

АНАЛИЗ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ Веществ, В ТОМ ЧИСЛЕ САПРОПЕЛЕЙ

Т.Иванова, д.с.-х.н.,
Н.Павлов,
ВГСХА (Великие Луки),
Е.Керечанина, к.с.-х.н.,
ВФ ПГУПС
kerechanina@rambler.ru

Современное сельскохозяйственное производство требует совершенствования техники для обработки почв, уборки и переработки урожая. Важнейшую роль в получении качественной и безопасной продукции играют свойства почвы, ее состав и насыщенность минеральными веществами. Сознательно и целенаправленно управлять процессами минерализации и трансформации органических веществ можно, если хорошо изучен их элементный, компонентный и фракционный состав. Работа посвящена исследованию природы компонентов, составляющих органическую часть сапропелей, дана их классификация. Обсуждаются особенности и свойства, а также применение сапропелей в качестве удобрений и для эффективной защиты почв от деградации.

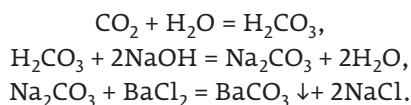
Методы минерализации органических веществ в лабораторных и полевых условиях хорошо известны [1, 2]. В основе лабораторного метода лежит определение CO_2 , выделившегося при минерализации сапропелей*. Лабораторная установка состоит из термостата и блока инкубаторов, представляющих собой закрывающиеся стеклянные сосуды емкостью 1–3 литра и имеющих внутри два мерных стакана: один для щелочи,

поглощающей выделяющуюся угольную кислоту, другой – для воды.

Образцы сапропелей различной влажности и определенной массы (в перерасчете на абсолютно сухое вещество) помещают на дно стеклянного сосуда. В один сосуд наливают 50 мл деци-нормального (0,1 н) раствора гидроксида натрия, в другой – 50 мл дистиллированной воды. Сосуды закрывают крышкой и инкубируют в термостате в течение двух недель при температуре $28 \pm 1^\circ\text{C}$ и естественном освещении. Выделяющийся при разложении органического вещества диоксид углерода поглощают раствором гидроксида

* Сапропели – это органические и донные отложения пресноводных водоемов, прудов, озер (прим. ред.).

натрия. С этой целью добавляют 10 мл 10%-го раствора хлорида бария, осаждающего поглощенный диоксид углерода в виде карбоната бария и затем титруют содержимое децинормальным раствором соляной кислоты. В ходе эксперимента протекают следующие химические реакции:



Количество выделившегося диоксида углерода определяют по формуле

$$\text{CO}_2 = (x_0 - 0) 2,2 \text{ мг},$$

где x_0 – количество соляной кислоты, которое пошло на титрование контрольного опыта, мл; 0 – количество соляной кислоты, затраченное на титрование опыта с сапропелем, мл; 2,2 – количество диоксида углерода, соответствующее 1 мл HCl, мг.

Интенсивность выделения диоксида углерода является мерой скорости минерализации органического вещества, результаты выражают в процентах [2]. Статистическую обработку данных осуществляют дисперсионным и разностным методами математического анализа.

Метод изолированных проб основан на наблюдении за сапропелевыми капсулами в полевых условиях. Капсулы размещают в пахотном и подпахотном горизонтах почвы на три месяца, по истечении которых проводят агрохимический анализ образцов [1].

В составе компонентов, образующих основную массу органических остатков, главная роль принадлежит сложной системе азотсодержащих высокомолекулярных соединений (белкам, углеводам, лигнину), которые формируют биомассу и являются гумусообразователями. Гумусовые вещества, основной компонент гумуса, – это наиболее важная часть любых скоплений органо-генных тел в природе. Гумус состоит из гумусовых кислот и их органоминеральных производных, веществ исходных органических остатков и продуктов трансформации этих двух групп соединений. Наиболее рационально подразделять их на две группы: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Группа гуминовых кислот в основном накапливается на месте своего образования, фульвокислоты легко мигрируют благодаря хорошей растворимости. Аккумуляция и миграция про-

ходит в большинстве случаев в форме различных органоминеральных производных.

До сих пор мало изучены промежуточные продукты разложения и гумификации гумусообразователей. Лишь в последнее время появились работы, свидетельствующие о том, что процессы разложения и гумификации сопровождаются образованием растительных остатков двух основных категорий продуктов. Это высокомолекулярные, природа которых еще не идентифицирована, и низкомолекулярные соединения, в составе которых доминируют по массе углеводы, фенольные соединения и органические кислоты [3].

Огромный интерес к исследованию органических веществ наблюдается в последние годы в почвоведении, экологии, биохимии, климатологии. Он вызван необходимостью изучения динамики поступления, минерализации, трансформации соединений и связи органических веществ с другими компонентами биосферы. И несмотря на большое число работ, полной ясности в этих вопросах еще нет, поскольку до сих пор не до конца выяснены закономерности разложения органического вещества – одного из наиболее сложных компонентов углеродного цикла.

Скорость разложения органических остатков в почве, конечно, различна и регулируется комплексом причин. Это химический состав и анатомическое строение остатков, степень увлажнения и анаэробизиса, а также гранулометрический состав почвы, в которой происходит разложение. В целом закономерности минерализации органических веществ растительных остатков торфа, навоза, сапропелей одинаковы, но по ряду причин динамика их различна. Интенсивность разложения определяется содержанием легкоусвояемых микроорганизмами органических соединений, прежде всего белков. Значительно медленнее разлагаются все компоненты корневых остатков. На основании данных об интенсивности разложения комплексов органических остатков разного химического состава можно заключить, что из-за значительного содержания древесных тканей корневые остатки всегда минерализуются медленнее наземного опада.

