

ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Доктор химических наук С. С. Драгунов

В ряде правительственных решений за последние годы записано требование в широчайших размерах организовать приготовление и применение органо-минеральных удобрений. Глубочайший смысл этого требования заключается в том, что органо-минеральные удобрения являются высшей формой, следующим этапом в развитии применения минеральных удобрений. Изучение и технологическое приготовление органо-минеральных удобрений в Советском Союзе было начато в НИУ в 1930 г. Автор этой статьи, подводя некоторые итоги работы, еще в 1936 г. намечал необходимость создания следующих типов органо-минеральных удобрений:

1. Богатые азотом органо-минеральные удобрения.
2. Гуминовые удобрения — удобрения, регулирующие усвоение трудно доступных фосфатов кальция и железа; структурообразующие удобрения, обуславливающие создание структуры почвы; благоприятно влияющие на водный и тепловой режим почв; содержащие очень малые количества органических веществ, способных усваиваться непосредственно высшими растениями и влияющие на их развитие.
3. Удобрения, вызывающие частичную стерилизацию почв, удобрения, способствующие усвоению растениями азотистых веществ самих почв и, наконец, удобрения, стимулирующие рост и развитие растений [1].

То, что в то время намечалось только как предположение, как рабочий план, в настоящее время уже в ряде случаев реализовано.

Следует заметить, что идея искусственного получения веществ, обладающих способностью гормональной регуляции жизненных явлений у растений, принадлежит Ч. Дарвину. К такого рода веществам относятся фитогормоны: ауксин, гетероауксин, колхицин, некоторые витамины и другие физиологические активные вещества, обладающие регуляторной способностью [2].

Синтез и исследование ростовых веществ фитогормонов было начато С. С. Наметкиным и продолжается его учениками.

Удобрение, вызывающее частичную стерилизацию почв, было предложено в Советском Союзе в 1937 г. [3] и представляло из себя амонизированный торф, пропитанный фенолами подсмольных вод. В 1938 г. французские исследователи выпустили препарат под названием синокс, составной частью которого была натриевая соль 4,6-динитро-о-крезола. В 1944 г. было синтезировано новое вещество 2,4-дихлорфеноксисуксная кислота под названием 2,4-Д, применяемое в качестве средства избирательного уничтожения сорняков [4].

В настоящее время работы по изучению гербицидов в СССР постав-

лены довольно широко, в то время как получение веществ, способствующих усвоению растениями азотистых веществ самих почв, к сожалению, пока не привлекло должного внимания ни химиков, ни агрономов.

Особый раздел органо-минеральных удобрений составляют гуминовые удобрения. Роль гуминовых веществ в плодородии почв очень велика и многообразна.

Различные авторы дают неодинаковые объяснения благоприятному действию гуминовых кислот на рост растений, полагая, что они являются или регуляторами поступления минеральных веществ через растительные перепонки, или же носителями сопутствующих веществ, обладающих гормональным действием.

Л. А. Христева [5] полагает, что стимуляторами роста являются сами гуминовые кислоты.

Она показала, что гуминовая кислота, будучи в растворенном состоянии, способна проникать через растительные перепонки и таким образом усваиваться растениями.

Для понимания физиологической роли гуминовых кислот прежде всего необходимо знание свойств их химической природы и строения.

Гуминовые кислоты резко отличаются от других органических соединений по своим химическим и физико-химическим свойствам. Они образуются повсеместно в природе в результате изменений, которым под воздействием микроорганизмов, а также в результате различных химических реакций, подвергаются остатки растений и животных в почвах, торфяниках, озерных отложениях и бурогольных пластах. Процесс гумификации является своеобразным примером процесса, в котором проявляется тормозящее действие времени против конечного разрушения органических веществ.

Химические процессы при гумификации протекают таким образом, что с течением времени образуются все более и более стойкие соединения, способные противостоять дальнейшим изменениям и минерализации.

Для понимания процесса гумификации необходимо знать, какие же вещества являются исходными при образовании гуминовых кислот.

