

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАКЦИЙ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ОБОСНОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ

С. С. ДРАГУНОВ, Н. Г. КАБЛОВА, А. П. БУКАНОВА

Торфяные гуминовые кислоты, так же как почвенные и угольные, являются аккумуляторами свободной энергии — энергии солнца, захваченной растениями, из которых они образовались.

В процессе гумификации, кроме весьма многочисленных растений-торфообразователей, принимали участие и микроорганизмы. Поэтому торфяные гуминовые кислоты представляют сложную смесь различающихся между собой фракций оксиксокарбоновых кислот. Фракции гуминовых кислот различаются по содержанию карбоксильных групп и константам ионизации, что и дает возможность разделить их щелочными растворами при постепенном увеличении рН растворителя [1].

Выделенные нами таким образом фракции гуминовых кислот различались по элементарному составу, по спектрофотометрической характеристике и термодинамическим данным.

В таблице 1 приведены данные по содержанию функциональных групп (карбоксильных и фенольных гидроксидов) во фракциях гуминовых кислот двух видов верхового и двух видов низинного торфа.

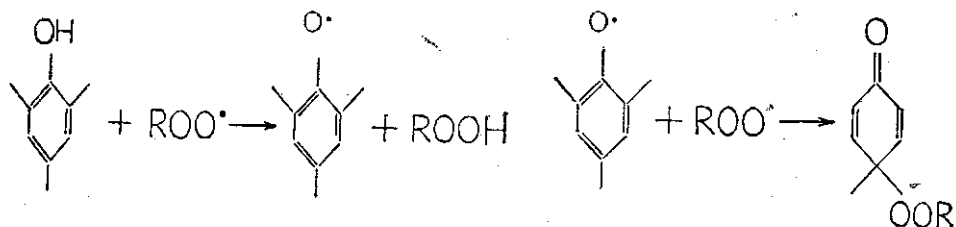
Для большинства торфяных гуминовых кислот содержание фенольных гидроксидов в пересчете на грамм гуминовой кислоты колеблется в пределах 2,39—5,11 мг-экв. Отношение фенольных гидроксидов

Таблица 1. Содержание функциональных групп во фракциях гуминовых кислот

Торф	№ фракции	Функциональные группы гуминовой кислоты, мг-экв на 1 г			
		карбоксильные	фенольные	общие	отношение фенольных к карбоксильным
Медиум	1	2,77	4,58	7,35	1,65
	2	2,17	5,10	7,27	2,35
	3	2,25	4,29	6,54	1,90
	4	2,05	4,20	6,26	2,04
Сосново-пушицевый	1	3,48	2,12	5,60	0,61
	2	2,50	1,50	4,00	0,60
	3	2,58	1,37	3,95	0,54
Древесный низинный	1	2,91	5,04	7,95	1,73
	2	2,74	5,11	7,85	1,86
	3	3,02	3,90	6,93	1,29
	4	2,23	3,49	5,72	1,56
	5	2,19	3,61	5,80	1,64
	6	2,07	2,39	4,46	1,15
Глиновый низинный	1	2,02	4,41	6,43	2,18
	2	1,87	4,09	5,92	2,23
	3	1,84	4,11	5,95	2,23
	4	1,99	4,04	6,03	2,08

к карбоксильным группам варьирует в пределах 1,15—2,35. И только для сосново-пушицевого торфа это отношение ниже единицы — 0,54—0,61, так как в нем оказалось пониженным содержание фенольных гидроксиллов — 1,37—2,12 мг-экв/г. Но тем не менее следует подчеркнуть, что все торфяные гуминовые кислоты содержат фенольные гидроксилы.

