

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФГБНУ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РИСА»

А. Х. ШЕУДЖЕН

АГРОХИМИЯ

Часть 4.

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ АГРОХИМИЯ

Допущено Министерством сельского хозяйства Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение»

Краснодар – 2016

ББК 40.4я73
УДК 631.8(075.8)
Ш 52

Рецензенты:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации,
академик РАН
В.Г. Минеев
г. Москва, МГУ

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,
академик РАН
В.Г. Сычев
г. Москва, ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова

Ш 52 Шеуджен, А.Х. Агрохимия. Ч. 4. Фундаментальная агрохимия: учеб. пособие / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – 529 с.

В учебном пособии изложены фундаментальные положения агрохимии, прежде всего, минеральное питание и химический состав растений, агрохимические свойства и биологическая активность почвы в связи с применением агрохимических средств для оптимизации минерального питания растений. Освещены вопросы регулирования метаболизма биогенных элементов у растений внесением удобрений.

Расчитано на преподавателей, научных сотрудников, аспирантов, магистров и бакалавров, обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение», а также специалистов, работающих в сфере наукоемких агротехнологий.

ISBN 978-5-7882-0245-7

© Шеуджен А.Х., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Все свойства, все признаки всякого явления и тела находятся в процессе непрерывного изменения, и задача науки выяснить направление каждого из этих изменений и темп, с которым они совершаются.

В.Р. Вильямс, 1927

Сохраняя свое основное содержание и главную задачу – регулирование круговорота веществ в агроэкосистемах, агрохимия расширяет свои горизонты познания природы и важнейшие функции обеспечения человечества на Земле высококачественными продуктами питания. В этой связи она занимает прочное положение среди таких фундаментальных наук, как почвоведение, физиология и биохимия растений, микробиология, биогеохимия, экология и радиология.

В.Г. Минеев, 2004

Одной из важнейших задач, стоящих перед агропромышленным комплексом Российской Федерации, является интенсификация развития земледелия, преобразование его в высокоразвитый сектор экономики. Решение данной проблемы возможно лишь при квалифицированном применении удобрений и других агрохимических средств в агроценозах.

Удобрения – самое эффективное средство повышения плодородия почв, количества и качества урожая. Об этом еще 2 тысячелетия назад хорошо сказал Колумелла (4–70 гг. до н. э.): «Удобрение ликвидирует истощение почвы и создает условия для высоких и устойчивых урожаев. Термин «удобрение» образован от слова «добро». Удобрить – сделать добрым, пригожим, благородным. Эффективное применение удобрений в конкретных земледельческих провинциях страны невозможно без знания механизма взаимодействий в системе удобрение-почва-растение в процессе жизнедеятельности последнего.

Патриарх отечественной аграрной науки профессор И.С. Стебут (1833–1923) писал: «Для того чтобы знать, как лучше удобрить землю, необходимо знать почву, которую следует удобрить, растение, для которого следует удобрить почву, отношение растения к почве и веществам, которыми удобряют почву». «Одним из главных предметов изучения и забот человека, – отмечал основоположник московской школы физиологов профессор К.А. Тимирязев (1843–1920), – должно быть растение. Объективный контроль состояния посевов, «разговор» с растением должны закрыть доступ неправильным рекомендациям по удобрению культур, а точнее знания о происходящих в растениях химических изменениях во время его роста и развития, позволяют принимать научно обоснованные решения при выращивании сельскохозяйственных культур».

Управление плодородием почв с целью повышения продуктивности агроценозов и является главной задачей фундаментальной агрохимии. Она служит научной основой химизации земледелия и охватывает ряд фундаментальных наук, прежде всего, почвоведение, физиологию и биохимию растений.

Основоположник отечественной научной школы агрохимиков академик Д.Н. Прянишников писал: «Агрономическая химия не есть нечто параллельное с физиологией, почвоведением, земледелием, но она идет как бы в поперечном направлении, проникая внутрь этих дисциплин и охватывая в каждой из них все то, что подлежит исследованию химическими методами:

это части того же научного материала, объединенные по иному принципу в особую дисциплину. А раз это есть применение другого классификационного принципа, то нет ничего удивительного, что в известных пунктах перекрещиваются пути дисциплин, выделенных по различным признакам» (рис. 1).

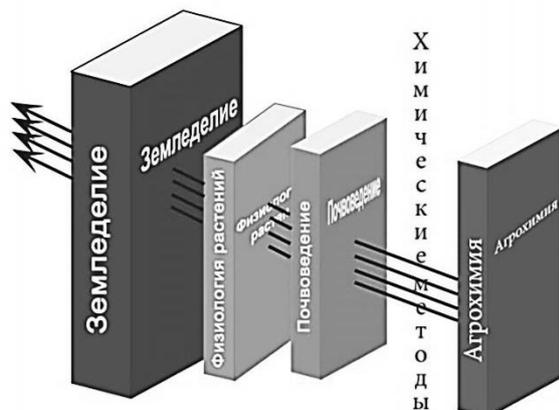


Рисунок 1 – Взаимосвязь системы «агрохимия—почвоведение—физиология растений—земледелие»

Истоки агрохимической науки уходят в глубокую древность и связаны с зарождением и постепенным развитием земледелия – одной из основных отраслей деятельности человека. О плодородии, как основном свойстве почвы давать урожай, знали уже первые земледельцы. Именно этим объясняется постоянное освоение новых земельных участков и размещение на них посевов, как только урожаи на предыдущих начинали снижаться. Последующие тысячелетия развития человечества были периодом накопления разрозненных фактов, наблюдений, гипотез, передававшихся из поколения в поколение. Задолго до возникновения агрохимии как науки земледельцы не только имели довольно стройные, хотя и часто ошибочные, представления о питании растений и плодородии почвы, но и использовали различные приемы сохранения почвенного плодородия.

Период первичного накопления разрозненных фактов о плодородии почв и способах их удобрения связан с совершенствованием земледелия в глубине веков неолита и бронзы (11–10 тыс. лет до н. э.). В это время человек уже сопоставлял почвы по их плодородию, отличая песок от суглинка, болото от сухого места, а к почве относился как среде обитания растений.

Древнегреческий мыслитель *Аристотель* (384–322 гг. до н. э.) был первым, кто изложил наиболее значительные сведения об основах агрохимии. Он отмечал четыре ступени природы: неорганический мир, растение, животное, человек. Считал, что растениям нужны четыре стихии: вода, воздух, земля, огонь. Аристотель сформулировал *теорию питания растений готовой пищей*. Сравнивая жизнь растения и животных, он заметил, что последние выделяют экскременты, а первые – нет. Отсюда сделал вывод, что растения корнями всасывают из земли уже готовую пищу и поэтому в их организме не образуются экскременты.

Голландский естествоиспытатель *Ян Баптист ван Гельмонт* (1579–1644) провел первый агрохимический эксперимент и на основе полученных результатов предложил *теорию водного питания растений*. Суть его эксперимента заключалась в следующем: желая установить, за счет чего создается вещество растения, он взял 200 фунтов высушенной в печи почвы, поместил ее в глиняный сосуд и поса-

дил в него ветвь ивы, весившую 5 фунтов. Почву в сосуде поливали дождевой водой; через пять лет дерево ивы было выкопано, оно весило более 169 фунтов (листья не убирались осенью, они оставались в сосуде). По окончании опыта ван Гельмонт снова высушил почву, и «получил те же самые 200 фунтов, как и в начале опыта, за исключением примерно 2 унций». На этом основании ван Гельмонт сделал вывод, что 169 фунтов древесины, коры и корней, т. е. вся растительная масса была создана за счет воды, вносившейся в сосуд при поливе. Ошибка ученого заключалась в том, что он не учитывал усвоение растением углерода из углекислоты воздуха, о чем в то время еще ничего не было известно.

Шведский агрохимик *Юхан Готтишалк Валлеруус* (1709–1785) в 1761 г. издал первое научное руководство по агрономической химии: «Химические основы земледелия» и сформулировал *теорию гумусного питания растений*. Он ошибочно полагал, что гумус непосредственно усваивается растениями через корни, а зольные вещества, по его мнению, лишь способствуют его растворению. Широкому распространению этой ошибочной теории способствовал авторитетный немецкий ученый-земледелец *Альбрехт Даниэл Тэер* (1752–1828), который также считал гумус почвы единственным источником питания растений, а минеральные вещества лишь способствуют переводу его в удобоусвояемую форму. Теория гумусного питания надолго увела ученых и практиков от правильного пути познания питания растений.

Коренной поворот во взглядах на питание растений произошел лишь в 1840 г., когда знаменитый немецкий ученый-агрохимик *Юстус фон Либих* (1803–1873) в своем классическом труде «Химия в приложении к земледелию и физиологии» подверг критике теорию гумусного питания и первым выдвинул *теорию минерального питания растений*. Он в популярной форме изложил причины истощения почвы и доказал необходимость внесения минеральных удобрений для воспроизводства их плодородия.

В России профессор Московского университета *Павлов Михаил Григорьевич* (1793–1840) впервые связал химию с агрономией. В 1825 г. он издал книгу под названием «Земледельческая химия с предварительным изложением к сей части, и ко всей науке сельского хозяйства – приготовительных сведений из известных наук с показанием разных способов землеудобрения и начертанием правил пахания». Это, по сути, было первое научное руководство по агрохимии, изданное в нашей стране. В книге сообщалось об успешном применении на заболоченных почвах не только навоза, сидератов, но и извести, гипса, костной муки. М.Г. Павлов считал главной задачей удобрения «исправление недостатка почв, не имеющих всех качеств земли плодородной». Однако он придерживался ошибочной теории гумусного питания растений, поэтому современники называли его «русским Тэером».

Выпускник Харьковского университета (1836) и Гогенгеймского высшего земледельческого института (1845) профессор *Калиновский Яков Николаевич* (1814–1903) в 1863 г. организовал в Московском университете первую в России кафедру агрономической химии. Он был страстным пропагандистом агрохимических знаний, неоднократно выступал на страницах журнала «Вестник естественных наук» со статьями о необходимости учреждения в России высших сельскохозяйственных институтов.

Ильенков Павел Антонович (1821–1877) первый заведующий (1865) кафедрой органической и агрономической химии в Петровской земледельческой и лесной академии в обширном труде «Лекции по агрономической химии» (1872) изложил основы этой науки. П.А. Ильенков был своеобразным «локомотивом» агрохимии в России. Он перевел с немецкого знаменитую книгу своего учителя

Юстуса Либиха «Химия в приложении к земледелию и физиологии», устроил агрохимическую лабораторию при возглавляемой им кафедре, разработал способ получения фосфорного удобрения переработкой костей щелочами.