Некоторые авторы, Малагути [6], Мульдер [7], Маркусон [8], Бергиус [9], материнским веществом гуминовых кислот считали углеводы. Однако в их работах не приведены экспериментальные данные, подтверждающие указанный взгляд на происхождение исследуемых кислот. П. А. Костычев [10], А. Г. Трусов [11], Гоппе-Зейлер [12], П. Слезкин [13], Н. М. Беликова [14] и др. экспериментально показали, что процесс образования гуминовых кислот связан с биохимической деятельностью бактерий и низших грибов, а углеводы прямого участия в нем не принимают. Таким образом источником гуминовых кислот, в основном, можно считать лигнин и предшественники лигнина.

А. Г. Трусов [11] пишет: «Гумификация «лигнина» сводится к окислению тех его составных частей, которые содержат хинонные и полифенольные группы; при этом получают различные конденсированные продукты с характером оксихинонов». Исследуя вопрос об агентах, вызывающих гумификацию, Трусов подтвердил значение грибов для этого процесса и указал, что при разложении грибного мицелия может образовываться также гуминовая кислота.

По учению академика В. Р. Вильямса [15], в образовании гумусовых веществ основную роль играют экзоферменты микроорганизмов. Трусов также считает, что окисление и конденсация многоатомных фенолов

происходит при участии окислительных ферментов самих растений и микроорганизмов, участвующих в их разложении.

С этой точки зрения большой интерес представляют работа М. М. Кононовой [17] по окислению пирогаллола, пирокатехина и других фенолов в присутствии ферментов, выделяемых целлюлозными микробактериями, а также работы по окислению пирокатехина в присутствии пероксидазы С. М. Майской и М. Н. Емельяновой. Следует отметить, что еще в 1919 г. А. В. Палладин показал, что дыхательными хромогенами растений являются вещества пирокатехинового ряда. Можно думать, что предшественники лигнина, каким считают, например, конифероловый спирт, играют важную роль в физиологии дыхания растительного камбия. При нарушении нормальной жизнедеятельности растительной клетки вследствие смерти растения, под влиянием ферментов самого растения, а также ферментов различных микроорганизмов при подходящих условиях предшественники лигнина (конифероловый спирт и другие двух- и трехатомные фенолы, производные хромона, антоциана и др. вещества ароматической и гетероциклической природы) подвергаются реакции конденсации. Одновременно с этим подвергаются разрушению и белковые вещества, которые затем принимают участие в вышеуказанной реакции конденсации, вследствие чего образуются сложного состава азотсодержащие гетерополиконденсаты, входящие в состав природных гуминовых кислот. Кроме того, по представлению Вильямса, Трусова и др., в состав гуминовых кислот должны входить вещества, синтезированные бактериями и грибами, питательным субстратом, которым служили углеводы и белки отмершего растения. Следовательно, образовавшиеся гуминовые кислоты по фракционному составу должны быть неоднородными.

Почвенные и торфяные гуминовые кислоты состоят из молекул, средней вес которых обычно определяют числом 1400, но как по величине молекулярного веса, так и по химическому строению отдельные молекулы не являются одинаковыми. Методами хроматографического анализа гуминовые кислоты удается разделить на фракции.

Работа по выделению и изучению фракций гуминовых кислот только еще начинается, и в настоящее время приходится пользоваться суммарными данными, полученными для гуминовых кислот, выделенных из тех или иных природных объектов. Некоторыми авторами рекомендуется выделять гуминовые кислоты щелочным раствором в атмосфере азота для предотвращения окисления их кислородом воздуха, а также щелочным раствором с пониженной концентрацией щелочи, например, 0,02-н. раствором NaOH.

Выделенная таким образом гуминовая кислота, будучи подвергнута гидролизу 5% соляной кислоты, отщепляет от 30 до 40% азотистых соединений и около 9—10% веществ углеводного характера; при этом несколько повышается содержание углерода, понижается—водорода и особенно азота. Это видно из данных, приведенных в табл. 1. Если сделать допущение, что содержание азота в гидролизованной торфяной гуминовой кислоте соответствует одному атому азота на молекулу, то можно рассчитать, какова будет эмпирическая формула и молекулярный вес указанных гуминовых кислот.