Известно, что фенолы среди ароматических соединений отличаются повышенной реакционной способностью. За последние годы особое внимание привлекли к себе замещенные фенолы 2,6-диалкилфенолы и их многочисленные производные, получившие общее название пространственно-затрудненных фенолов. Пространственно-затрудненные фенолы являются ингибиторами свободно-радикальных процессов и поэтому широко используются для предохранения пищевых жиров от окисления, стабилизации моторного топлива. Ведутся также исследования их биологической активности по воздействию на процессы, протекающие в опухолевых клетках и возникающие при лучевых поражениях [2]. Механизм ингибирования процессов аналогичен механизму радикально-цепного окисления органического субстрата в присутствии ингибитора [3]. Первая стадия процесса и стадия рекомбинации перекисного и феноксильных радикалов может быть представлена схемой:



Устойчивость феноксильного радикала зависит от заместителей прежде всего в положении 2, 6; а затем и в положении 4.

Учитывая, что молекула торфяных гуминовых кислот могла образоваться за счет конденсации протокатеховой, ферулловой и других кислот, в молекулах фракций торфяных гуминовых кислот должны присутствовать структуры, имеющие строение, аналогичное фенолам, замещенным в положении 2, 6 [1]. Вероятно, молекулы гуминовых кислот будут обладать в большей или меньшей степени устойчивостью феноксильных радикалов. Можно ожидать, что все фракции торфяных гуминовых кислот, участвующих в свободно-радикальных процессах, окажут ингибирующее действие, но одни фракции в большей степени, другие в меньшей. Изучение специфического биологического действия фракций, выделенных из различных торфов, проведенное в проблемной лаборатории Днепропетровского сельскохозяйственного института, подтверждает вышеуказанное положение [4].

Фракции торфяных гуминовых кислот различались также и по элементарному составу (табл. 2).

Атомное отношение содержания водорода и углерода для большинства фракций гуминовых кислот близко к единице, что характерно для ароматических соединений; но для двух фракций сосново-пушицевого и древесного торфов это отношение больше единицы (1,29—1,63), а для двух фракций гипнового торфа, наоборот, ниже единицы (0,56—0,79). Следует отметить, что гипновый торф вообще имеет ряд особенностей, отличающих его от других торфов.

Атомное отношение водорода к кислороду для большинства фракций имеет тенденцию к возрастанию по мере повышения номера фракции. Это отношение различных фракций, для которых мы определили

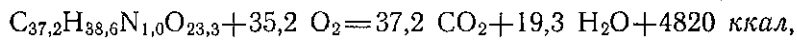
Таблица 2. Элементарный состав фракций торфяных гуминовых кислот

Торф	№ фракции	Выход фракций, % к орг. массе торфа	Элементарный состав фракций, выраженный в атомных процентах					
			С	Н	N	O	атомные отношения	
							H/C	H/O
Медум	1	12,30	41,92	37,12	1,39	19,66	0,88	1,89
	2	18,10	39,05	42,66	1,12	17,98	1,09	2,37
	3	3,90	39,07	42,91	1,28	16,73	1,09	2,56
	4	5,10	40,46	40,38	1,49	17,66	0,99	2,28
	5	4,60	40,88	39,91	1,34	17,90	0,97	2,23
Сосново-пушицевый	1	20,30	37,22	38,53	1,04	23,18	1,04	1,66
	2	18,30	33,81	52,01	0,48	13,69	1,53	3,79
	3	9,81	32,45	53,03	0,47	14,03	1,63	3,77
Древесный низинный	1	4,75	35,81	40,56	1,70	21,92	1,13	1,85
	2	6,46	36,60	40,93	1,32	21,14	1,12	1,94
	3	5,52	36,53	40,46	2,12	20,87	1,11	1,94
	4	19,87	39,52	39,86	2,21	21,37	0,93	1,73
	5	14,03	34,96	45,17	2,03	17,84	1,29	1,96
	6	11,20	34,65	45,80	1,09	18,46	1,32	2,48
Гипновый низинный	1	9,45	39,73	37,18	1,40	21,67	0,94	1,71
	2	11,35	38,45	40,21	1,34	20,00	1,04	2,01
	3	8,93	43,71	24,31	1,54	21,31	0,56	1,14
	4	11,83	41,88	33,45	1,11	22,61	0,79	1,48

теплоту сгорания, находилось в обратной зависимости от энтальпии образования данной фракции гуминовых кислот.