Энгельгардт Александр Николаевич (1832–1893) был первым ученым в России, доказавшем возможность применения фосфатов в качестве непосредственного удобрения без предварительной химической обработки, а только подвергая их размолу до состояния тонкой муки. В Петербургском земледельческом институте он читал курс по органической и агрономической химии. В 1878 г. эти лекции были изданы отдельной книгой под названием «Химические основы земледелия». А.Н. Энгельгардт придавал большое значение химии и физиологии растений как наукам, которые должны указать практические пути для повышения производительности почвы. В своем труде он обращается к рассмотрению вопроса о том, из каких элементов состоит растение, в виде каких соединений могут эти элементы усваиваться растениями, что происходит с растениями, когда они поедаются, сгорают или гнивают, различным образом перерабатываются в технике, и куда деваются элементы, из которых состоит растение.

Путеводной звездой агрохимических знаний была книга заведующего кафедрой органической и агрономической химии Петровской земледельческой и лесной академии *Густавсона Гавриила Гавриловича* (1842–1908) «Двадцать лекций по агрономической химии» (1889). «Основной целью курса агрохимии, – писал он, – является рассмотреть взаимосвязь процессов и дать научное обоснование тем явлениям, происходящими в природе, с которыми часто приходится иметь дело сельскому хозяину». Агрономическая химия обязана Г.Г. Густавсону усовершенствованием методов исследования, в частности, определения углерода в почвах.

Становление агрономической химии протекало под влиянием химии, физики и различных областей знаний биологии, из которых наибольшее значение имел раздел физиологии растений о минеральном питании. Подводя итоги развития научного земледелия за все предшествующие 19 столетий, К.А. Тимирязев писал: «Земледелие стало тем, что оно есть, только благодаря агрономической химии и физиологии растений».

Развитие научных основ агрономической химии в нашей стране во многом связано с именем академика *Прянишникова Дмитрия Николаевича* (1865–1948). Им в 1900 г. впервые был опубликован фундаментальный учебник «Учение об удобрении», который в 1922 г. вышел 5-м изданием. По сути, этот труд охватывал полный курс прикладной агрохимии, т. е. содержание учебника соответствовало требованиям, предъявляемым сельскохозяйственным производством к данной дисциплине, как прикладной науке.

В начале 30-х гг. XX столетия в связи с коллективизацией сельского хозяйства страны, предусматривающей широкое применение удобрений, важнейшей задачей агрономической науки становится изучение теоретических основ химизации земледелия. Центром агрохимических исследований стали работы по изучению:

- закономерностей минерального питания растений в связи с применением удобрений;
- роли биогенных элементов в жизнедеятельности растений в связи с оптимизацией их минерального питания, которые определяют не только величину, но и качество урожая;
- возможности устранения разрыва между необходимым количеством того или иного потребного растениям элемента питания и тем, которое может предоставить почва для реализации генетического потенциала;

- направленного воздействия человека на воспроизводство плодородия почвы и круговорот биогенных элементов в агроэкосистемах;
- потребления растениями элементов питания из почвы, отчуждения их с урожаями и возвращения с удобрениями;
- диалектической взаимосвязи в системе почва-удобрение-урожай;
- трансформации удобрений в почве.

Полученные по этим направлениям результаты стали знаковыми для агрономической химии в решении прикладных задач и постулирования фундаментальных ее положений. Прогресс в данной области знаний позволил Д.Н. Прянишникову в 1934 г. написать учебник «Агрохимия», в котором, наряду с вопросами прикладного характера, были впервые изложены теоретические основы предмета.

Решение вопросов высокоэффективного применения удобрений в агроэкосистемах все в большей степени выходит за рамки сугубо почвенно-агрохимической проблемы, приобретает экологический смысл. Непременным условием современных агротехнологий становится строгое соблюдение требований охраны окружающей среды от загрязнения агрохимикатами, что предполагает необходимость разработок экологически безопасных приемов применения удобрений. Поэтому сегодня научное обоснование и разработка экологически безопасных и агро-экономически обоснованных технологий применения удобрений в агроценозах возможно лишь на базе фундаментальных положений агрохимической науки, отражающей диалектическую взаимосвязь в системе почва-удобрение-растение.

В нашем представлении, фундаментальная агрохимия должна изучать: минеральное питание и химический состав растений в связи с применением агрохимических средств; химические и физико-химические свойства почвы и ее биологическую активность с точки зрения питания растений и взаимодействия ее с удобрениями; высокоэффективные и экологически безопасные методы регулирования метаболизма элементов питания у растений внесением удобрений для повышения количества и качества урожая; баланс и трансформацию биогенных элементов в агроэкосистемах; эколого-агрохимические свойства удобрений. Основное содержание книги направлено на изложение вышеупомянутых проблем.

Цель книги – рассмотреть во взаимосвязи ключевые вопросы фундаментальной агрохимии; показать, какие положения нуждаются в дальнейшем развитии, обозначить перспективные направления исследований для совершенствования теории и практики применения агрохимических средств в агроценозах для повышения их продуктивности.

Курс фундаментальной агрохимии является основополагающим для изучения следующих дисциплин: системы применения удобрений; агрохимические методы исследования; удобрения: их свойства и способы использования; химическая мелиорация почв; физиолого-экологические приемы оптимизации минерального питания растений; диагностика питания растений и определение потребности в удобрениях; агрохимический сервис сельскохозяйственного производства; применение удобрений и охрана окружающей среды; экологические функции агрохимии.

Пользуясь случаем, хочу выразить признательность своим первым учителям-агрохимикам – заслуженному деятелю науки Российской Федерации профессору Николаю Семеновичу Котлярову и доценту кафедры агрохимии Кубанского сельскохозяйственного института Марии Андреевне Дибровой, за то, что они своим примером привили любовь к этой замечательной науке. Я также благодарен рецензентам академиком Российской академии наук В.Г. Минееву и В.Г. Сычеву за советы и критические замечания.

1 ХИМИЧЕСКИЙ И БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ

Для решения практических задач, связанных с получением возможно большего количества нужных организму человека и животных химических соединений, необходимо знание химического состава растений и умение им управлять. Агрохимик рассматривает химический состав растений не только как объект познания (чем занимаются биохимики и физиологи растений), но и как предмет воздействия на него.

Н. М. Городний, 1990

В состав растений входят органические и минеральные вещества. Органические соединения представлены в основном белками, жирами, крахмалом, сахарами, клетчаткой и пектиновыми веществами. Их содержание в растениях, прежде всего, зависит от биологических свойств культуры и сорта, возраста, условий питания, водообеспеченности, температуры и освещения. По количеству органических веществ в растении оценивается качество урожая. Качество урожая зерновых культур определяют, прежде всего, по содержанию белков и крахмала, хлебопекарные свойства – по количеству клейковины в зерне. Бобовые культуры оценивают по величине накопления белка, а масличные – по содержанию жиров в семенах. Качество клубней картофеля устанавливают по содержанию крахмала, а корнеплодов сахарной свеклы – сахарозы. Качество урожая прядильных культур зависит от количества целлюлозы: чем больше ее содержится в растениях, тем больше волокна. В то же время высокое содержание клетчатки в сене ухудшает его кормовые свойства. В питании человека и животных огромную роль играют и такие органические вещества, как витамины, пектиновые соединения, которыми богаты овощи, фрукты и ягоды. Так, например, каротина больше содержит морковь и перец сладкий, витамина С (аскорбиновой кислоты) – перец сладкий, петрушка листовая и смородина черная. Витамином **В₉** (фолиевой кислотой) богаты шпинат, петрушка листовая, соя.

Углеводы, жиры и другие безазотистые органические вещества построены из трех элементов – кислорода, углерода и водорода, а в состав белков и других азотистых соединений входит еще и азот. На долю углерода, кислорода, водорода и азота приходится 95 % сухой массы растений. Эти четыре элемента называются органогенными. При сжигании растений органогенные элементы улетучиваются в виде газообразных соединений и паров воды, в золе остаются зольные элементы преимущественно в виде оксидов, на долю которых приходится около 5 % массы сухого вещества.

К неорганическим веществам, входящим в состав растения, относятся вода, соли, кислоты и щелочи.

1.1 Вода

1.1.1 Содержание и формы воды в растениях

Вода составляет около 75 % биомассы Земли, однако ее содержание в разных видах живых организмов, различных их тканях и органах колеблется в широких пределах. Так, пасока деревьев содержат 88–99 % воды, в то время как в древесине растений ее значительно меньше – 20–45 %, а в зерне злаковых – 12–14 %. Чем моложе организм или орган, тем выше в нем содержание воды. В молодых листьях растений оно колеблется в пределах 85–90 %, а в

старых – 70–80 %. Большую часть воды в растениях составляет внутриклеточная вода; меньшую – внеклеточная вода.

В клетке вода представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из: 1) жидкой фазы; 2) гидратно-связанной; 3) гидрофобно-стабилизированной (в мембранах); 4) пространственно-стабилизированной (в капиллярных промежутках).

Вода в растении существует в форме *конституционной, т. е. химически связанной, гидратационной, резервной*, заполняющей водосборные полости в вакуолях и других клеточных компартментах, и в форме *интерстициальной, т. е. межклеточной*. В растениях она находится как в свободном, так и связанном состоянии (рис. 2; Бронштейн Л.М., 1986). *Свободной* называют воду, сохранившую все или почти все свойства чистой воды. Свободная вода легко передвигается, вступает в различные биохимические реакции, испаряется в процессе транспирации и замерзает при температурах ниже 0°C. *Связанная* вода имеет измененные физические свойства, главным образом вследствие взаимодействия с неводными компонентами.



Рисунок 2 – Формы воды в растениях

Воду, гидратирующую белки и другие коллоидные частицы, называют *коллоидно-связанной*, а минеральные соли, сахара, органические кислоты, – *осмотически-связанной*.

Коллоидно- и осмотически-связанная вода, образующая оболочки вокруг коллоидов или ионов, получила название *гидратационной*. Количество гидратационной воды зависит от объекта и его физиологического состояния и составляет 20–50 % от сухой массы.

Если в водном растворе содержатся ионы какого-либо электролита, то вокруг них ориентируются диполи воды. К катионам диполи воды притягиваются своими отрицательно заряженными концами, к анионам – положительно заряженными. Такое связывание воды называется *электростатической гидратацией*. Аналогичным образом гидратируются высокомолекулярные соединения, если они содержат полярные аминогруппы, карбоксильные, альдегидные или спиртовые ионогенные группировки. При этом гидратная оболочка может быть сплошной или исключительно лишь вокруг полярных групп. Степень гидратации различных ионов и молекул зависит от размеров частиц и величины их заряда. Чем выше удельная плотность заряда, т. е. чем больше заряд и меньше размеры, тем сильнее степень гидратации. Молекулы воды располагаются при гидратации тремя слоями: 1) непосредственно около иона, строго упорядочены и ориентированы сильным электрополем; 2) на некотором отдалении от иона, ориентированность молекул воды меньшая; 3) далеко от иона, молекулы воды с обычной структурой.