Интересно отметить, что по расчету молекулярный вес гуминовых кислот получился близким к 1400, то есть обычно получаемому экспериментально. Для торфяной гуминовой кислоты, подвергнутой гидролизу, молекулярный вес получился ниже, чем для негидролизованной; для

Таблица 1
Данные элементарного анализа гуминовых кислот в %

Гуминовые кислоты	С	Н	Н	О
Из торфа: негидролизированные	61,78	4,28	71,2	32,22
гидролизированные	62,55	4,05	0,97	32,47
Из чернозема: негидролизированные	57,32	4,25	4,04	34,39
гидролизированные	59,07	3,69	2,65	34,59

Таблица 2
Эмпирические формулы и молекулярный вес гуминовых кислот

Гуминовые кислоты	Эмпирическая формула	Молекулярный вес
Из торфа: негидролизированные	$C_{88}H_{71}O_{32}N_2$	1659
гидролизированные	$C_{74}H_{58}O_{28}N$	1424
Из чернозема: негидролизированные	$C_{86}H_{59}O_{36}N_4$	1387
гидролизированные	$C_{78}H_{58}O_{34}N_3$	1580

гуминовой кислоты из чернозема после гидролиза, наоборот, наблюдалось некоторое повышение молекулярного веса. Одно из возможных объяснений этого явления — это неоднородность фракционного состава гуминовой кислоты, а также возможные процессы конденсации, которые протекают во время гидролиза.

Исследуемые гуминовые кислоты были подвергнуты исчерпывающему метилированию путем обработки метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом, диметилсульфатом в щелочной среде и диазометаном в эфирном растворе.

На основании полученных данных можно было подсчитать содержание в гуминовых кислотах карбоксильных и фенольных гидроксиллов. Кроме того, как это показано рядом авторов, Штрахе [19], Леопольдом [20], Кондратьевым, Кухаренко и др., гуминовые кислоты содержат и карбонильные группы. А. Ф. Драгунова, обрабатывая торфяные гуминовые кислоты в щелочной среде гидроксиламином, показала, что их кислотные свойства более или менее резко снижаются. Это свидетельствует о падении кислых свойств оксихинонов при замене карбонильного кислорода на аминогруппу и, возможно, частичным восстановлением их хинонной группы и также смещением кетоенольного равновесия.

Таблица 3
Функциональные группы гуминовых кислот. Содержание ОСН₂ в органическом веществе в %

Гуминовые кислоты	Исходный метоксил		Метанол + HCl		Диазометан	
	негидролизированные	гидролизированные	негидролизированные	гидролизированные	негидролизированные	гидролизированные
Из торфа	1,86	1,75	9,84	9,25	18,02	21,07
Из чернозема	1,17	0,73	9,01	8,06	7,52	18,18
Из подзола	1,54	1,37	8,46	9,42	10,02	16,71

Способность гуминовых кислот вступать в реакцию конденсации с **двухвалентным** углеводородом также может быть объяснена существованием **орто-** или парахинонных группировок. Таким образом экспериментально **установлена** эмпирическая формула гуминовых кислот, определено количество функциональных групп — карбоксильных, фенольных гидроксильных, кетонных; подсчитано количество кислорода и азота, входящих в состав гетероциклов, определено также количество отщепленных углеводов и азотистых соединений при кислотном гидролизе. По упомянутым **выше** реакциям оксимирования следовало предполагать вхождение в состав гуминовых кислот оксихинонных группировок. Все это вместе **взятое** позволило выразить структурные формулы изученных гуминовых кислот.