В целом процесс трансформации органического вещества расчленяется на два звена: минерализацию и гумификацию. Конечный результат первого – постепенное исчезновение органических компонентов и образование минеральных соединений в биологическом круговороте. Итог второго – консервация органических веществ

в форме новых устойчивых к разложению продуктов – гумусовых кислот. Характер трансформации органических остатков универсален в пределах биосферы и осуществляется не только в почвах, но и в любых других скоплениях мертвого органического вещества, доступного для микроорганизмов, в том числе в сапропелях. Интенсивность двух звеньев трансформации, соотношение между ними, механизм взаимодействия продуктов разложения с компонентами окружающей среды разнообразны и обусловлены всем комплексом условий, в которых они развиваются. Все процессы разложения органических остатков носят биокаталитический характер и протекают при непосредственном участии ферментов микроорганизмов, как вне живых клеток последних, так и внутри их.

Вследствие высокомолекулярной природы большинства компонентов органических остатков процессы трансформации начинаются вне живых клеток и сводятся к гидролитическому расщеплению экзоферментами, после чего продукты расщепления, благодаря уменьшению молекулярной массы, постепенно проникают через клеточные мембраны и подвергаются различным превращениям при участии оксиредуктаз. Если низкомолекулярные продукты разложения растительных остатков изучены хорошо, то количество, состав и свойства высокомолекулярных соединений, образующихся в процессе гидролитического расщепления, малоизвестны, так как невозможно выделить их из почвы без нарушения живых, функционирующих клеток микроорганизмов. В то же время именно эта группа продуктов первичного расщепления, по-видимому, играет решающую роль в формировании молекул гумусовых кислот, так как она находится в непосредственном контакте с массой почвы.

Механизм процесса минерализации органических веществ можно представить таким образом. Начальная стадия – деполимеризация высокомолекулярных соединений под действием ферментативного аппарата микроорганизмов за счет реакций окисления, гидролиза. Особенность биохимической деполимеризации заключается в том, что каждый фермент способен расщеплять только один вид химических связей. Поэтому максимальную скорость деполимеризации имеют такие биополимеры торфов, сапропелей, как целлюлоза и гемицеллюлоза – вещества белковой природы, в молекулах которых мономеры соединены однотипными химическими

связями. Значительно медленнее минерализуются те почвенные биополимеры, структурные единицы которых связаны между собой несколькими типами химических связей, например, лигнин, гумусовые вещества. При этом основная часть лигнина не минерализуется до конечных продуктов, а подвергаясь взаимодействию с азотистыми соединениями, превращается в гумусовые вещества.

Первая фракция гуминовых кислот содержит повышенное число ароматических фрагментов и более устойчива. Во второй больше алифатических цепей, поэтому она менее устойчива в биохимическом отношении. Однако низкая молекулярная масса и высокое содержание полярных групп первой фракции гуминовых кислот обуславливает ее частичный переход в почвенный раствор и последующий вынос. Поэтому гуминовые кислоты характеризуются невысокой физико-химической устойчивостью к вымыванию. Происходящие при этом процессы разложения органических веществ по механизму окислительно-восстановительной деструкции сопровождаются уменьшением молекулярной массы биополимеров сапропелей, торфов, обогащением низкомолекулярных фрагментов полярными функциональными группами и переходом органических соединений в почвенный раствор. При этом многие водорастворимые органические вещества, особенно фульвокислоты, резко повышают геохимическую подвижность элементов и их соединений за счет реакций ионного обмена, комплексообразования и защитного действия на коллоидные растворы [3].

Рассмотрим поэтапную минерализацию различных органических веществ.

Белковые вещества. Сначала вне живых клеток микроорганизмов белки при участии протеаз распадаются на сложную систему пептидов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и ряд других компонентов. Постепенно при дальнейшем гидролизе образуются менее высокомолекулярные продукты, проникающие через мембранные оболочки непосредственно в живые клетки, где и происходит их дальнейшая трансформация под действием обширной группы внутриклеточных ферментов, например, пептидаз – до аминокислот, пуриновых и пиримидиновых оснований, моносахаридов и других относительно простых соединений. Конечными процессами разложения белков являются, как известно, декарбок-сирование, аммонификация, нитрификация,