Благодаря гидратации ионов и молекул, часть воды в растениях находится в связанном состоянии. Водородные связи макромолекул также удерживают

определенную часть молекул воды. Вокруг молекул белка, как правило, слой строго структурированной воды достигает толщины 1–2 нм и составляет до 30 % массы гидратированной белковой молекулы. Следующий слой гидратационной воды – до 10 нм, и вода еще продолжает сохранять в нем некоторую ориентацию. Кроме того, вода входит в третичную структуру ряда макромолекул и надмолекулярных структур. Помимо того, что вода связана непосредственно на молекулярном уровне, она входит и в состав субклеточных образований: рибосом, лизосом, мембран митохондрий, эндоплазматического ретикулума, ядерной оболочки. Воду, связанную субклеточными образованиями, называют *иммобильной водой*.

Самой распространенной классификацией форм связи воды следует признать классификацию, предложенную П.А. Ребиндером, в основу которой положен энергетический принцип. Согласно этой классификации, вода в растениях присутствует в следующих формах: 1) *химически связанная вода*, входящая в состав молекул в строго определенных соотношениях. Удалить такую воду из растительных тканей можно лишь прокаливанием или химическим воздействием. Следует заметить, что при этом происходит разрушение структуры включающих ее веществ; 2) *физико-химически связанная вода* входит в состав биомассы в различных, не в строго определенных соотношениях. К этой форме связи относится адсорбционно-связанная, осмотически поглощенная и структурная вода. Сорбированная гидрофильными коллоидами молекула воды теряет свойство растворителя и не участвует в химических реакциях, поэтому этот вид воды принято называть *связанной*. Она прочно связана с коллоидами, в первую очередь с белками клеток, и может переходить в легко обмениваемую воду только после их разрушения. В биомассе, которая содержит исключительно такую воду, физиологические процессы максимально заторможены. Связанная вода не замерзает при охлаждении и, следовательно, не плавится при прогреве вещества; 3) *механически связанная вода* сосредоточена в микро- и макрокапиллярах клеточных стенок. Ее легко можно удалить из растений высушиванием или в некоторых случаях вымораживанием.

Воду, которую можно удалить из растений интенсивным высушиванием (105–130°C) с доведением их массы до постоянной величины, называют *гигроскопической*. Этот вид включает в себя всю свободную и почти всю физически связанную воду. Она легко может переходить из клеток во внеклеточные пространства. На долю свободной воды приходится подавляющая часть всей ее массы, находящейся в растениях.

Уровень увлажнения, при котором в растительных тканях появляется свободная вода, называют *критической влажностью*. При такой влажности существенно возрастает интенсивность дыхания растений.

По удельному содержанию в растительном организме связанная вода составляет всего лишь 1/5 часть общего содержания воды. В протоплазме 12–15 % воды находится в связанном виде, а 85–88 % – в свободном. В цитоплазматических структурах это соотношение может быть несколько иным.

1.1.2 Строение молекулы воды

Общие запасы воды на Земле составляют 1385984610 км³. Но не в связи с огромным количеством, а исключительно в силу аномальных характеристик соединения водорода с кислородом (H₂O) выделено в самостоятельную земную оболочку. По образному выражению Фалеса (625–547 гг. до н. э.), – основоположника милетской философской школы, вода является основой всего, в том числе и жизни.

Для молекулы воды характерны $s-p$ -связи, образованные s -орбиталью атомов водорода (шаровая симметрия) и p -орбиталями атома кислорода (гантелеобразная форма облаков). Наибольшее перекрытие облаков связующих электронов происходит в направлении оси «гантели». Их отрицательно заряженные облака должны бы расположиться под прямым углом друг к другу. Однако на взаимодействие двух p -облаков налагается еще взаимное отталкивание двух s -облаков водородных атомов (стерическое препятствие). В результате между направлениями валентных связей в молекуле воды образуется угол не 90° , а, как оказывается, $104,5^\circ$. Кроме того, возникновение общих $s-p$ -облаков несколько видоизменяет и форму p -гантелей; их конец направленный в сторону s -облака, несколько удлиняется, а другой конец соответственно укорачивается (рис. 3; Кульман А.Г., 1979).

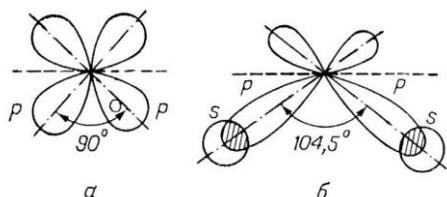


Рисунок 3 – Строение молекулы воды
 а – два p -облака образуют угол 90° ; б – расположение облаков s - и p -электронов в молекуле H_2O (образование σ -связей из s - и p -орбиталей)

В молекуле воды имеются две полярные связи $O-H$ (рис. 4; Щербатов В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. и др., 2003). Электроны, образующие

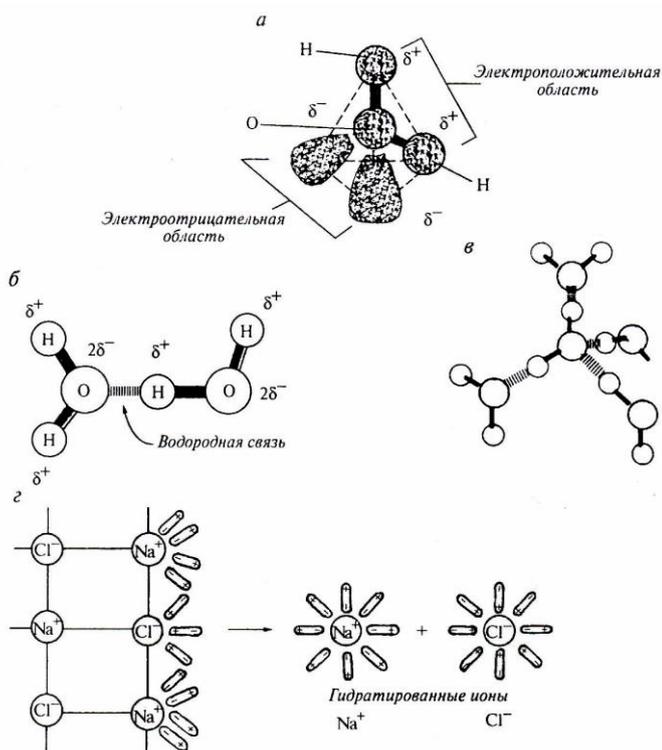


Рисунок 4 – Полярные свойства молекул воды
 а – распределение зарядов в молекуле воды; б – образование водородной связи между молекулами воды; в – структура кластера из пяти молекул воды; г – распределение молекул воды вокруг ионов при растворении $NaCl$

эти связи, смещены к более электроотрицательному кислороду, в результате чего атомы водорода приобретают положительные заряды. Неподеленные электронные пары, находящиеся на гибридных sp^2 -орбиталях, смещены относительно ядра атома кислорода и создают два отрицательных полюса. Таким образом, в молекуле воды имеются четыре полюса заряда: два отрицательных, обусловленных избытком электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов, и два положительных, создаваемых ее недостатком в местах нахождения протонов водорода. Электрическая поляризация молекулы воды усиливается тем, что Н и О расположены не в одну линию Н—О—Н, а под углом $104,5^\circ$, образуя равнобедренный треугольник. При этом расстояние О—Н равно 0,099 нм, Н—Н – 0,152 нм, радиус молекулы – 0,138 нм, энергия связи О—Н – 110 ккал. моль⁻¹. Важной особенностью воды является способность ее молекул объединяться в структурные агрегаты за счет образования водородных связей между разноименно заряженными атомами. Образующие ассоциаты состоят из нескольких молекул воды, поэтому формулу воды правильнее было бы записать как $(H_2O)_n$, где $n=2, 3, 4, 5$. Водородные связи имеют исключительно важное значение при формировании структур биополимеров, надмолекулярных комплексов, в метаболизме.

Водородная связь – это взаимодействие атома водорода с более электроотрицательным атомом, имеющее частично донорно-акцепторный, частично электростатический характер. Энергия водородной связи занимает промежуточное положение между энергией ковалентных связей (200–400 кДж/моль) и ионных химических связей и слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями, находясь в пределах 12–30 кДж/моль. Водородные связи непрерывно возникают и разрушаются. Время полужизни каждой из них не превышает $1 \cdot 10^{-9}$ с. Однако благодаря своей многочисленности водородные связи обеспечивают устойчивость жидкой воды

1.1.3 Физические и химические свойства воды

Физические свойства. Вода имеет молекулярную массу, равную 18,02, и может существовать в трех состояниях – жидком, газообразном и твердом, характеризующихся следующими показателями фазовых переходов:

Точка при 101,3 кПа (1 атм), °C	
замерзания (плавления)	0,00
кипения	100,00
Тройная точка	
температура, °C	0,0099
давление, Па (мм рт.ст.)	610,4 (4,579)
Теплота, кДж/моль (ккал/моль)	
плавления при 0°C	6,01 (1,435)
парообразования при 100°C	40,63 (9,704)
сублимация при 0°C	50,91 (12,16)

Как видно из этих данных, для воды характерны высокая температура кипения и плавления, высокое значение фазовых переходов – плавления, парообразования, сублимации¹. Хорошая теплопроводность и большая тепло-

¹ Сублимация – переход вещества при нагревании из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние.

емкость воды обеспечивают живым организмам сохранение жизненных функций при резких изменениях температуры окружающей среды.

На рисунке 5 приведена в схематической форме диаграмма состояния воды (Кобелева И.Б., Траубенберг С.Е., 2003). Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

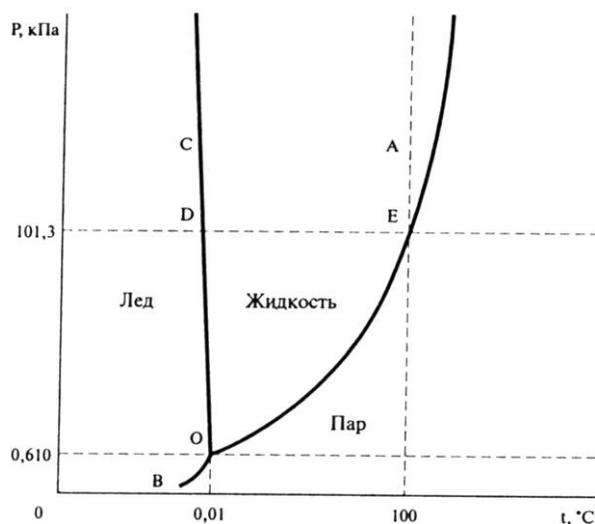


Рисунок 5 – Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

Кривая ОА представляет зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры: точки кривой показывают те значения температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом. Кривая ОА называется кривой равновесия жидкость–пар или кривой кипения.