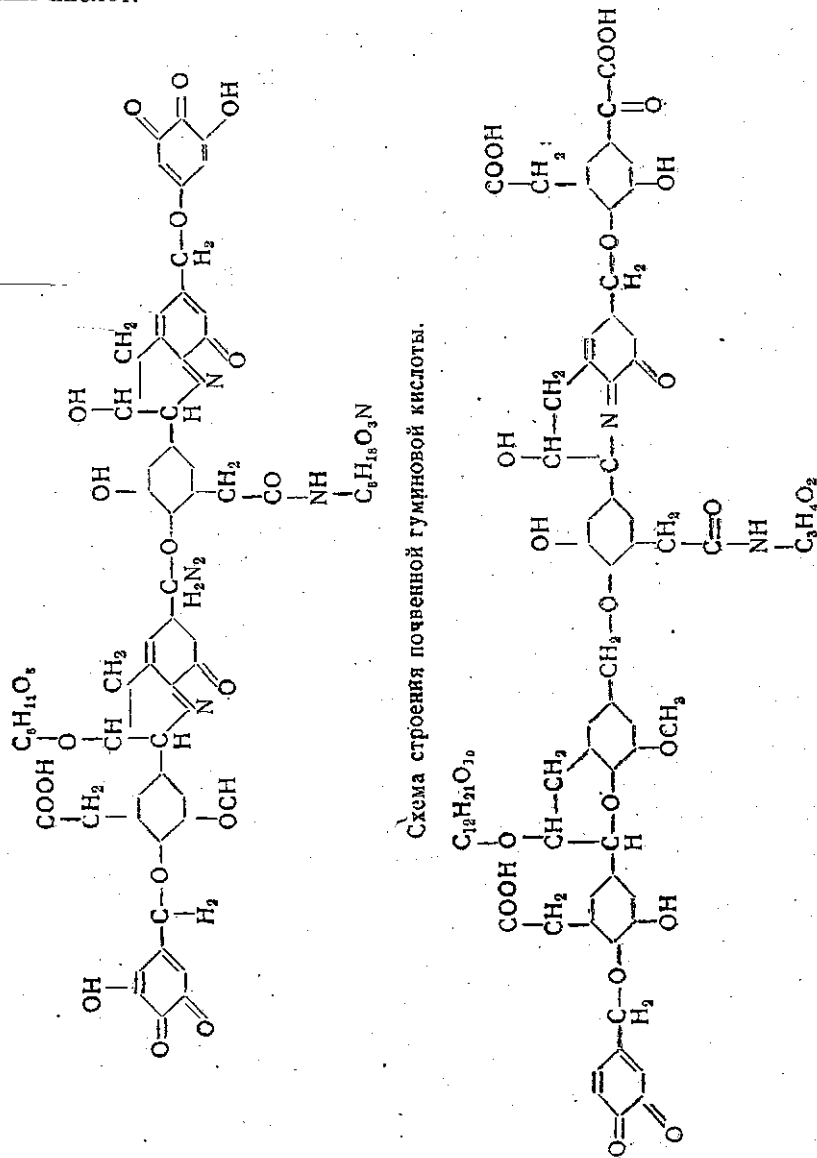


Схема строения почвенной гуминовой кислоты.

Схема строения торфяной гуминовой кислоты.

Конечно, мы должны оговориться, что приведенные структурные формулы следует рассматривать только как схемы, так как фрак-

ционный состав данных гуминовых кислот был неизвестен и все экспериментально полученные результаты относились к суммарному фракционному составу гуминовых кислот. Но тем не менее данные формулы-схемы дают представления о возможном физиологическом поведении гуминовых кислот, чем и воспользовалась в своих работах профессор Христева Л. А., а также А. Ф. Драгунова при изучении их растворимости. Не менее важное значение эти формулы-схемы имеют для технологии приготовления различных гуминовых удобрений и в частности гуматов аммония и гумофосов. Необходимо сказать, что работы в этом направлении еще только начинаются и здесь имеется широкое поле для многочисленных и разнообразных исследований. Некоторые экспериментальные данные, представляющие интерес для приготовления гуматов аммония, приводятся ниже.

Взаимодействие гуминовых кислот с газообразным аммиаком изучалось нами в различных по крупности фракциях. В табл. 4 для сравнения приводятся данные по обработке той же гуминовой кислоты водным 25% раствором аммиака. Для гуминовой кислоты, выделенной из медуум-торфа приведены также данные, показывающие, как меняется ее способность реагировать с аммиаком после нагревания во влажном состоянии в автоклаве при 180°.