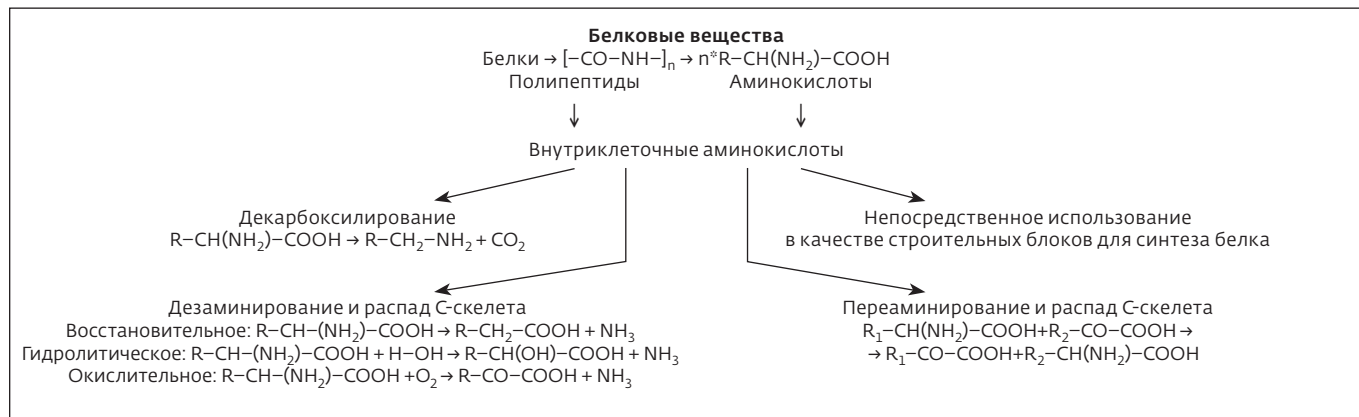


Рис.1. Схема минерализации белков

осуществляемые обширной группой оксидруктаз (рис.1).

Углеводы. Расщепление углеводов также начинается с гидролиза вне живых клеток микроорганизмов, катализируемого обширной группой гидролаз, в результате чего вначале образуется сложная смесь достаточно высокомолекулярных продуктов разложения, например, олигосахаридов, полиуроновых кислот, а затем система низкомолекулярных продуктов гидролиза. В аэробных условиях доминируют моносахариды и уроновые кислоты, в условиях анаэробнозиса - низкомолекулярные органические кислоты и спирты.

Целлюлоза и гемицеллюлоза. Расщепление целлюлозы, вызываемое обширной группой грибов, бактерий и актиномицетов, обусловлено действием "целлюлаз". Это происходит медленнее по сравнению с другими углеводами. Основная причина этого заключается в специфичном строении природных волокон целлюлозы, которые обычно пропитаны лигнином, восками, смолами. Приведем схему расщепления целлюлозы в аэробных условиях. Так, клетчатка под действием ферментов расщепляется на декстрины (β -1-4-ангидроглюкозы), дальнейшее расщепление которых ведет к образованию димеров целлобиозы, затем мономеров клетчатки, а именно молекул β -D-глюкозы. Образование декстринов происходит под действием экзоферментов вне живой клетки, дальнейшее расщепление идет под действием фермента глюкозидазы в живой клетке. Конечные продукты гидролиза β -D-глюкозы - органические кислоты типа угольной и спирты.

Все эти сахара обнаруживаются в ничтожных количествах, так как трансформируется слизистое вещество, так называемое цитофаговое желе

с высокой молекулярной массой. Более интенсивно разлагаются гемицеллюлозы и пектиновые вещества, также при участии различных гидролаз, выделяемых бактериями, грибами и актиномицетами во внешнюю по отношению к клетке среду. В процессе разложения образуется система плохо изученных продуктов гидролитического расщепления, а затем фиксируются наиболее простые компоненты, например, гексозы, пентозы, уроновые кислоты.

Лигнин. До настоящего времени не ясен характер процессов, обуславливающих биологическое расщепление лигнина, хотя постепенное использование этого компонента не только грибами, но и бактериями, актиномицетами несомненно. Происходит оно медленно и длительное время развивается при участии экзоферментов вне живой клетки микроорганизмов. Расщепление лигнина начинается при участии экзоферментов и грибов с диметилирования и окисления, но реальные продукты этой частичной деградации не известны. Предполагается, что расщепление лигнина осуществляется полифенолазами грибов и сопровождается разрывом эфирных связей и связей C-C с образованием различных олигомеров. Если учесть, что, по современным представлениям, молекулы лигнина неоднородны по деталям строения, то становятся очевидными трудности исследования продуктов частичной трансформации этого вещества. Большинство данных получено путем определения лигнина как негидролизующего кислотами остатка разлагающихся материалов, в составе которых всегда значительна доля образовавшихся гумусовых веществ. При более четкой в методическом плане схеме анализа скорость исчезновения лигнина достаточно заметна, хотя

и замедлена по сравнению с интенсивностью разложения углеводов.

Реальное количество лигнинного остатка после удаления растворимых в 0,1 М растворе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и спиртобензоле гемицеллюлоз, целлюлозы и протеинов также относительно быстро уменьшается в процессе разложения. Через полгода сохраняется лишь 47–63% от первоначального количества лигнина при разложении в аэробных условиях и 45–74% при разложении в условиях анаэробнозиса. Через два года остается лишь 26–30% исходного лигнина, содержащегося в наземной части растения, в то время как лигнинный остаток разлагающихся корней сохраняется высоким – 62–73%. На интенсивность разложения лигнина большое влияние оказывает его состояние в растительных остатках, в первую очередь, по-видимому, его связь с другими компонентами тканей.

Липиды и прочие компоненты. Общая схема трансформации липидов не вызывает сомнений (рис.2). Жиры подвергаются гидролизу, осуществляемому липазой с последующим окислением и расщеплением в аэробных условиях. Менее исследован процесс трансформации восков, гликопротеидов, хотя для этой категории соединений несомненны гидролиз и постепенное окисление с последующей полной минерализацией продуктов окисления. Осуществляются эти процессы обширной группой оксигеназ, что и приводит к образованию сложной системы алифатических кислот. Расщепление различных фенольных соединений, а также алкалоидов, пигментов и мно-

гих других органических соединений также, по-видимому, происходит по общей схеме гидролиза и оксиредукции [4].