Теплоту сгорания фракций гуминовых кислот мы определяли путем сжигания в калориметрической бомбе, а энтальпию образования определяли расчетным путем по данным элементарного анализа, приведенным в таблице 2. Так, например, для первой фракции сосново-пушицевого торфа эмпирическая формула по данным элементарного анализа будет $C_{37,2}H_{38,6}N_{1,0}O_{23,3}$.

При сжигании грамм-молекулы данного соединения до образования CO_2 и H_2O по реакции:



теоретически должно выделиться 4820 ккал. При пересчете теплоты сгорания этой фракции гуминовой кислоты на 1 грамм вещества получается величина 5829 ккал/г. Экспериментально при сжигании 1 г этой фракции в калориметрической бомбе выделилось 5182 ккал/г.

Следовательно, при образовании из элементов одного грамма этого вещества должно было выделиться 5829 ккал/г — 5182 ккал/г = 647 ккал/г, таким образом, энтальпия образования этого соединения имеет отрицательное значение, как и у большинства органических соединений. Полученные экспериментальные и расчетные данные собраны в таблице 3.

Таблица 3. Теплота сгорания и энтальпия образования некоторых фракций гуминовых кислот

Торф	№ фракции	кал/г Теплота сгорания, Q	Энтальпия образования, $\Delta H_{\text{обр}}$	Атомные отношения, H/O
Сосново-пушицевый	1	5182	—647	1,66
»	2	6525	—705	3,77
»	3	6472	—731	3,75
Древесный низинный	4	5498	—132	1,72
Гипновый низинный	2	5469	—485	2,01
»	3	5738	+276	1,14
»	4	5541	+73	1,42

Обращает на себя внимание положительное значение энтальпии образования для двух фракций гипнового торфа. Эти фракции гуминовых кислот имеют повышенный запас свободной энергии.

Имеют ли эти фракции гуминовых кислот макроэргические связи и могут ли они быть использованы высшими растениями и микроорганизмами — это вопрос дальнейшего и специального изучения.

Но уже на основании полученных нами экспериментальных данных по теплоте сгорания гуминовых кислот можно подсчитать, что при внесении 40 т/га низинного торфа со степенью разложения 50%, в почву внесится около 20 тонн гуминовых кислот. Предполагая, что за год разложится 10% внесенных гуминовых кислот [5], теплота сгорания которых в среднем 5500 кал/г, тепловой эффект выразится цифрой $2,5 \cdot 10^{10}$ кал. Если подсчитать количество солнечной энергии, поглощенной сельскохозяйственными растениями за вегетационный период, то окажется, что эти величины соизмеримы и, таким образом, мы полагаем, что нельзя недооценивать теплового эффекта, получаемого при внесении в почву и разложении органических удобрений при сравнительной оценке органических и минеральных удобрений.

Гуминовые удобрения одновременно являются и стимуляторами роста растений, и защитным средством от ряда неблагоприятных воздействий на сельскохозяйственные растения [6]. Кроме того, гуминовые удобрения оказывают положительное воздействие на усвоение растениями минеральных удобрений и в первую очередь фосфора.

Таким образом, специфическое значение гуминовых удобрений таково, что о противопоставлении или замене органических удобрений минеральными не может быть и речи.

