия на экосистему. Плодородие чернозема определяется высоким содержанием фракции гуминовых кислот (ГК), которые обуславливают агрофизические качества почвы и высокое содержание органического углерода [1-3]. Известно, что в результате интенсивной обработки черноземов происходит увеличение процессов распада органического вещества почвы, что приводит к потере органического углерода и его высвобождению в атмосферу, тем самым повышая его уровень в атмосфере и снижая эффективное плодородие почвы [1]. В земледелии одним из способов возвращения утраченного органического углерода, глобальной стабилизации CO₂ и плодородия почвы, является система нулевой обработки (No till) [1]. Поэтому изучение структурно-функциональных процессов формирования и организации гуминовых кислот (ГК) является важным и актуальным биофизико-химическим заданием.

Исходя из концепции о супрамолекулярной организации ГК в почве, в которой гумусовые вещества рассматриваются как самоорганизующихся в водной среде гетерогенные меньшего по размеру молекулы, образованных в результате биотрансформации органических остатков, посредством слабых гидрофобных сил (Ван дер Ваальсовы, π - π , и CН- π) и водородных связей (Н-связей) вместе с гидратированной водой формируют большего размера гуминовые супрамолекулярные ансамбли (надмолекулярные комплексы) [2]. Конформация супраструктуры ГК стабилизируется преимущественно гидрофобными силами, что обуславливает их устойчивость и сохранность в почве [2]. Гидрофильные и гидрофобные домены гумусовых молекул прилегают и/или содержат друг друга вместе с гидратированной водой, формируют большие по размеру молекулярные ассоциаты ГК, что определяют их амфифильные свойства, активность и полифункциональность [2; 3]. В гуминовой супрамолекулярной организации, межмолекулярные взаимодействия определяют конформационную стабильность, а сложность распределения слабых мультисперсионных сил регулируют экологическую реакционную способность всех фракций гумусовых веществ [2; 4].

Исследование проводили на стационарном опыте кафедры земледелия Харьковского национального аграрного университета имени В. В. Докучаева. Схема полевого опыта заложенный в 2006 году: 1) 40 летняя залежь; 2) вспашка на глубину 20–22 см, 3) нулевая обработка (No till), прямой посев в необработанную почву. Физико-химический анализ выделенных по методу Д.С. Орлова твердофазных образцов ГК в солевой форме проводили в лаборатории электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радиофизического факультета ХНУ имени В.Н. Каразина. В работе [5] установлено, что в процессе вспахивания чернозема типичного на данном опытном участке происходит усиление процессов распада органического вещества, что вызвало снижение общего углерода, но увеличение лабильных, доступных фракций ГК.

Анализ методом ЭПР образцов ГК, установил, что форма сигнала не зависит от способа обработки и отличается лишь интенсивностью парамагнитного сигнала, что указывает на общность в построении и составе всех исследуемых ГК. Спектры ЭПР, показали, что вклад в общую парамагнитную активность вносят комплексы металлов переменной валентности (широкая линия ЭПР сигнала), а именно железо (Fe^{3+}), так как, известно, что железо (II) обнаруживается только при низких температурах (рис. 1).

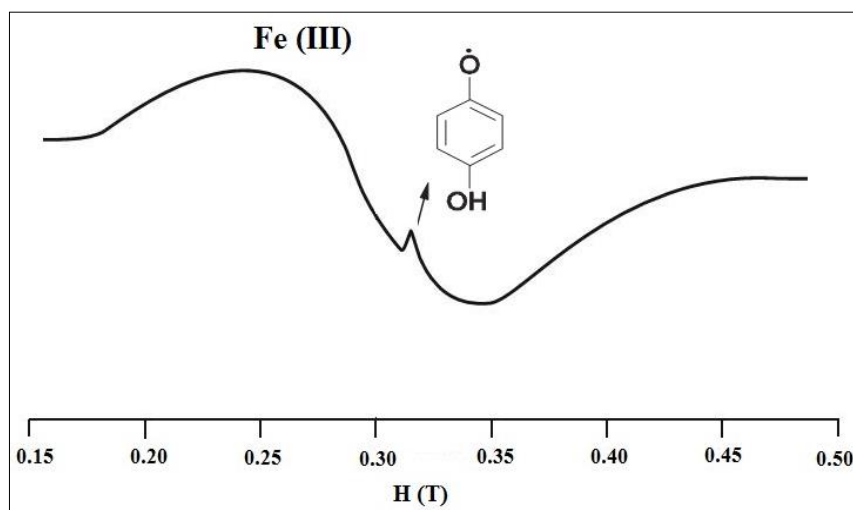


Рис. 1. Форма спектра ЭПР-сигнала ГК

Также в парамагнитную активность солевой формы дает небольшой вклад семихинонные радикалы, представленные узким пиком в области g-фактора 2,00 соответствующий свободному электрону (рис. 1). При этом на вспашке, происходит увеличение парамагнитной активности (рис. 2), что связано с большей концентрацией парамагнитных хелатных комплексов с Fe^{3+} .

Хелатные комплексы образуют за счет ион-дипольных связей с кетонными группами и свободными ионизированными карбоксильными группами координационный комплекс, стабилизированный донорными Н-связями фенолгидроксила.