Кривая ОС – кривая равновесия твердое состояние–жидкость, или кривая плавления, – показывает те значения температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Кривая ОВ – кривая равновесия твердое состояние–пар, или кривая сублимации. Ей отвечают те пары значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке О. Координаты этой точки – это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название *тройной точки*, т. е. точка в осях координат давление–температура, в которой пересекаются кривые испарения, сублимации и плавления льда.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления ОС на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо. Превращения, происходящие с водой при атмосфер-

ном давлении, отражаются на диаграмме точками или отрезками, расположенными на горизонтали, проходящей через точку 101,3 кПа (760 мм рт.ст.). Так, плавление льда или кристаллизация воды соответствует точке D, кипение воды – точке E, нагревание или охлаждение воды – отрезку DE.

Плотность (ρ) – физическая величина, определяемая массой вещества в единице объема. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое возрастает. При нагревании воды от 0 до 4°C плотность ее также увеличивается.

Наибольшую плотность (0,999973 кг/м³) и наименьший объем вода имеет при температуре 4°C. При 0°C и давлении в 1 атм вода имеет плотность 0,999841 кг/м³, при 25°C – 0,9977047 кг/м³. Благодаря этому с наступлением морозов поверхностный слой воды, охлажденный до 4°C, как более тяжелый опускается на дно водоема, вытесняя более теплые и легкие слои на поверхность. В дальнейшем, когда весь водоем охладится до 4°C, будет охлаждаться только поверхностный слой, который, как более легкий, будет оставаться на поверхности водоема. Лед легче воды, и он будет оставаться на поверхности водоема. Он покрывает толщу воды как бы одеялом и тем самым служит хорошей защитой водоема от промерзания, так как обладает малой теплопроводностью. В зимнее время это способствует сохранению жизни в водоемах, расположенных в средних и высоких широтах. При положительных температурах, находясь на поверхности, лед тает быстрее. Слои воды, температура которой ниже 4°C, поднимаются вверх, обуславливая перемешивание воды в водоемах. Вместе с водой циркулируют и содержащиеся в ней питательные вещества, благодаря чему водоемы заселяются живыми организмами на большую глубину. С увеличением давления температура замерзания воды понижается через каждые 130 атм на 1°C. Поэтому на больших глубинах при минусовых температурах вода в океане не замерзает.

Температура кипения и замерзания. Для того чтобы заставить молекулы воды двигаться со скоростью, достаточной для разрыва водородных связей, которыми они соединены, требуется затратить значительное количество тепловой энергии. При давлении 1 атм точка кипения воды находится при 100°C. Температура кипения воды возрастает с увеличением давления, а температура замерзания – падает. Достигнув температуры кипения, жидкая вода превращается в пар, в котором каждая молекула уже не связана ни с какой другой. К счастью для живых организмов, температуры на поверхности Земли редко достигают точки кипения воды.

Для жизни было бы идеально, если температура замерзания (0°C), была несколько выше, поскольку живые организмы вынуждены существовать при температурах, при которых вода замерзает.

Испарение – переход вещества из жидкого или твердого агрегатного состояния в газообразное – пар. Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий на ее свободной поверхности. Благодаря высокому значению удельной энтальпии² испарения ($\Delta H_{\text{кци}}=40,683$ кДж/моль при 373° K) большая часть солнечной энергии, достигшей Земли, расходуется на испарение воды, тем самым, препятствуя перегреву ее поверхности. При конденсации паров воды в атмосфере происходит выделение этой энергии, которая может переходить в кинетическую энергию компонентов атмосферы, вызывая ураганные ветры. Испарение воды предотвращает перегрев живых организмов. Поскольку на испарение воды расходуется много тепла, молеку-

² Энтальпия – это сумма внутренней энергии газа и работы, произведенной газом при его изобарическом расширении до занимаемого объема.

лы, достигшие «скорости убегания» и переходящие из воды в воздух, уносят с собой значительное количество тепловой энергии. Живые организмы используют это свойство воды для охлаждения тел.

Теплопроводность – это мера способности теплоты распространяться по данному веществу. В живом организме непрерывно происходят реакции, сопровождающиеся выделением тепла. Благодаря высокой теплопроводности воды это тепло равномерно распределяется по всей воде, содержащейся в организме; тем самым устраняется риск возникновения локальных «горячих точек», которые могли бы послужить причиной повреждения каких-либо тонких структур.

Теплота плавления. Скрытая теплота плавления (или относительная скрытая теплота плавления) есть мера тепловой энергии, необходимой для расплавления твердого вещества (в данном случае льда). Скрытая теплота плавления льда очень высока – около 335 Дж/г (для железа – 25, для серы – 40). Благодаря высокой теплоте плавления на Земле сглаживаются сезонные переходы: весну и осень в средних и высоких широтах можно рассматривать как сезон фазовых переходов воды. Сравнительно легко нагреваясь или охлаждаясь до 0°C, вода, снег и лед для перехода в другое агрегатное состояние требуют значительного расхода энергии, поэтому эти переходы обычно растягиваются во времени. Следует отметить, например, что при замерзании 1 м³ воды выделяется столько же тепла, сколько при сжигании примерно 10 кг угля. Это свойство воды уменьшает вероятность замерзания содержимого клеток и окружающей их жидкости. Кристаллы льда особенно губительны для живого, когда они образуются внутри клеток.

Удельной теплоемкостью воды называют количество теплоты в джоулях, которое необходимо, чтобы повысить температуру 1 кг воды на 1°C. Величина теплоемкости воды в 5–30 раз выше, чем у других веществ. Лишь водород и аммиак обладают большей теплоемкостью. Кроме того, у воды и ртути удельная теплоемкость с повышением температуры от 0° до 35°C падает (затем начинает возрастать). Удельная теплоемкость воды при 16°C условно принята за единицу и служит эталоном для других веществ. Поскольку теплоемкость песка в 5 раз меньше, чем воды, то при одинаковом нагреве солнцем вода в водоеме нагревается в 5 раз слабее, чем песок на берегу, но во столько же раз она дольше сохраняет теплоту. Благодаря огромной теплоемкости воды океаны сглаживают колебания температуры, и перепад температур от экватора до полюса в Мировом океане составляет всего 30°K.

Поверхностное натяжение (когезия) и адгезия. Поверхностное натяжение воды обуславливается *когезией*, т. е. тем, что ее молекулы сцеплены между собой посредством водородных связей. Воду можно налить в стакан «с верхом», и она не прольется. Клопы-водомерки бегают по воде, как по твердой поверхности. Подобные «фокусы» возможны благодаря поверхностному натяжению воды, из-за которого ее поверхность как бы покрыта «кожицей». Аномально высокое поверхностное натяжение воды ($Q=71,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 298°K) приводит к появлению ряби и волн на водной поверхности уже при слабом ветре. В результате этого резко возрастает площадь водной поверхности и интенсифицируются процессы теплообмена между атмосферой и гидросферой. Вода обладает также свойством *адгезии*, т. е. прилипания, которое обнаруживается при ее подъеме против гравитационных сил. В капиллярах сочетаются силы сцепления молекул воды в пограничном с воздухом слое и ее адгезии с материалом стенок капилляра. В результате в капилляре образуется вогнутая поверхность воды выше ее исходного уровня. Благодаря капиллярным силам вода способна подниматься на высоту до 10–12 м от уровня грунтовых вод.

Химические свойства. Одним из важнейших химических свойств воды является способность ее молекул диссоциировать, т. е. распадаться на ионы, а также колоссальная способность растворять вещества различной химической природы.

Ионизация. Поскольку в молекуле воды электроны прочнее связаны с атомом кислорода, происходит отщепление протонов. В результате наблюдается диссоциация молекул воды на ионы водорода (H^+) и гидроксила (OH^-). Нужно заметить, что степень диссоциации молекул воды на ионы в обычных условиях весьма незначительна: распадается одна молекула из полумиллиарда. Причем, в водной среде не может существовать лишенный электронной оболочки протон H^+ , он мгновенно соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ :



Принципиально возможно, что ассоциаты водных молекул распадаются на весьма тяжелые ионы, такие как: $8H_2O \rightarrow H_9O_4^+ + H_7O_4^-$, а реакция $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ – всего лишь схематическое общее изображение более сложных реакций. При температуре $25^\circ C$ концентрация водородных или гидроксильных ионов в дистиллированной воде составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, что соответствует рН 7.

Вода как растворитель. Роль воды как главного и универсального растворителя определяется, прежде всего, полярностью ее молекул и, как следствие, ее чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемостью, равной 78,3 при температуре $298^\circ K$. Разноименные электрические заряды, и в частности ионы, притягиваются друг к другу в воде в 80 раз слабее, чем это происходило бы в воздухе. Тепловому движению в этом случае легче разобщить молекулы. Оттого и происходит растворение, в том числе многих труднорастворимых веществ: не зря говорят: «Вода камень точит». Растворение кристаллов неорганических солей осуществляется благодаря гидратации входящих в их состав ионов. Хорошо растворяются в воде органические вещества с карбоксильными, гидроксильными, карбонильными и другими группами, с которыми вода образует водородные связи. Когда вещество переходит в раствор, его молекулы или ионы получают возможность двигаться более свободно и, соответственно, его реакционная способность возрастает. По этой причине в клетке большая часть химических реакций протекает в водных растворах. Неполярные вещества, например липиды, не смешиваются с водой и поэтому могут разделять водные растворы на отдельные компартменты³, подобно тому, как их разделяют мембраны. Неполярные части молекул отталкиваются водой и в ее присутствии притягиваются друг к другу, как это бывает, например, когда капельки масла сливаются в более крупные капли; иначе говоря, неполярные молекулы гидрофобны⁴. Подобные гидрофобные взаимодействия играют важную роль в обеспечении стабильности мембран, а также многих белковых молекул, нуклеиновых кислот и других субклеточных структур.

1.1.4 Роль воды в растительном организме

Среди всех необходимых условий для жизнедеятельности растений главное место принадлежит воде: ни один из других экологических факторов не определяет в такой мере возможность существования и распространения растений. Едва ли можно найти такое место на земном шаре, где постоянно было бы настолько жарко или холодно, светло или темно или так неблагоприятен состав подпочвы,

³ Компартменты – участки, отсеки.

⁴ Гидрофобность – свойство веществ слабо взаимодействовать с водой, т. е. не смачиваться.

чтобы никакой растительный организм не смог бы развиваться при наличии воды в количестве, достаточном для проявления его жизнедеятельности.