Гумусовые вещества. Гумусовые вещества образуются при разложении растительных тканей в результате развития специфических процессов гумификации. Убыль гумусовых веществ происходит из-за превалирования процессов минерализации над процессами синтеза. Начальная стадия минерализации – эсполимеризация – осуществляется, главным образом, ферментативным аппаратом микроорганизмов и частично за счет абиотических реакций окисления, гидролиза и др. Процесс сопровождается уменьшением молекулярной массы биополимеров и обогащением низкомолекулярных фрагментов полярными функциональными группами. Это создает предпосылки перехода многих органических соединений в растворимую форму, что характерно для фульвокислот, которые резко повышают химическую подвижность элементов и их соединений за счет реакций ионного обмена, комплексообразования и др. Характерная особенность гуминовых кислот – гетерогенность, которая проявляется в различном соотношении ароматических фрагментов и алифатических цепей, соединенных между собой большим многообразием химических связей. По этой причине даже в пределах одной макромолекулы отдельные фрагменты могут разрушаться с различной скоростью.

Конечные продукты трансформации любых компонентов органических остатков – CO_2 , H_2O и NH_3 , а также, в зависимости от степени аэробнозиса, ряд окисленных или восстановленных продуктов. Скорость разложения веществ различна и регулируется комплексом причин, среди которых химический состав, степень увлажнения, аэробнозис, температура среды. Наиболее интенсивно разложение большинства химических остатков идет в течение первых трех месяцев в аэробных условиях при оптимальных влажности и температуре.

Существенное влияние на скорость разложения оказывает уровень питательного режима микроорганизмов, то есть химический состав органических остатков. Каждый фермент способен расщеплять только один тип химических связей, поэтому максимальная скорость минерализации характерна для тех веществ, в молекулах которых имеются однотипные химические связи. Значительно медленнее минерализуются веще-

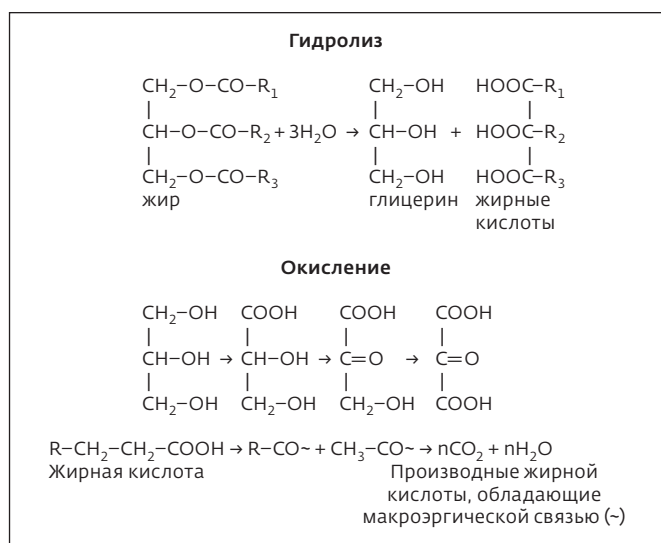


Рис.2. Схема трансформации жиров

ства, структурные единицы которых связаны между собой несколькими типами химических связей. Не требует доказательств тот факт, что минерализация органических веществ происходит под значительным влиянием микроорганизмов. Большая часть органического вещества, синтезированного первичными продуцентами, попадает в почву, где трансформируется гетеротрофными организмами, главным образом бактериями и грибами. По мере разложения питательные элементы, содержащиеся в растительных остатках, высвобождаются и могут быть вновь использованы растениями.

Мобилизация биогенных элементов – результат взаимодействия конечных и промежуточных продуктов микробиологической трансформации растительных остатков, таких как CO_2 , органические кислоты, комплексобразователи, органические восстановители с минеральными компонентами почв или новообразующими породами. Кроме того, повышение содержания подвижных элементов может быть вызвано процессами, связанными с метаболизмом микроорганизмов.

Выявлено существенное различие в кинетике образующихся лабильных форм катионов в зависимости от природы минерализуемого вещества. Различия обусловлены в первую очередь разным характером разложения этих соединений. Довольно интенсивно с относительно одинаковой скоростью в аэробных условиях разлагаются углеводы, протеины и вещества, экстрагируемые спиртобензолом. Медленнее в первый период разложения снижается количество лигнинного остатка. Замедление процессов разложения протеинов чаще всего обусловлено ресинтезом их вторичных форм в массе микроорганизмов.

Почвенные микробиоценозы подвержены регулярным процессам высушивания, увлажнения, замораживания, оттаивания, которые приводят к значительным изменениям физико-химических или биологических свойств почвы. Установлено, что в зависимости от влажности формируются разные микробные сообщества, например, при увеличении влажности количество бактерий растет, а грибов снижается. Однако у различных видов бактерий отзывчивость на увлажнение различается. Экспериментальные данные свидетельствуют о зависимости интенсивности процессов минерализации от степени увлажненности и температуры почв: при высокой влажности интенсивно происходит минерализация микробной биомассы, содержащей значительное коли-

чество питательных веществ. Применение удобрений в условиях низких температур снижает интенсивность процессов минерализации и усиливает иммобилизацию, которая предохраняет усвояемый азот от вымывания. Анаэробнозис, как и следовало ожидать, тормозит процессы разложения всех компонентов органических остатков, но наиболее это выражено в первый период инкубации. К концу инкубационного срока в течение двух лет влияние анаэробнозиса сказывается слабее.