Таблица 4

Взаимодействие гуминовых кислот с аммиаком

Название гуминовых кислот и фракций	Условия обработки аммиаком	Содержание азота в %			
		в гуминовых кислотах	в гумате		
			общий	аммиачный отогнанный	
			NaOH	MgO	
Из лесного торфа					
Исходная кислота	вод.р.25%	3,17	7,65	3,90	—
Остаток на сите 0,5 мм	газообразный	3,17	5,19	2,23	1,80
" " " 0,299 мм	"	3,17	7,32	4,40	3,83
" " " 0,105 мм	"	3,17	7,39	4,32	3,80
Прошло через сито 0,105 мм	"	3,17	7,28	4,22	3,88
Из медуум-торфа					
Исходная кислота	вод.р.25%	1,89	6,22	4,28	3,75
Пропаренная при 180°	"	1,33	5,24	3,60	3,25

Для мелких фракций от 0,299 до 0,105 мм и ниже взаимодействие газообразного аммиака с гуминовой кислотой протекает пермитоидно и только при крупных фракциях (больших 0,5 мм) обращает на себя внимание понижение содержания аммиачного азота. В случае обработки кислоты водным раствором аммиака, характер взаимодействия несколько меняется; повышается содержание общего азота за счет более прочно связанного, неотгоняемого даже едким натром. Объяснение этого факта можно видеть в том, что в случае действия газообразного аммиака мы имеем дело с топокхимической реакцией: существующие водородные связи молекул твердой гуминовой кислоты образуются за счет водорода гидроксильных групп, судя по тому, что водороды карбоксильных групп весьма легко реагируют с газообразным аммиаком. В случае же действия водного раствора аммиака, гуминовая кислота переходит в раствор и

межмолекулярные водородные связи нарушаются, вследствие чего появляется возможность таких реакций, которые не имели места для твердой гуминовой кислоты.

Нами было установлено [22], что гуматы аммония, образующиеся при обработке различных торфов газообразным аммиаком, обладают весьма различной способностью растворяться в воде. Это объясняется различием как самих гуминовых кислот, так и их состоянием в том или ином торфе. С другой стороны, для одного и того же торфа, обработанного газообразным аммиаком при различной влажности, наблюдаем также резкое изменение растворимости гумата, как это видно из данных табл. 5.

Т а б л и ц а 5
Способность к растворению в воде
гуматов аммония

Влажность торфа в %	Обработано	Растворено гумата в % от навески
89	Газообразным аммиаком	45,0
73	"	18,6
11,5	"	1,8

Учитывая, какое большое значение имеет растворимость гуминовых кислот при изготовлении удобрений из торфа, необходимо, как это следует из работ Л. А. Христовой, принимать во внимание как видовой состав торфа, так и его физическое состояние и характер обработки аммиаком.

Как показала в последнее время работа А. Ф. Драгуновой [21], на растворимость гуминовой кислоты очень большое влияние имеют поверхностноактивные вещества. Эта работа дает возможность объяснить многие факты, не имевшие до сего времени рационального объяснения, а также ставит вопрос о приготовлении новых смесей органоминеральных удобрений. Растворимость гуминовых кислот зависит также от присутствия в почвенном растворе тех или иных катионов, в первую очередь Са, Mg, Fe и др. С точки зрения применения микроудобрений [23] представляет интерес изучить растворимость гуматов и таких катионов, как Al^{+++} , Mn^{++} , Cu^{++} , Co^{++} и др.

Соли алюминия, сурьмы, кальция, бария, меди, железа и некоторых других вызывают коагуляцию щелочного раствора гумата натрия таким образом, что выпадение последнего происходит в виде геля в течение продолжительного времени, соли висмута и кадмия, наоборот, осаждают гуминовую кислоту при подкислении раствора почти моментально, как раз в тот момент, когда раствор становится кислым на лакмус. Висмут также осаждает гуминовую кислоту из щелочных растворов. Соли свинца и висмута, как показало наше исследование, не обладают постоянным составом, что затрудняет их изучение.

Роль таких катионов, как Ca^{++} , Mg^{++} , хорошо известна в создании структуры почв.