Вода является неотъемлемой частью всех без исключения живых систем. Она составляет единую неразделимую систему со всеми структурными компонентами протоплазмы. Биологическая роль воды обусловлена ее физико-химическими свойствами. Вода является внутриклеточной средой, в которой протекают все биохимические реакции, составляющие сущность жизни. Макромолекулы белков, нуклеиновых кислот, мембраны клеток могут сохранять свою структуру и функциональную активность только при наличии водородных связей с водным матриксом. Большая теплоемкость воды защищает растения от резкого повышения температуры, а высокая температура парообразования способствует терморегуляции растений. Благодаря этому биохимические процессы протекают в меньшем интервале температур с более постоянной скоростью и опасность нарушения процессов терморегуляции от резких отклонений температур не столь значительна. Вода служит для многих клеток и организмов средой обитания, для которой характерно относительное постоянство условий. Высокое поверхностное натяжение воды определяет ее передвижение по капиллярам, обуславливает процесс адсорбции ферментов на мембранах клетки и ее органов, а также ионов при их адсорбции из внешней среды и десорбции в цитоплазму. Кроме того, вода может непосредственно участвовать в биохимических реакциях и как исходное вещество, и как продукт реакции. Она принимает участие в гидролитических процессах и дыхании растений, а также в электрон-транспортных процессах при фотосинтезе, поскольку ион OH^- является непосредственным донором электрона, поступающего, в конечном счете, на электронную вакансию окислительного центра, возникающего после возбуждения хлорофилла. Вода служит растворителем и средством транспортировки ассимилянтов и питательных веществ. Она поддерживает протоплазму в сбалансированном, благоприятном с химической и физической точек зрения состоянии тургорности, благодаря чему сохраняется активность обмена веществ в ходе невообразимо огромного числа биохимических реакций. Определенная степень тургорности имеет существенное значение для растяжения клеток, открывания устьиц⁵, поддержания форм у травянистых растений, ориентации органов в пространстве. Пронизывая все тело растений, вода создает в нем непрерывную фазу и осуществляет координацию деятельности органов растений. Важное значение вода имеет и в эволюционном процессе. Роль ее для живых организмов находит свое отражение, в частности в том факте, что одним из главных условий естественного отбора, влияющего на видообразование, является недостаток воды.

Чтобы вода могла выполнять свои функции, все части растения должны быть в достаточной степени оводнены. Степень оводненности клеток, тканей и органов растений определяется *относительным содержанием воды* (ОСВ).

$$\text{ОСВ} = \frac{M_{\text{сыр}} - M_{\text{сух}}}{M_{\text{сыр.нас}} - M_{\text{сух}}} \cdot 100,$$

где: $M_{\text{сыр}}$ и $M_{\text{сух}}$ – соответственно сырая и сухая масса ткани;
 $M_{\text{сыр.нас}}$ – сырая масса ткани в состоянии полного насыщения водой.

⁵ Устьице – микроскопическое отверстие в эпидермисе чаще всего хлорофиллоносных органов растений, соединяющее межклетники органа с наружной средой, образованные двумя замыкающими клетками, оболочки которых специфически и неравномерно утолщены, что способствует открыванию и закрыванию устьиц.

Все наземные организмы приспособлены к тому, чтобы добывать и сберегать воду. В экологическом плане вода уникальна и незаменима как источник газообразного кислорода, выделяемого в процессе фотосинтеза.

Продуктивность растений в значительной мере зависит от водного баланса, границы которого генетически определены и закреплены у различных видов и даже сортов растений. Вследствие высокой транспирации растения потребляют значительно большее количество воды, чем ее содержится в них. Для количественного выражения используют транспирационный коэффициент – количество воды (в г), испаряемой растениями при накоплении им 1 г сухого вещества. Транспирационный коэффициент заметно колеблется у одного и того же растения в зависимости от условий окружающей среды (табл. 1; Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Столяров А.И. и др., 2004). Все же в некоторой степени он может служить показателем потребности растений в воде.

Таблица 1 – Коэффициент транспирации растений

Культура	Коэффициент транспирации	Культура	Коэффициент транспирации
Кукуруза	180–400	Ячмень	370–520
Овес	440–880	Пшеница	350–650
Рис	300–550	Картофель	330–640
Сахарная свекла	300–420	Капуста кочанная	450–550
Огурец	655–750	Клевер красный	500–760
Конские бобы	600–800	Горох	600–800
Рапс	600–800	Гречиха	400–600
Сорго	300–400	Просо	350–450
Фасоль	600–850	Соя	550–900

Хорошая обеспеченность растений элементами минерального питания уменьшает коэффициент транспирации в зависимости от влажности почвы на 15–30 %. Снижением водопотребления можно значительно повысить продуктивное использование удобрений и поднять уровень урожая. Коэффициент транспирации используют для определения возможного урожая, если известны запасы влаги в почве, количество выпадающих осадков и их долевое участие в обеспечении растений водой.

1.1.5 Классификация растений по их отношению к воде

В зависимости от способа регулирования водного режима наземные растения делятся на две группы: 1) пойкилогидридные и 2) гомеогидридные (гомойогидридные).

Пойкилогидридные растения не обладают способностью самостоятельно, т. е. активно, регулировать свой водный режим. У листьев этих растений практически нет устьиц, плохо развиты пограничные защитные ткани, их транспирация эквивалентна простому испарению и содержание воды в клетках находится в равновесии с давлением паров в окружающем воздухе. Типичными представителями этой группы являются многие наземные водоросли, грибы, лишайники, некоторые мхи и папоротникообразные.

Гомеогидридные растения осуществляют эффективную регуляцию процесса водоотдачи своего организма с помощью устьичного аппарата листьев.

Благодаря защищенности внутренних клеток и тканей водонепроницаемыми покровами и сворачиванию листьев, растительные организмы поддерживают оводненность тканей в пределах постоянного и необходимого уровня. Относительная устойчивость оводненности представляет собой результат сбалансированности процессов отдачи и поглощения воды в количествах, обеспечивающих потребность растений. Основная масса ныне существующих растений относится к гомеогидридному типу. Они населяют территории с разной напряженностью водного фактора, обладая при этом рядом структурных своеобразных приспособительных особенностей как на клеточном, так и организменном уровне.

В процессе жизнедеятельности растения потребляют огромное количество воды. Они частично используют ее для синтеза биомассы своих тел, а большую часть выделяют в окружающую среду. Подсчитано, что 1 га посевов кукурузы за вегетационный период потребляет около 3 млн. 600 тыс. л воды. На синтез фитомассы используется ничтожная часть ее – всего 0,5–1 %. Остальная вода испаряется, т. е. поступает обратно в окружающую среду.

Потребность в воде разных видов растений неодинакова. По характеру потребности в воде их подразделяют на четыре группы: гидрофиты, гигрофиты, мезофиты и ксерофиты.

Гидрофиты – растения, обитающие в водной среде. Их тела частично или полностью погружены в воду. В связи со спецификой условий существования главной структурной особенностью листьев гидрофитов является наличие крупных межклетников и полостей, образующих особую воздухоносную ткань – аэренхиму, которая обеспечивает плавучесть органов. Вегетативные органы подводных гидрофитов отличаются от надводных тонкими рассеченными листьями и отсутствием в них кутикулы⁶ и функционирующих устьиц. Для этих растений характерны слабое развитие проводящих и механических тканей, редукция корневых волосков, низкий осмотический потенциал клеток и гетерофиллия – различие строения надводных и подводных листьев на одной и той же особи.

Гидрофиты подразделяются на следующие подгруппы: 1) плавающие на поверхности, т. е. контактирующие с двумя средами – водой и воздухом; 2) погруженные – «взвешенные» в воде, контактирующие только с водной средой; 3) погруженные укореняющиеся, т. е. находящиеся одновременно в воде и почве; 4) плавающие на поверхности, укореняющиеся и контактирующие с тремя средами – водой, почвой и воздухом; 5) амфибийные виды, т. е. гелофиты, постоянно занимающие мелководные береговые и прибрежные местообитания. Стебли и листья у них обычно довольно высоко возвышаются над поверхностью воды.

Гигрофиты – растения влажных местообитаний, характеризующихся большим количеством осадков и постоянно высокой относительной влажностью воздуха. Само название «гигрофиты» подчеркивает их произрастание в воздухе, насыщенном парами воды. Гигрофиты – экологически разнородная группа растений, на строение которых оказывают влияние не только высокая влажность воздуха и почвы, но также температура и освещенность среды их обитания. В связи с этим гигрофиты делят на теневые и световые. *Теневые гигрофиты* произрастают во влажных тенистых тропических и темнохвойных лесах зоны умеренного климата. *Световые гигрофиты* обитают на открытых хорошо освещенных местах с избыточным увлажнением почвы и достаточно высокой, хотя и подверженной колебаниям, влажностью воздуха. Чаще всего они растут по берегам водоемов, в дельтах рек, в местах выхода грунтовых вод.

⁶ Кутикула – тонкая наружная пленка, покрывающая с наружной стороны эпидермис листьев и стеблей.

Общие для всех гигрофитов анатомические особенности состоят в наличии во всех их органах мощной системы воздухоносных межклетников и большой обводненности клеток. У растений, принадлежащих к этой экологической группе, корни расположены в поверхностных слоях почвы, слабо ветвятся, имеют незначительное количество или совсем не имеют корневых волосков. Листья гигрофитов обычно имеют крупные пластинки. Их эпидерма⁷ состоит из тонкостенных клеток, участвующих в фотосинтезе. Мезофилл⁸ немногослойный, преимущественно губчатый. У некоторых растений развит и столбчатый мезофилл, но в нем, как и в губчатом, много межклетников. Устьица, расположенные на нижней стороне листовой пластинки, немногочисленны, они всегда открыты, и транспирация у этих растений почти равна физическому испарению. Из-за слабой устьичной регуляции, листья гигрофитов быстро увядают при понижении влажности. Многие представители этой экологической группы растений имеют *гигаторы* – устьица, приспособленные для пассивного выделения листьями капельножидкой воды (гуттация) при очень высокой влажности воздуха. У световых гигрофитов листовые пластинки плотнее и толще, чем у теневых, эпидерма состоит из более толстостенных клеток, кутикула лучше развита.

Особую группу гигрофитов составляют некоторые хвощи и ситники, у которых листья редуцированы, а функции фотосинтеза выполняют стебли.

Мезофиты – растения, приспособленные к жизни в условиях достаточного, но не избыточного увлажнения. По потребности во влаге они занимают промежуточное положение между гидрофитами и ксерофитами. Это наиболее обширная по видовому составу экологическая группа, включающая деревья, кустарники, луговые и лесные травянистые виды, сорняки и культурные растения, эфемеры и эфемероиды.