Известны многочисленные работы по исследованию влияния реакции почвы на скорость разложения растительных остатков в ней. Обнаружено, что кислая реакция тормозит разложение органических остатков из-за угнетения бактериальной микрофлоры и стимуляции развития грибов. А нейтральная реакция, а также насыщение обменным кальцием усиливает эти процессы и полную минерализацию. Таким образом, физико-химические свойства всегда прямо или косвенно влияют на скорость разложения органических веществ. Прямое влияние проявляется в степени развития процессов химического взаимодействия компонентов, например, реакции солеобразования, сорбции и др. Косвенное влияние сказывается на регулировании интенсивности жизнедеятельности микрофлоры и ее группового состава, например, доминирование грибной и бактериальной микрофлоры.

Экспериментально доказано действие органической составляющей сапропелей на содержание органического вещества почвы. Благодаря постепенной минерализации органического вещества эффективность сапропелей сохраняется достаточно высокой на второй и последующие годы после внесения. В условиях анаэробнозиса вторичные процессы приводят к упрочнению молекул органических соединений. Разложение сапропелей происходит медленнее, чем соломистого навоза, это связано с особенностями состава органического вещества сапропелей, обогащенного жирами, восковыми соединениями, смолами. Также предполагается, что после первого периода разложения оставшееся органическое вещество будет минерализоваться с меньшей скоростью, чем органическое вещество торфа и навоза. Однако на сегодняшний день интенсивность процессов минерализации органического вещества сапропелей практически не изучена [3]. В меньшей степени исследованы вопросы влияния сапропелей на поведение фосфора и калия

в почве. Органические сапропели увеличивают запас усвояемых фосфатов на 7,1-12,2%, повышают содержание других макроэлементов, например, кальция, магния, серы, а также концентрацию солей в почвах.

Одна из особенностей сапропелей состоит в том, что скорость минерализации азотсодержащих соединений со временем может снижаться, обеспечивая длительное последствие сапропелевых удобрений. Достаточно высокую степень минерализации сапропелей в первые годы после внесения в почву можно объяснить обогащенностью органической части легкогидролизуемыми веществами. Бесспорно проявляется и многокомпонентный состав органического вещества, обогащенного жирами, восками, смолами и, разумеется, количественным и качественным составом микрофлоры. Понятно, что процессы трансформации со временем замедляются, поскольку сохраняются труднодоступные для микроорганизмов и ферментов компоненты органического вещества. Экспериментальные результаты по минерализации сапропелей довольно противоречивы. Предположительно наименее биохимически устойчивыми компонентами сапропелей являются углеводные цепи, состоящие из галактозы, глюкозы, арабинозы, ксилозы и рамнозы. В аэробных условиях они будут разлагаться с образованием серии низкомолекулярных органических кислот, например, муравьиной, уксусной, масляной, молочной и смеси спиртов.

В процессе минерализации сапропелей отмечены изменения в количестве водорастворимых веществ, гуминовых кислот, содержание которых возрастает в 1,5-2 раза, но одновременно наблюдается снижение органических веществ и легкогидролизуемых соединений, за счет которых образуются гуминовые кислоты и водорастворимые соединения. Если говорить о динамике минерализации сапропелей в зависимости от их типовой принадлежности, то следует отметить, что наибольшую скорость минерализации имеют сапропели с низкой зольностью, медленнее минерализуются сапропели с высокой зольностью и наибольшую устойчивость к разложению проявляет известковый сапропель.

Сапропели - органические и донные отложения пресноводных водоемов, прудов, озер - представляют собой "подводную форму гумуса". Они образуются в результате биохимического и химического превращения отмирающей растительности, животного мира в условиях избыточного

увлажнения и ограниченного доступа воздуха, а также привносимых в водоем водой и ветром органических и минеральных примесей. Состав и свойства озерных отложений определяются естественно-географическими условиями региона, в частности, климатическими, геологическими, геоморфологическими, гидрогеологическими, характером растительности и хозяйственной деятельностью человека [4].

Самые верхние слои сапропелевых отложений (пелоген) - это слои сильнообводненные, разжиженные и еще не сформированные. В них при недостатке кислорода в основном и происходит процесс становления сапропеля. Сапропели характеризуются как современные тонкоструктурные коллоидные отложения континентальных водоемов, содержащие значительное количество органического вещества, микроскопических водных организмов, некоторое количество неорганических компонентов и минеральных примесей от 12 до 80%. Органическое вещество составляет менее 15% в переводе на сухое вещество. Источником органического вещества являются прижизненные выделения населяющих водоем растительных и животных организмов. В его состав входят белки, пептиды, аминокислоты, углеводы, органические кислоты, липиды, углеводороды, витамины, гормоны, гумусовые вещества и металлоорганические компоненты, но основную массу растворенного органического вещества образует аквагумус, состоящий из трудно разлагаемых веществ типа гуминовых кислот [1,2].

Одна из составных частей сапропелей - детрит, это взвешенное, медленно оседающее вещество. Он образуется из продуктов распада организмов и минеральных веществ, в частности, продуктов речных наносов, хозяйственных стоков и размыва берегов. К нему относятся самостоятельные минеральные включения, представленные частицами кварца, глины, полевых шпатов, пирита, магнетита, и органоминеральные комплексы - соли гуминовых и фульвокислот. Микробиологический состав сапропелей представлен бактериями, грибами и актиномицетами. Общее количество микроорганизмов в поверхностных слоях озерных отложений составляет сотни миллионов на 1 г сырого ила. Большая часть бактериальных организмов сапропелей относится к аммонификаторам и нитрификаторам [3]. Микробиологический состав водных организмов сапропелей представлен также водорослями, например, диатомовыми, сине-зелеными, протококковыми

и другими, а также животными, например, моллюсками, рачками и т.д. Химический состав сапропелей весьма разнообразен в зависимости от типа сапропелевой залежи и глубины залегания. Так, с учетом водоминерального режима отложения делятся на три типа: автохтонные, смешанные и аллохтонные.