Если речь идет о гуминовых кислотах, являющихся составной частью поглощающего комплекса, влияющего на создание почвенной структуры, то для этого требуется внесение большого количества торфа в почву. Мероприятия по торфованию почв в настоящее время в Советском Союзе поставлены довольно широко. Здесь уместно упомянуть также о воз-

возможности использования с этой целью метода гидроторфа для доставки гидромассы на поля в больших количествах там, где это будет признано желательным, в первую очередь при возделывании земель — песков типа арен Херсонской области.

Для улучшения структуры почв в аграрной практике в последнее время начали применяться различные органические улучшители почв — природные и синтетические (25). Испытывались полиуроновые кислоты, например, альгиновая кислота, но лучший эффект на агрегативную устойчивость почвы, водный режим и аэрацию оказали синтетические полиэлектролиты типа «Крилиум». Судя по опубликованным данным, это высокомолекулярные вещества, растворимые в воде, которые получают путем гидролиза полиакрилонитрилов и являются натровой солью поликислоты.

В Советском Союзе работа по созданию «улучшителей» структуры почв начата гораздо ранее, чем за границей, так например, работы Агрофизического Института, работы по применению сульфитных щелочков, по использованию гумбина и другие.

Заканчивая краткий обзор по органо-минеральным удобрениям, следует добавить, что высококонцентрированные азотсодержащие органические соединения типа мочевины, формамида и другие не применяются в настоящее время в качестве удобрений или, во всяком случае, не находят широкого использования с этой целью, но, возможно, в будущем найдут применение в смеси с гуминовыми удобрениями для создания условий растворения гуминовых кислот, что послужит дальнейшему повышению плодородия почв нашей родины.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Драгунов. Органо-минеральные удобрения. «Труды НИУИФ», вып. 127, 1936.
2. Н. Г. Холодный, К. А. Тимирязев и современные представления о фитогормонах. «Тимирязевские чтения», VI, 1946.
3. С. С. Драгунов, Д. В. Заикин и Ю. Н. Безобразов. Авторское свидетельство, класс. 16, II, № 52305, 1937.
4. Дж. Альжен, Г. Клигмэн и Д. Вольф. Борьба с сорными растениями. М., 1953.
5. Л. А. Христева. «Почвоведение», 10, 46, 1953.
6. Malaguti Ann. Chim. et phys. 59, 407 (1835).
7. Mulder J. prakt. Chem. 16, 495 (1839); 21, 203 (1840).
8. Marcusson. Ber. 54, 542 (1921).
9. Bergius. Die Naturwiss., 16 (1928).
10. П. А. Костычев. Почвы черноземной области России, ч. 1, 63, 1889.
11. А. Г. Трусов. Материалы к изучению почвенного гумуса. Процессы образования «гуминовой кислоты», 1917.
12. Hoppe-Seyler. Z. f. physiol. Chem. 13, 66 (1889).
13. П. Слезкин. Этюды о гумусе, 1900.
14. Н. Беликова. Труды Института, вып. 14, 120, 1934.
15. В. Р. Вильямс. «Почвоведение», 1940.
16. С. М. Манская и М. Н. Емельянова. Биохимия, 5, вып. 4, 1940.
17. М. М. Кононова. Труды Юбилейной сессии, посвященной столетию со дня смерти В. В. Докучаева. Изд-во АН СССР, 1949.
18. С. С. Драгунов, Н. Н. Желковцева и С. И. Стрелкова. «Почвоведение», № 7, 1948.
19. H. Strache u. A. Broude, Brennst. Chem. 7, 22, 341 (1926).
20. H. Loerold, Brennst. Chem. 9, 13, 265 (1928).
21. А. Ф. Драгунова. Доклады АН, XCVI, 1, 1954.
22. С. С. Драгунов. Успехи химии, т. III, вып. 6, 988, 1934.
23. О. К. Кедров-Зихман. Применение микроудобрений в сельском хозяйстве Советского Союза. Труды Конференции по микроэлементам 15—19 марта 1950 г., 1952.
24. Дж. Т. Квестель. Soil Science, 73, № 6 (1952).