Выделяют следующие подгруппы мезофитов:

1) *вечнозеленые мезофиты тропических лесов* – деревья и кустарники, вегетирующие круглый год, без резко выраженного сезонного ритма. Растения обладают крупными расчлененными и пониклыми листьями с толстой кутикулой, что способствует их сохранности в условиях частых дождей;

2) *зимнезеленые деревянистые мезофиты* – растения тропической зоны, но континентальных ее частей, где уже выражена смена сухих и влажных периодов, вызывающих листопад в сухой летний период;

3) *летнезеленые деревянистые мезофиты* – представители лесной зоны умеренного пояса с теплым летом и холодной зимой, которую растения переносят в состоянии покоя с предшествующим опаданием листьев. Характеризуются хорошо развитыми покровными тканями и защитой почек от потери воды;

4) *летнезеленые травянистые многолетние мезофиты* – растения лесов умеренной зоны, лугов и северных степей, наземные органы которых, за исключением защитных почек, обычно отмирают на зиму.

Типичные мезофиты имеют хорошо развитую корневую систему. Проводящие и механические ткани у этих растений находятся обычно в оптимальных соотношениях, обеспечивая нормальный транспорт веществ и прочность вегетативных органов. Мезофилл может быть однородным или

⁷ Эпидерма (эпидермис) – наружная покровная ткань растений, состоящая большей частью из одного слоя клеток и выполняющая защитную функцию, а также функцию газообмена.

⁸ Мезофилл – основная хлорофиллоносная паренхима листовой пластинки, заключенная между эпидермальными слоями.

дифференцированным на столбчатый и губчатый. Листья мезофитов в зависимости от освещенности приобретают световую или теневую структуру. Эти растения очень пластичны, и в разных по влажности местообитаниях в их строении проявляются черты либо гигрофитов, либо ксерофитов.

Эфемеры – однолетние растения с коротким (30-50 дней), обычно весенним периодом развития. Они характерны для пустынь, полупустынь и сухих степей.

Эфемероиды – многолетние травянистые растения с коротким, обычно весенним, периодом развития. Эфемероиды засушливых степей и пустынь вегетируют и цветут только весной или только осенью (в период дождей), а в остальное время года сохраняются в виде луковиц и клубней.

Для эфемероидов типично отсутствие «классических» признаков ксероморфоза, но их семена способны переносить сильное высыхание и высокие температуры окружающей среды. Благодаря низкой плотности листьев интенсивность фотосинтеза у них высокая и поэтому в течение короткого влажного периода эти растения способны быстро накапливать ассимилянты.

Однако не все ученые согласны с отнесением пустынных эфемеров и эфемероидов к группе мезофитов и считают их ксерофитами в широком понимании, поскольку эти виды, несмотря на преобладание у них черт мезоморфного строения, все же отличаются от мезофитов хотя бы высокой интенсивностью транспирации и чрезвычайно большой сухо- и жаростойкостью семян.

Ксерофиты – растения сухих местообитаний, способные переживать продолжительные периоды сухости почвы и воздуха. Они типичны для пустынь, сухих степей, саванн и субтропиков, испытывающих недостаток осадков в течение продолжительных периодов времени. Способность ксерофитов переносить неблагоприятные условия увлажнения связана со специфическими анатомо-морфологическими признаками и физиологическими особенностями. Приспособления такого рода объединяют в три категории: а) ограничивающие испарение, б) усиливающие поглощение воды при ее недостатке в почве, в) позволяющие создавать запасы воды на время длительного перерыва в водоснабжении.

Сокращение внеустьичной непродуктивной транспирации достигается частичной редукцией листьев, развитием толстой кутикулы и многочисленных волосков, углублением устьиц, свертыванием листьев устьичной стороной внутрь, увеличением количества склеренхимных элементов. Повышенная способность многих ксерофитов добывать воду связана со специфическими особенностями их корневых систем. Так, в зависимости от экологической ситуации одни растения формируют глубокую малоразветвленную систему корней, достигающих водоносных горизонтов или их капиллярной каймы. У других – корневая система густо пронизывает значительный объем почвы, у третьих – корневая система поверхностного типа, которая способна наиболее эффективно и быстро обеспечивать водой надземные части растения в периоды относительно скудных осадков и резервировать ее на бездождевой период. Помимо указанных анатомо-морфологических особенностей, для ксерофитов характерно и физиологическое своеобразие, проявляющееся, прежде всего, в высоких значениях их осмотического потенциала, с которым тесно связаны повышенная оводненность вегетативных органов и сосущая сила. По особенностям ксероморфных признаков ксерофиты подразделяются на склерофиты и суккуленты.

Склерофиты – засухоустойчивые растения с жесткими листьями, имеющими толстую кутикулу и очень развитые механические ткани. Склерификация выражается не только в развитии мощных участков механической ткани – склеренхимы, что приводит к уменьшению межклеточных полостей и

общей внутренней поверхности испарения, но и в уменьшении размеров клеток. Степень склерификации различна в отдельных тканях и органах: склеренхима может окружать пучки, подстилать эпидермис, образовывать крупные массивы среди клеток основной паренхимы. Общая склерификация ксерофитов часто сопровождается сильной редукцией и видоизменением листьев и побегов: от твердых колючих зубцов края листа до полного превращения листа или всего побега в колючку. Листья многих кустарников, обитающих в местах с сухим и жарким летом, или не доразвиваются, или опадают рано весной. При этом функции фотосинтеза принимают на себя стебли либо видоизмененные органы – филлокладии, филлодии, кладодии. Листья многих ксерофильных растений имеют моторные клетки для свертывания при недостатке влаги. Жесткие листья склерофитов, покрытые толстой кутикулой, способны без особого вреда терять до 25 % содержащейся в ней воды, сохраняя при этом тургорное состояние. В клетках этих растений преобладает связанная вода; сосущая сила корней – до нескольких десятков атмосфер, что позволяет им успешно добывать воду из почвы.

Склерофиты подразделяются на три группы: эуксерофиты, гемиксерофиты и пойкилоксерофиты.

Эуксерофиты характеризуются пониженной транспирацией, особенно в часы наибольшей сухости воздуха, что позволяет им благополучно переносить обезвоживание и перегрев. Корневая система у них неглубокая, сильно разветвленная. Растения этой группы обычно густо опушены.

Гемиксерофиты существуют в засушливых условиях благодаря развитой мощной корневой системе, обеспечивающей бесперебойное водоснабжение и интенсивную транспирацию. Такие растения жаростойки, однако длительного обезвоживания не выносят.

Пойкилоксерофиты практически не имеют возможности регулировать свой водный режим. Большинство лишайников, сапрофитные дереворазрушающие грибы, степные мхи и водоросли в сухую и жаркую погоду высыхают до воздушно-сухого состояния, однако после выпадения осадков возобновляют активную деятельность.

Суккуленты – сочные мясистые растения с сильно развитой водозапасающей тканью, обитающие в сухих районах и переносящие неблагоприятный сухой период за счет запасов воды, накапливаемых в этих тканях. Листья суккулентов имеют мало устьиц. Днем они обычно закрыты, и вода удаляется из растения непосредственно через основные клетки эпидермы. Различают листовые и стеблевые суккуленты. У стеблевых суккулентов листья редуцированы (кактусы, некоторые виды молочая, стапелии). Функции фотосинтеза у таких растений выполняет стебель, под эпидермой которого расположена хлоренхима. Большую часть стебля у растений этой экологической группы составляет водозапасающая паренхима. Листовые суккуленты запасают воду в толстых и сочных листьях. Эпидерма у этих растений покрыта толстой кутикулой и восковым налетом. Мезофилл слабо или совсем не дифференцирован на столбчатую и губчатую ткани. Внутренняя часть листа состоит из бесцветных тонкостенных клеток, содержащих воду и слизь. Мелкие многочисленные проводящие пучки располагаются под наружной, хлорофиллоносной зоной, но нередко и в бесцветной внутренней ткани.

В качестве особых подразделений в группу ксерофитов включают специфические экологические типы растений, которые испытывают недостаток как влаги, так и минеральных солей в субстрате, что сопряжено с действием низких температур. К таковым относятся психрофиты и криофиты.

Психрофиты – растения, произрастающие на влажных и холодных почвах. Несмотря на достаточное увлажнение субстратов, эти растения часто испытывают недостаток влаги в результате физиологической сухости, вызванной низкими температурами и недоступностью для корней воды холодных почв. Психрофитам присуща ярко выраженная ксероморфная структура, в том числе склерификация листьев, и одновременно они обладают некоторыми чертами гигроморфной организации.

Криофиты – холодолюбивые растения, нормально развивающиеся при относительно низких температурах. Они в экологическом отношении близки к психрофитам, отличаются от них произрастанием в холодных, но сухих местообитаниях – сухих участках тундр, каменистых грядках и осыпях, в том числе высокогорных холодных пустынях, где резкие контрасты суточных температур, чрезмерная инсоляция и сильные ветры формируют подушковидные формы растений.

1.1.6 Влияние удобрений на водный режим растений

Минеральные соли оказывают различное влияние на состояние воды и водообмен растений. Свободные ионы в клетке вступают во взаимодействие с молекулами воды в процессе гидратации. При этом в клеточном соке ионы одних солей подавляют подвижность ближайших молекул воды, других – усиливают их трансляционное движение. Большинство ионов биогенных элементов обладают положительной гидратацией. Считается также, что один и тот же ион может способствовать упорядочению и разупорядочению структуры воды. Это определяется условиями среды, прежде всего температурой и природой сопутствующих катионов. В подвижности молекул воды немалую роль играет соотношение свободных, положительно и отрицательно заряженных ионов минеральных солей.

Свободные ионы минеральных солей способствуют также регулированию осмотического давления клеточного сока, которое лежит в основе многих процессов метаболизма растений, в том числе и поступления воды в корневую систему. Особую роль при этом играет калий, ионы которого в клетках обладают высокой подвижностью.

Элементы минерального питания, активно участвуя в образовании различных метаболитов, имеют большое значение в водном обмене растений. Среди них наиболее распространенными в растениях являются: белки, ферменты, нуклеиновые кислоты, аминокислоты, липоиды и углеводы. Биополимеры оказывают на подвижность молекул воды большее влияние, чем ионы минеральных солей. Влияние рассматриваемых веществ на водообмен растений определяется количественным содержанием, особенностями структурного строения, наличием в их составе гидрофильных и гидрофобных групп, активно участвующих в обмене веществ. В свою очередь, на образование тех или иных конформаций макромолекул, которые играют существенную роль в трансляционном движении молекул воды, оказывают влияние условия внешней среды.