Автохтонные отложения образуются в водоемах, имеющих незначительный сток. При этом образуются, как правило, органические, кремнеземистые, органоминеральные и минеральные сапропели. Отложения аллохтонного типа имеют озера, для которых характерна окислительная среда, способствующая минерализации органических веществ. Образуются также песчаные, глинистые и глинисто-известковистые сапропели. Смешанный тип отложений занимает промежуточное место и довольно разнообразен по своему составу. Наиболее характерными отложениями этого типа являются водорослевые и водорослево-глинистые сапропели.

Содержание органического вещества может варьироваться в пределах 15–75%. Компонентный состав органического вещества достаточно сложен. Сапропели отличаются достаточно низким содержанием битумов – 6,0–8,4%. Содержание гуминовых кислот в гумусовых веществах может составлять 50% и выше, из них до 60% гуминовых кислот представлено аминокислотами. Содержание и структура гуминовых кислот влияет на такие важные свойства, как биологическая активность, биохимическая устойчивость, клеящая способность и другие, которые определяют направление использования сапропелей в народном хозяйстве. Легкогидролизуемые вещества составляют 6,0–53,9% на органическое вещество. В сапропелях незначительна концентрация трудно гидролизуемых веществ – 0,1–14,4%, а содержание негидролизуемого остатка колеблется в пределах 10,8–57,7% на органическое вещество.

Сапропели относятся к органическим осадкам с высоким содержанием азота – до 6% на органическое вещество. В них идентифицированы биологически активные вещества и ферменты, обнаружены витамины В₁₂, В₁, В₂, В₃, В₆, В₉, Е, С, Д, Р, а также каротиноиды. Наличие антибиотических веществ, обладающих способностью подавлять действие патогенных микроорганизмов, весьма важно при использовании сапропелей в сельском хозяйстве и в медицине. Количественный и качественный состав минеральных компонентов в сапропелях зависит от поступления веществ

в озера с речным, грунтовым или поверхностным стоком, а также от комплекса физико-химических и биологических процессов, происходящих в самом водоеме и приводящих к возникновению аутогенных формирований.

Зольность сапропелей колеблется от 19 до 88%. Зола сапропелей представлена в основном оксидами кремния, а также оксидами калия, алюминия, железа и микроэлементами, например, медью, цинком, кобальтом, молибденом, никелем, бором [4]. Содержание оксидов в золе сапропелей северо-западного региона колеблется и составляет: SiO₂ – 13,1–50,1%, CaO – 3,1–69,8%, MgO – 1,6–2,2%, Al₂O₃ – 2,6–5,4%, Fe₂O₃ – 3,7–8,4%, Na₂O – 0,1–0,2%. Целый ряд видов сапропелей характеризуется повышенным содержанием минеральной части – 70–75%. Это имеет положительное значение в случае карбонатных отложений, так как их минеральную часть составляют карбонаты. Кальций в сапропелевых удобрениях отличается высокой подвижностью, поэтому сапропель, включающий более 20% на сухое вещество карбонатов кальция, можно рассматривать как известковый материал. В кремнеземистом сапропеле, обладающем высокой зольностью, отмечено повышенное содержание песка (кристаллический SiO₂). В сапропелевых отложениях отдельных месторождений встречается повышенное содержание Fe₂O₃ – 5–20% на сухое вещество. Железо и алюминий в сапропелях, особенно при pH ниже 5,0–4,5, обладают подвижностью. Так, в подвижной форме находится 40–70% железа от общего количества, причем до 40% подвижного железа представлено закисной формой [1, 2].

Фосфор в сапропелях относится как к органическому, так и к минеральному веществу. В органическом сапропеле его содержание составляет 0,11–2,4%; смешанном – 0,1–2,5%; кремнеземистом – 0,14–1,86%, карбонатном – 0,04–1,2% на сухое вещество. Калия в сапропелях содержится в количестве 0,07–3,2% на сухое вещество. Бедны калием отложения органического типа (0,07–0,8%). Его количество возрастает при переходе к более минерализованным типам и составляет в смешанном сапропеле 0,16–1,1%, в карбонатном – 0,03–1,14%, в кремнеземистом – 0,5–9%. Таким образом, содержание фосфора и калия в сапропелях невысокое, соответственно около 0,1–0,3% и 0,1–0,6%. Количество подвижных форм фосфора составляет 13–19%, а калия 3–5%. Содержание гуминовых кислот колеблется от 11 до 43%, фульвокислот – от 2 до 24%, целлюлозы – от 0,5 до 6%, битумов – от 6 до 17%.

Важным биологическим компонентом для жизни растений является сера. Она составляет 0,1-2,8% на органическое вещество, уровень в золе не более 3% на сухое вещество. Высокий уровень серы (более 3%) обуславливает заметное течение реакций, вызывающих снижение рН удобрения, но такой сапрпель встречается редко. Азот сапрпелей имеет органическую, преимущественно белковую, природу. Аммиачный азот составляет не более 1% от общего, а подвижный занимает 18-20% и более.