ВЫВОДЫ

1. Все фракции торфяных гуминовых кислот, за редким исключением, имели повышенное содержание фенольных гидроксиллов.
2. Результаты исследований позволяют характеризовать молекулярное строение гуминовых кислот как пространственно-затрудненных фенолов.
3. Строение гуминовых кислот объясняет их защитное и ингибирующее действие в процессах, возникающих при лучевом поражении.
4. Впервые получены данные по теплоте сгорания и энтальпии образования торфяных гуминовых кислот.
5. Положительное значение энтальпии образования некоторых фракций торфяных гуминовых кислот позволяет предположить возможность существования в них макроэргических связей.
6. Специфическое значение гуминовых удобрений таково, что они не могут быть заменены минеральными удобрениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Драгунов, Л. Н. Попова. Фракционный состав гуминовых кислот. Ж. «Почвоведение», 1969, № 5.
2. В. В. Ершов, Т. А. Никифоров, А. А. Володькин. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1972.
3. Н. М. Эмануэль. «Труды Московского общества испытателей природы», 8, 43, 1963.
4. Л. А. Христева, А. Д. Сумина. Разработка методов выделения из торфа фракций общего и специфического биологического значения. П, отчет по теме № 2/195, 1972.
5. М. М. Кононова. О характере циклов накопления—разложения органического вещества в почве. Ж. «Почвоведение», 1950, № 11.
6. Л. А. Христева. Сб. «Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения», I, II, III, Киев, 1968.

«Геолторфразведка», г. Москва.

увеличивается содержание сахара и витаминов в плодах томатов, в клубнях картофеля возрастает содержание крахмала и витамина С.

Вымачивание черенков винограда и других плодовых и ягодных культур перед посадкой в 0,005%-ном растворе гумата натрия в течение 24 часов при температуре 20—25°C способствует их лучшему укоренению. Черенки погружаются в раствор основанием на $\frac{1}{3}$ своей длины.

Для лучшей приживаемости черенков, после их высадки в грунт, рекомендуется 2—3-кратный полив 0,001—0,002%-ным раствором гумата натрия через каждые 10—15 дней. Нормы полива такие же, как и водой.

Полив плодоносящего сада или виноградника вместо воды раствором гумата натрия (0,001—0,002%) приводит к увеличению урожая, улучшению его качества и повышению устойчивости растений к засухе. Примерно такие же результаты дает и опрыскивание растений.

Гумат натрия широко используется под эфиромасличные и декоративные культуры.

Замачивание семян этих культур в растворе гумата натрия, полив им рассады и высаженных в грунт растений, вымачивание «деток» и черенков декоративных растений приводит к ранней выгонке рассады, лучшей ее приживаемости, более раннему и обильному цветению, увеличению количества цветоносов и диаметра цветков, повышению выхода и качества семян, а также увеличению содержания эфирных масел у лаванды, розы и других эфиромасличных.

При замачивании семян летников (астры, вербены, сальвии, петунии, настурции, антирриума, гвоздики Шабо) в растворе гумата натрия 0,005% повышается их всхожесть.

Вымачивание «деток» гладиолусов, черенков бальзаминов, декоративной капусты, фазалиса, георгинов, гвоздики Ред Сим, гортензии в течение 24 часов в растворе гумата натрия при температуре 20—22°C повышает процент укоренившихся черенков и сокращает сроки укоренения на несколько дней.

Лучший срок нарезки черенков — период окончания роста побегов и начало их одревеснения. Концентрация раствора гумата натрия для вымачивания зеленых черенков 0,002%, для одревесневших — 0,005%.

При вымачивании черенки погружают в раствор гумата натрия физиологически нижним концом не более чем на $\frac{1}{3}$ их длины. Затем черенки высаживаются в ящики со смесью низинного торфа и песка (1:1), покрытой слоем речного песка толщиной 3—4 см, выращиваются при температуре 20—25°C и относительной влажности воздуха 80—90%.

Полив рассадных и горшечных цветочных культур (гвоздики Шабо, сальвии блестящей, вербены, астры, цинерарии, цикламена, примулы, каланхоэ и других) раствором гумата натрия, концентрацией 0,005% по 0,5 литра на растение рекомендуется проводить 1 раз в 10 дней в период посадки и в фазы бутонизации и цветения.

Днепропетровский сельскохозяйственный институт.