Наиболее высокое содержание белков в листьях отмечается в ювенильном возрасте. Затем по мере развития растений уровень содержания рассматриваемых биополимеров снижается. Это объясняется интенсивным накоплением биомассы, возможным возникновением катаболических процессов при стрессовых условиях, реутилизацией азота в образующиеся репродуктивные органы.

Растения при благоприятных условиях минерального питания более экономно расходуют воду. Это связано с усилением водоудерживающей способности

листьев, ослаблением подвижности молекул воды, повышением интенсивности фотосинтетических процессов у растений и снижением эвапотранспирации.

Повышенные нормы органического удобрения способствуют существенному увеличению вегетативной массы растений, а, следовательно, и повышению расходования воды из почвы на транспирацию. Но вместе с тем коэффициент водопотребления из расчета на хозяйственно ценную часть урожая от улучшения условий минерального питания снижается, что объясняется более интенсивной фотосинтетической деятельностью удобренных растений.

Улучшение условий азотного питания при достаточном водообеспечении сопровождается повышением содержания в растениях биополимеров. При благоприятных условиях азотного питания происходит интенсивное накопление биополимеров и осмотически активных веществ, что способствует повышению оводненности тканей и органов, но не всегда коррелирует с водоудерживающей способностью растений.

При поступлении в корневую систему фосфат-иона во многих случаях проявляется его синергизм по отношению к азоту и калию, что способствует образованию биополимеров и осмотически активных веществ в растениях. Фосфорная недостаточность отрицательно сказывается на процессах фотосинтеза и дыхания растений, может привести к нарушению электронного транспорта и процесса фосфорилирования. Изменения в энергетическом обмене возможны также в результате структурных нарушений в клетках в связи с торможением образования фосфорсодержащих органических соединений, составляющих основу клеточных структур.

Уровень калийного питания играет существенную роль в водном режиме растений. Калий является основным внутриклеточным катионом, участвующим в осморегуляции клетки. Больше всего этого элемента содержится в молодых тканях и органах растений, что коррелирует с их оводненностью, так как рассматриваемый ион усиливает гидрофильность коллоидов цитоплазмы и органелл клетки. Достаточное обеспечение растений калием способствует повышению оводненности и водоудерживающей способности листьев, ослабляет дневной водный дефицит растений, особенно при высокой физиологически активной радиации.

Калий способствует утилизации аммиачного азота и, таким образом, позволяет избежать ингибирования ростовых процессов из-за накопления в клетках аммиака. Обеспечение растений этим элементом дает необходимый импульс для ускорения превращения углеводов, которые непосредственно связывают аммиак с образованием аминокислот и белков. Известно также, что метаболизм NO_3^- , усвоение которого растениями невозможно без редукции, идущей как в корнях, так и в листьях, в значительной степени зависит от соотношения в клетке катионов, в том числе и наиболее лабильного калия. Кроме того, ион калия оказывает существенное влияние на метаболизм фосфора в растениях. Он катализирует реакции переноса фосфатных остатков, осуществляемые ферментами на АДФ с образованием АТФ. Недостаточное калийное питание отрицательно сказывается на энергетическом балансе растительного организма.

Калий регулирует процессы поступления в растения биогенных элементов, активизирует ферментные процессы фотосинтеза, дыхания, образования белков, углеводов, жиров, а также водный обмен растений. Ион калия поддерживает ферменты и метаболиты в диссоциированном состоянии. Под действием этого элемента скорость ферментативного катализа может суще-

ственно повышаться. Калий активирует более сорока ферментных реакций, в частности, необходим для образования АТФ, нитратредуктазы, пируваткиназы, КоА-синтетазы, информационной РНК и других важнейших органических соединений. Недостаток этого элемента сопровождается распадом митохондрий и затруднением фиксации CO_2 в процессе фотосинтеза, торможением полимеризации моноз в полисахариды. Присутствие калия в растении усиливает процесс гидрофильности биокolloидов клетки и повышает ее водоудерживающую способность. Высокая оводненность клеток способствует устойчивости протоплазмных структур, проницаемости мембран. Решающая роль в изменении тургора и объема замыкающих клеток принадлежит именно калию и сопровождающим анионам. При открытии устьиц K^+ перемещается из прилегающих клеток в замыкающие. Установлена прямая зависимость между концентрацией калия в замыкающих клетках и размером устьичной щели. Калий повышает устойчивость растений против засоления почвы и различных стрессов, вызываемых засухой, заморозками и неблагоприятными условиями зимнего периода. При этом усиливаются стойкость клеточных структур и действие механизмов их репарации, обеспечивается восстановление функций растительного организма. Ион калия способствует усилению фотосинтеза и миграции ассимилятов в корневую систему, таким образом, корни проникают в глубокие горизонты почвы и легче добывают воду. Достаточное содержание калия стимулирует утолщение клеточных стенок, что препятствует полеганию растений, внедрению в ткани и развитию возбудителей болезней, а также повышает продуктивность растений.

1.2 Минеральные вещества

В составе растений обнаружены практически все химические элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Между тем для нормального прохождения жизненного цикла им необходимо лишь 17 из них: С, Н, О, N, P, K, Si, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Co, Zn, Cu, Mo. Среди этих элементов только 14 являются собственно минеральными, а С, Н и О поступают в растения преимущественно в виде CO_2 , O_2 , H_2O . Около 99 % массы растений приходится на водород, углерод, кислород, азот и лишь 1 % – занимают другие элементы. На долю углерода приходится – 50–60 % водорода – 3–4, кислорода – 25–30, азота – 9–10 % сухого вещества. В то же время в земной коре на долю углерода, водорода и азота приходится лишь около 1 %. Помимо перечисленных 17 элементов отдельные культуры положительно относятся на внесение Al, Na, Cl, F, W, I, Li. Эти элементы принято называть *условно необходимыми*, поскольку их «необходимость» для всех растений экспериментально окончательно не установлена.

Все элементы, входящие в группу «необходимых», физиологически незаменимы, а их функции в растениях строго специфичны. Недостаток любого из них приводит к глубокому нарушению обмена веществ и физиолого-биохимических процессов у растений, ухудшению их роста и развития, снижению продуктивности и качества урожая. При остром дефиците элементов этой группы у растений появляются характерные признаки голодания. Между тем, количественные потребности растений в том или ином элементе резко различаются. Все химические элементы, встречающиеся в растениях разделены на шесть групп: 1) макроэлементы, 2) мезоэлементы, 3) микроэлементы, 4) ультрамикроэлементы, 5) инертные элементы, 6) техногенные элементы (табл. 2; Шеуджен А.Х., 2003).

Таблица 2 – Агробиохимическая классификация химических элементов

Группа	Элементы
Макроэлементы: органогены зольные	H O C N P K Si
Мезоэлементы	S Ca Mg Fe Na Al Cl
Микроэлементы	B Mn Co Cu Mo Zn V I Se
Ультрамикроэлементы	Ba Be Br Bi W Gd Ga Hf Ge Ho Dy Eu Au In Ir Yb Y Cd La Li Lu As Nd Ni Nb Sn Os Pd Pt Pr Ra Re Rh Hg Rb Ru Sm Pb Ag Sc Sr Sb Tl Ta Te Tb Ti Th Tm U F Cr Cs Ce Zr Er
Инертные элементы	He Ne Ar Kr Xe Rn
Техногенные элементы	Ac Am At Bh Bk Cb Cf Cm Db Ds Es Fm Fr Hs Lr Md Mt No Np Pa Pm Po Pu Rf Rg Sg Tc Th

Элементы, содержащиеся в сухой массе растений в количестве, превышающем 0,1%, относятся к *макроэлементам*, 0,1–0,01 – *мезоэлементам*, 0,01–0,0001 – *микроэлементам*, меньше 0,0001% – *ультрамикроэлементам*. *Инертные элементы* – химические элементы, образующие главную подгруппу VIII-й группы периодической системы Д.И. Менделеева. Возможность их поступления в растения экспериментально доказана, однако физиологические функции еще не выявлены. *Техногенные элементы* – элементы, не обнаруженные в земной коре; их поступление в растения связано с техногенезом.

Различия в содержании химических элементов можно проиллюстрировать наглядно, если представить его в расчете на 1 млрд атомов, составляющих сухую биомассу растений: N – 10 млн, P – 1 млн, K – 3,8 млн, Ca – 1,8 млн, Mg – 1,7 млн, S – 580 тыс., Fe – 130 тыс., B – 3 тыс., Mn – 1 тыс., Zn – 300, Cu – 100, Mo – 5, Co – 1.

Большое значение при оценке качества урожая имеет *зольность* – остаток от сжигания сухого вещества растений, представленный зольными элементами. Зола составляет 0,5–5 % массы сухого вещества растений. Однако отдельные ткани и органы существенно отличаются по ее содержанию. Так, семена содержат около 3 % золы от сухой массы, листья – 10–15 %, травянистые стебли и корни – 4–5 %. Ткани растений, состоящие из живых клеток, содержат золы больше, чем ткани, состоящие из мертвых клеток. Количество золы в растении в значительной степени зависит от состава почвы и условий увлажнения: чем богаче почва солями и чем суше климат, тем больше золы накапливается в растении. Водные растения содержат больше золы, чем растущие на суше (у водорослей – до 50 % и более).

Состав золы растений различен и отражает неодинаковую потребность культур в элементах минерального питания (табл. 3; Смирнов П.М., Муравин Э.А., 1991). В золе семян зерновых и зернобобовых культур сумма оксидов фосфора, калия и магния составляет около 9 %. Доля фосфора в вегетативных органах значительно меньше, в их составе больше калия. Зола клубней картофеля и корнеплодов сахарной свеклы представлена в основном оксидом калия, доля которого составляет 40–60 %. Высоким содержанием серы отличаются зернобобовые культуры. Натрием наиболее богата сахарная свекла. Кремний содержится в зерне пленчатых культур – овса, риса и ячменя, причем преимущественно в плодовых оболочках. В золе листьев и стеб-

лей риса преобладает оксид кремния – 60–65 %, хотя существенных различий по содержанию зольных элементов в семенах между рисом и другими культурами не имеется (табл. 4; Кретович В.Л., 1981).