Одна из важнейших особенностей сапрпелей - коллоидная структура. Органические коллоиды сапрпелей способны поглощать большое количество воды. Из всего многообразия компонентов сапрпелей только битумы являются гидрофобными. Полная влагоемкость сапрпелей может составлять около 98%. Естественная влажность сапрпелей изменяется в диапазоне 73-97%, поэтому они имеют вид желеобразной массы с консистенцией, близкой к сметанообразной, и обладают рядом специфических свойств. Они медленно сохнут, а высохнув до влажности менее 20%, превращаются в твердую массу, которая выдерживает значительные механические нагрузки до 125 г на 1 см². Характерно, что порошок такого сапрпеля практически не намокает. Промороженный сапрпель быстро высыхает до влажности 18-20% и становится рыхлым, а после оттаивания утраченных свойств не восстанавливает [4].

Сапрпелевые отложения делятся на классы, отражающие соотношение и состав органических и минеральных компонентов. По такой классификации сапрпелевые отложения подразделены по содержанию и характеру органического вещества, золы и извести на пять основных групп: сапрпели, сапрпелиты, сапрпелевая известь, или сапрпелевый торф (см. табл.). По зольности сапрпели делятся на малозольные, содержащие более 70% органического вещества, средnezольные - 50-70%, высокозольные - 20-50%. Выделяются следующие типы сапрпелей: органический (содержание золы 7-30% на абсолютно сухое вещество), смешанный (32-56%), кремнеземистый и карбонатный (40-85%). К кремнеземистым относятся сапрпели, зольность которых выше 30% и содержание оксида кремния в золе не менее 30%. В карбонатных сапрпелях содержание карбонатов должно быть не менее 30%. К смешанным относятся сапрпели, зольность которых выше 30%, а содержание оксидов кремния и

кальция примерно равно. Сапрпели характеризуются высокой емкостью поглощения, например, органические имеют емкость поглощения в среднем 75 мг-экв/100 г сухого вещества, кремнеземистые - 64 мг-экв/100 г, смешанные - около 70 мг-экв/100 г [3].

Поглотительная способность сапрпелей обусловлена органическими, в основном гумусовыми веществами и минеральными соединениями высокой степени дисперсности. Поглощающий комплекс сапрпелей насыщен преимущественно основаниями кальция и магния. Степень насыщенности основаниями колеблется от 23 до 97%. Более 50% органического вещества сапрпелей приходится на гумусовые вещества, большую часть которых составляют гуминовые кислоты. Общее количество гуминовых кислот зависит от биологической продуктивности и кислородного режима водоема. На дне проточных водоемов накапливаются более окисленные продукты с высоким содержанием гуминовых кислот.

Выделяют четыре группы сапрпелевых отложений:

- месторождения непроточных водоемов, которые формируются при дефиците кислорода, содержание в них гуминовых кислот составляет 6-12%;
- месторождения слабопроточных водоемов, в которых содержание гуминовых кислот составляет 12-20%;
- месторождения проточных водоемов, содержание гуминовых кислот в которых составляет 20-30%;
- месторождения со значительным привнесом гумусового материала из зон окружающих заболоченных водосборов, в результате образуется торфосапрпель, содержание гуминовых кислот в котором более 30%.

Характерная особенность гуминовых кислот сапрпелей заключается в низком атомном соотношении C:H, что свидетельствует о незначительном вкладе ароматических структурных единиц в построение их молекул. Гуминовые кислоты сапрпелей восстановлены и имеют отрицательный знак степени окисления. Их генетическая особенность - высокое содержание азота и узкое соотношение C:N. Заметим, что 60-88% гуминовых кислот сапрпелей находится в гидролизуемых фрагментах их молекул, то есть эта его часть может быть легко утилизирована микроорганизмами [3].

Классификация сапропелевых отложений

Группы и подгруппы сапропелевых отложений	Органические вещества, %	Зольность, %	CaCO ₃	Глина, пески, другие минеральные вещества, %	Применение в сельском хозяйстве
Сапропели, содержание органического вещества более 50%					
Малозольные	70	30	10	30	В качестве удобрения, в животноводстве и для известкования почв
Высокозольные	50-70	30-50	10	20	
Известковистые	50-90	50	10-30	40	
Известковые	50-70	30-50	30-50	20	
Сапропелиты, содержание органического вещества 20-50%					
Глинистые, песчаные	20-50	50-80	10	40	В качестве удобрения, в животноводстве и для известкования почв
Известковистые	20-50	50-80	10-30	20	
Известковые	20-50	50-80	30-50	50	
Сапропелистая озерная известь, содержание карбоната кальция более 50%					
	20-50	50-80	50-80	30	В качестве удобрения и для известкования почв
Ил (озерный или прудовый)					
Глинистый, песчаный	20	80	70	70	В качестве удобрения и для известкования почв
Известковый	20	80	10-50	30	
Торф сапропелистый					
	75	25	10	15	В качестве удобрения

У гуминовых кислот сапропелей в гидролизатах, полученных под действием раствора соляной кислоты 6-нормальной концентрации, обнаружено 16 аминокислот, например, аспарагиновая, глутаминовая, треонин, пролин, метионин и др. Они присутствуют в виде полипептидных цепей, что предопределяет возможность их быстрой минерализации. Содержание кислот в ряде сапропелей может достигать 10-20% на органическое вещество. Более 90% молекул гуминовых кислот представлены гидролизуемым углеводно-полипептидным комплексом в сочетании с соединениями жирного ряда при незначительной концентрации ароматических структурных единиц. Продуктами микробиологического разложения гуминовых кислот и других органических веществ сапропелей в аэробных условиях являются низкомолекулярные жирные кислоты, летучие органические кислоты, спирты, углеводороды, а в конечном итоге – CO₂, CH₄, H₂S, H₂ и др., что приводит к возникновению в водоемах процессов эвтрофии, при которых они теряют способность к самоочищению и неминуемо заболачиваются.