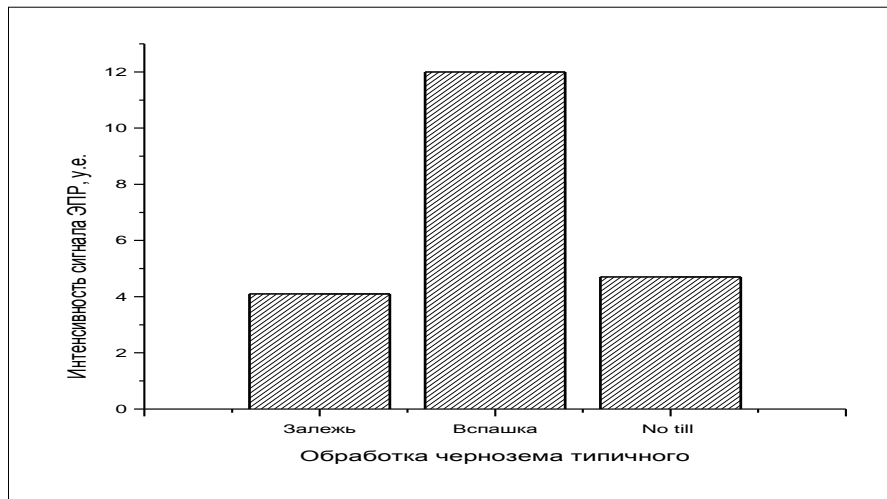


Рис. 2. Интенсивность ЭПР сигнала ГК в зависимости от способа обработки чернозема типичного

Результаты спектроскопии сверхвысоких частот (СВЧ) обнаружили, что интенсификация обработки приводит к более глубокой перестройке водного окружения супраструктуры ГК (табл. 1).

Таблица 1

СВЧ-спектроскопия ГК чернозема типичного при разной интенсивности обработки почвы

Обработка почвы	Мощность СВЧ-излучения (Δu , мА)	Частота релаксации свободных диполей воды (Δf , Гц)
Залеж	114,4	685,9
Вспашка	109,4	779,0
No till	114,3	685,9

Глубокая перестройка структуры воды в ГК вызвана увеличением количества свободных диполей воды, способных ориентироваться в СВЧ-поле, что привело к увеличению частоты релаксации и потере мощности СВЧ-излучения при вспахивании чернозема типичного.

Методом инфракрасной Фурье спектроскопии поглощения (FTIR) показано, что форма FTIR спектра является типичной для класса ГВ и имеет ряд характеристических полос поглощения соответствующие главным структурным компонентам ГК (рис. 3).

При этом технология No till, приводит к увеличению сигнала ароматических сопряженных двойных связей (1650 см^{-1}), также как и на перелог, при вспахивании уменьшается доля алифатических цепей (дуплет 2800 см^{-1} и 2900 см^{-1}) и уширяется область гидроксильных групп и свободной воды ($3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$).

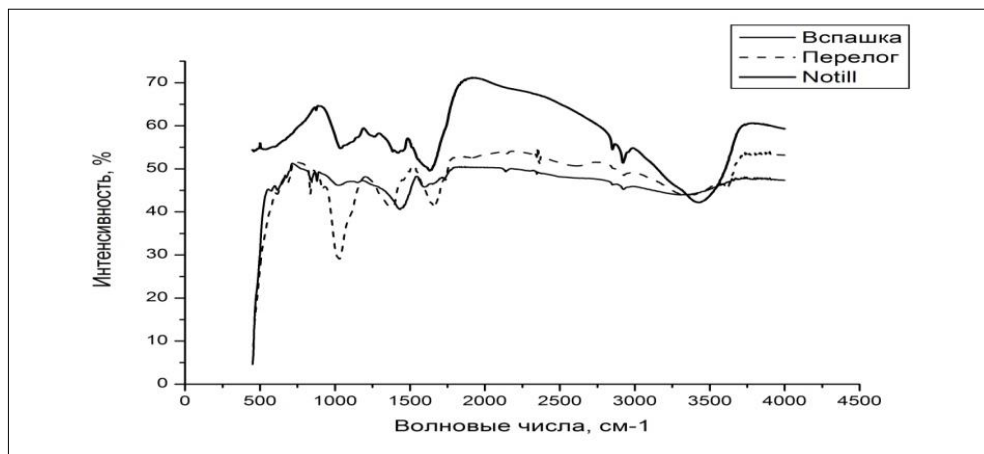


Рис. 3. Спектры FTIR образцов ГК чернозема типичного при разной интенсивности обработки почвы

Таким образом, интенсификация обработки чернозема приводит к переорганизации супраструктуры ГК за счет термодинамической (энтропийной) перестройки межмолекулярных взаимодействий связанных с изменением структурного состава ГК в процессе биотрансформации органического вещества чернозема типичного.

Список использованных источников:

1. Kravchenko Y. Quality and dynamics of soil organic matter in a typical Chernozem of Ukraine under different long-term tillage systems / Y. Kravchenko, N. Rogovska, L. Petrenko // *Canadian Journal of Soil Science*. – 2012. – № 92. – P. 429-438.
2. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and application in Soil Science. / A. Piccolo // *Advances in Agronomy*. – 2002. – № 75. – P. 57–133.
3. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ / Д. С. Орлов // *Гуминовые вещества в биосфере*. – М. – 1993. – С. 16-27.
4. Nebbioso A. Advances in Humeomic: enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid / A. Nebbioso, A. Piccolo // *Analytica Chimica*. – 2012. – № 720. – P. 77-90.
5. Попірний М.А. Вплив інтенсивності обробітку ґрунту на склад, фізичні та хімічні властивості другої фракції гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему типового / М.А. Попірний, О.Т. Ніколов, Є.В. Скрильник // *Біофізичний вісн. Харків. на-ціон. ун-ту. Сер. Біологія*. – 2016. – Вип. 35 (10). – С. 34-45.