Наряду с органическими веществами сапропелевые отложения содержат целый комплекс микроэлементов, без которых нельзя достичь баланса в питании сельскохозяйственных культур и удовлетворить потребности земледелия. В то же время увеличение антропогенных воздействий на экосистемы, высокие требования к чистоте и качеству сельскохозяйственной продукции вызывают необходимость строгого контроля за внесением в почву с удобрениями тяжелых металлов.

Важный фактор, определяющий наличие микроэлементов в почве и в сапропеле, – гумусированность. Гумусовые вещества, имея большую сорбционную способность, могут связывать микроэлементы в форме комплексных органоминеральных соединений. Комплексообразователями в системе органоминеральных производных гуминовых кислот служат металлы переменной валентности, или металлы, легко образующие амфотерные соединения (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Fe, Mn, Al). Гуминовые кислоты увеличивают растворимость осадков тяжелых металлов, причем большинство органических лигандов образует с тяжелыми металлами более прочные связи, чем

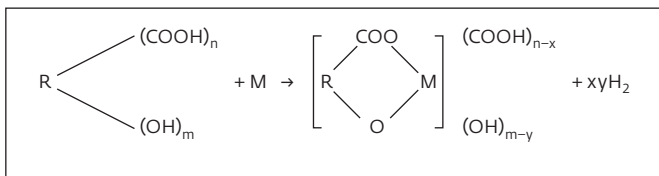


Рис.3. Схема образования комплексных органоминеральных соединений. М – $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_2^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^{2+}$; n, m – степени поликонденсации и полимеризации; R – радикалы соответствующих органических соединений; x, y – число молекул водорода

неорганические анионы. Металл, вступая во взаимодействие с гуминовыми кислотами, вытесняет водород из кислых функциональных групп и образует комплексную соль, входя в анионную часть молекулы (рис.3). Таким образом, механизм процесса минерализации органических соединений весьма сложен.

В целом следует признать, что в гумусе сапропелей содержится несколько меньше питательных веществ для растений по сравнению с его содержанием в почвенном гумусе. Однако это компенсируется применением минеральных удобрений. С ростом гумуса увеличивается поглощательная способность почвы, в результате уменьшаются потери водорастворимых минеральных удобрений, вымываемых в нижележащие почвенные горизонты и загрязняющих грунтовые воды и водоемы, то есть с ростом количества

внесенных сапропелей повышается способность почвы удерживать водорастворимые и газообразные вещества. В результате через определенный период времени гумус сапропелей становится кладовой всех питательных веществ и почти не отличается от почвенного гумуса. Одновременно с ростом слоя гумуса повышается эффективность применения минеральных удобрений на легких почвах, снижается загрязненность поверхностных и грунтовых вод, что способствует улучшению состояния окружающей среды. Если учесть, какую прибавку продукции на фоне минеральных удобрений дает одна тонна сухого органического вещества сапропеля за весь период последствия, то есть в течение пяти и более лет с момента внесения, то всегда в сравнении с навозом сапропель будет выигрывать.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванова Т.А., Керечанина Е.Д.** Минерализация сапропелей и модифицированных смесей в полевых условиях. – Земледелие, 2009, №1, с.24–25.
2. **Керечанина Е.Д., Иванова Т.А.** Минерализация сапропелей в лабораторных условиях. – Земледелие, 2011, №5, с.24–25.
3. **Косов В.И.** Сапропель. Ресурсы, технологии, геозология. – СПб: Наука, 2007, 224 с.
4. **Иванова Т.А.** Базовые модели переработки полимерных и природных высокомолекулярных материалов / Т.А.Иванова. А.М.Воскресенский. Е.А.Кучинская. – СПб, В.Луки, 2003, 192 с.

РАСШИФРОВАН ГЕНОМ КОФЕ

Ученые секвенировали геном кофейного дерева и выяснили происхождение генов, кодирующих самое популярное психотропное средство на планете – кофеин. Результаты исследования представлены в журнале Science. Описана черновая геномная последовательность растения *Coffea canephora* (больше известного как робуста) – оно дает порядка 30% мирового урожая кофе. Аравийский кофе (*Coffea arabica*) более популярен, так как его вкус не такой кислый из-за пониженного содержания кофеина. Сравнение с геномами других растений (в том числе винограда и томата) пока-

зало, что у кофе имеются большие семьи генов, связанных с выработкой алкалоидов и флавоноидов. Эти вещества и придают характерный аромат кофе и горький вкус бобам. Робуста также может похвастаться богатым набором N-метилтрансфераз – ферментов, которые участвуют в выработке кофеина.

Выяснилось, что все "кофейновые" ферменты робусты ближе к другим генам кофе, чем к аналогичным ферментам чая и какао. Таким образом, способность вырабатывать кофеин возникла у кофейного дерева самостоятельно, а не была унаследована от обще-

го с другими растениями предка (иначе эти ферменты были бы более похожи).

Предложены две гипотезы важности кофеина для самого *Coffea canephora*. В листьях это вещество отпугивает насекомых, а в плодах и семенах подавляет рост растений-конкурентов. В другом недавнем исследовании отмечено, что у насекомых-опылителей вырабатывается зависимость от кофеина – они возвращаются к растениям за добавкой. Возможно, некоторым другим живым существам также присуща эта зависимость.

Источник: *Лента.Ру*