Таблица 3 – Состав золы растений, принадлежащих к различным ботаническим семействам, %

Культура		P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂
Пшеница:	зерно	48	30	3	12	5	2	2
	солома	10	30	20	6	3	3	20
Горох:	зерно	30	40	5	6	10	1	1
	солома	8	25	35	8	6	2	10
Картофель:	клубни	16	60	3	5	6	2	2
	ботва	8	30	30	12	8	3	2
Сахарная свекла:	корне- плоды	15	40	10	10	6	10	2
	ботва	8	30	15	12	5	25	2
Подсолнечник:	семена	40	25	7	12	3	3	3
	стебли	3	50	15	7	3	2	6

Таблица 4 – Зольность зерна различных культур и содержание в нем минеральных элементов, мг/100 г сухого вещества

Элемент	Пшеница	Ячмень	Рожь	Овес		кукуруза	Рис		Сорго
				цельное зерно	обрущенное зерно		цельное зерно	обрущенное зерно	
K	453	580	412	460	380	339	342	118	330
P	380	440	359	341	400	322	285	290	445
S	196	160	146	199	185	151	–	–	171
Mg	157	180	92	143	120	121	90	47	105
Cl	76	120	60	100	70	45	23	286	54
Ca	51	50	31	95	66	29	68	67	22
Na	24	77	26	87	50	36	78	54	7,5
Si	12	420	6	690	28	–	1790	–	4
Fe	5	5	2,7	7	4,2	3,6	–	3,2	8
Zn	5	–	–	2,7	–	–	–	–	9
Mn	4	2	2,5	5	4	0,7	5,6	1,7	5
Cu	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,3	0,4	0,08
Зольность, %	1,5	2,0	1,7	3,4	2,0	3,4	5,9	0,9	1,5

В клеточном соке минеральные соли представлены нитратами, фосфатами, хлоридами и другими соединениями. Состав, концентрация и вязкость клеточного сока видоспецифичны и даже у одного растения в клетках, тканях и органах различны. Не все названные соединения присутствуют в вакуолях одновременно. Некоторые из них присущи только определенной группе, другие

распространены более широко. На состав и свойства клеточного сока оказывают влияние возраст клетки и самого растения, условия внешней среды. Высоким содержанием нитратов отличаются овощные культуры, картофель, подсолнечник, фасоль. В молодых частях растений обычно накапливаются фосфаты. Хлориды характерны для растений, растущих на засоленных почвах.

Велика и многообразна роль неорганических веществ в жизни растения. Соли, диссоциирующие на анионы и катионы, играют важную роль в поддержании *осмотического давления* и *кисотно-щелочного равновесия* клетки. Благодаря сохранению определенной концентрации ионов в клетке обеспечивается постоянная величина осмотического давления. Разность осмотического давления клеточного сока и тургорного напряжения оболочки клетки определяет «сосущую силу» клетки, интенсивность поступления воды и питательных веществ. Для растений характерны большие колебания величины осмотического давления в зависимости от условий выращивания. Так, у пресноводных водорослей в клетках эпидермиса оно колеблется в границах 1–3 атм, у полевых растений – 5–10 атм, у пустынных и солончаковых 80–100 атм. Однако для каждого вида растений существуют определенные физиологически допустимые пределы изменений осмотического давления. Кроме минеральных солей оно определяется также содержанием сахаров и аминокислот.

Концентрация различных ионов во внутриклеточной жидкости отличается от концентрации их в межклеточной жидкости. Например, в клетке содержатся в высокой концентрации K^+ и Mg^{2+} , тогда как Na^+ и Cl^- локализованы главным образом в межклеточной жидкости. Преобладающим анионом в клетке является фосфат, который в виде свободных ионов встречается в клеточном соке, но большая часть фосфата в организме связана и существует в форме фосфолипидов, нуклеотидов, фосфопротеидов и фосфорилированных углеводов. В форме дигидрофосфата ($H_2PO_4^-$) и гидрофосфата (HPO_4^{2-}) он участвует в буферном механизме регулирования рН клеточного сока.

Способность минеральных элементов взаимодействовать с молекулами биополимеров – белками и нуклеиновыми кислотами – определяет их влияние на формирование пространственной структуры высокомолекулярных соединений. Большое значение в этом отношении может иметь концентрация и состав ионного окружения, иногда независимо от образования химических связей ионов с биополимерами. Влияя на конформацию и физико-химические свойства биологически важных соединений, мембран и других субклеточных структур, неорганические ионы воздействуют тем самым на каталитическую, гормональную, транспортную, формообразовательную и другие их функции. Хорошо известно в этом отношении действие ионной силы на конформацию РНК, ДНК и белков, влияние Mg^+ на функционирование рибосом, роль Ca^{2+} в регуляции аденилат- и гуанилатциклазной систем.

Особенно велико значение минеральных элементов в функционировании ферментативного аппарата растений. Действие ионов на ферменты может быть прямым и косвенным. При *прямом* – ионы либо входят непосредственно в состав фермента или фермент-субстратного комплекса, либо выступают в роли аллостерических эффекторов и неспецифических агентов, влияющих на физико-химические свойства ферментов, их конформацию, не будучи их обязательными компонентами. Многие энзиматические реакции протекают только в присутствии определенных ионов. *Косвенное* действие ионов на ферменты может осуществляться через изменения: 1) физико-химических свойств цитоплазмы, структуры воды в клетке; 2) структуры и

свойств биомембран, поскольку многие ферменты являются мембраносвязанными; 3) содержания субстратов отдельных ферментов; 4) активности биосинтеза ферментативных белков.

Элементы, которые содержатся в золе в очень небольших количествах – железо, цинк, марганец, медь, молибден, кобальт и другие, – необходимы для нормальной жизнедеятельности растений, так как входят в состав ферментов в качестве кофакторов, обеспечивающих их активность.

Зола, получающаяся при сжигании растений, образуется не только и даже не столько из неорганических веществ, содержащихся в нем, сколько из разных органических соединений, в состав которых входят те или иные элементы, образующие золу. Так, серный ангидрид SO_2 образуется в результате сгорания белков растений из серы, которая входит в состав серосодержащих аминокислот (цистина, цистеина, метионина). Фосфорный ангидрид, который составляет значительную часть золы, образуется, как правило, из фитина нуклеопротеидов и фосфолипидов. Фитин является кальций-магниевой солью фитиновой или инозитфосфорной кислоты. В семенах некоторых культур, кроме кальция и магния, в состав фитина входят калий и другие элементы. Фитин является главным источником фосфора, образующегося при сжигании зерна. Гидролиз фитина, сопровождающийся отщеплением от него остатков фосфорной кислоты, катализирует фермент фитаза.

1.3 Белки

Белок – самое неустойчивое из всех известных нам соединений углерода. Он распадается, лишь только он теряет способность выполнять свойственные ему функции, которые мы называем жизнью, и в его природе заложено то, что эта неспособность, раньше или позже, наступает.

Ф. Энгельс, 1894

Белки – биополимеры с молекулярной массой более 5 тыс. Да⁹. Они являются непременным компонентом всех живых организмов – растительных, животных и бактериальных. По мнению А.И. Опарина (1957), белки возникли на Земле более 4 млрд. лет назад из неорганических молекул азота, сероводорода, углекислоты и воды. Сегодня в природе существует примерно от 10^{10} до 10^{12} различных белков, составляющих основу $1,2 \cdot 10^6$ видов живых организмов, начиная от вирусов и заканчивая человеком. В среднем можно принять, что 10 % биомассы на Земле представлено белком, т. е. его количество измеряется величиной порядка 10^{12} – 10^{13} т. Они осуществляют обмен веществ и энергетические превращения, неразрывно связанные с активными биологическими функциями. Именно поэтому белки и явились тем «строительным» материалом, который послужил основой возникновения самой жизни на Земле. Ни одно вещество не обладает столь многогранными функциями в жизни организма, как белки. Ф. Энгельс (1894) писал: «Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни».

⁹ Да (дальтон) – единица массы, практически равная массе атома водорода, т. е. 1,0000 по шкале атомных масс.

Термин «белок» происходит от немецкого слова Eiweiss, что означает буквально яичный белок, который с незапамятных времен использовался человеком как источник пищи. Согласно описаниям Плиния Старшего, уже в Древнем Риме яичный белок применялся и как лечебное средство. Другое название – «протеины» – образовано от греческого слова proteios – первостепенный. Последний термин, данный в 1835 г. Г.И. Мульдером, подчеркивает исключительно важное значение этого вещества.

Белок в виде клейковины¹⁰ впервые был выделен итальянцем Якопо Бартоломео Бенкари (1682–1766) из пшеничной муки. В своих трудах, опубликованных в «Комментариях Болонского института наук и искусств» в 1728 г., он отметил сходство клейковины с веществами живой природы, почему и назвал ее Gluten Vegetabile. Это событие принято считать рождением химии белка. Впервые термин «белковый» (albumineise) применительно ко всем жидкостям животного организма использовал французский физиолог Ф. Кене в 1747 г., и именно в таком толковании этот термин вошел в 1751 г. в «Энциклопедию» Д. Дидо и Ж.Д. Аламбера.

Несмотря на то, что белки играют фундаментальную роль в структуре и жизнедеятельности всех без исключения живых организмов, их содержание в сухом веществе различных видов, принадлежащих к животному и растительному миру, не одинаково. Так, в органах и тканях человека и животных содержание белка составляет 40–50 % сухой массы. Еще больше содержат его микроорганизмы; некоторые же вирусы являются почти чистыми белками. По сравнению с животным миром растения несколько обеднены белком. Причем, его содержание в различных органах и тканях растений сильно варьирует. Основная масса белков растений концентрируется в семенах и плодах. В вегетативных органах растений их массовая доля относительно невелика. Содержание белков в стеблях, листьях и корнях растений колеблется в пределах 0,3–3 %, в зерне злаков 7–15 %, семенах масличных культур 18–28 %, семенах бобовых растений 25–50 % сухой массы.

Белки содержат 51–55 % углерода, 21–24 % кислорода, 15–18 % азота, 6,5–7,0 % водорода и 0,3–1,5 % серы. Вхождение серы в состав белковой молекулы впервые было установлено экспериментально в 1844 г. нашим соотечественником Н. Э. Лясовским. В состав белков помимо углерода, кислорода, водорода, азота и серы могут входить фосфор, железо, цинк, магний, медь, молибден и другие химические элементы. У растений, произрастающих на почвах, богатых селеном, последний может заменять в белках серу. Такие белки найдены в пшенице и некоторых видах астрагала.

Из всех химических элементов, входящих в состав белка, наиболее стабильным является содержание в нем азота. По количеству белкового азота можно вычислить содержание белков в растениях. Среднее содержание азота в белках составляет 16 %, поэтому, умножая количество белкового азота на коэффициент 6,25 ($100:16=6,25$), получают суммарное содержание белков в растениях. Однако необходимо отметить, что белки отдельных сельскохозяйственных культур все же несколько различаются по содержанию в них азота и поэтому коэффициенты пересчета азота на белок неодинаковы: для зерна пшеницы и кормового ячменя – 5,70; гороха, сои, фасоли, пивоваренного ячменя – 6,25; кукурузы – 6,00; риса – 5,95; овса и ржи – 5,83; арахиса – 5,46; подсолнечника, льна и хлопчатника – 5,30.

¹⁰ Клейковина – аморфный белок, находящийся в крахмалистом эндосперме злаков.

1.3.1 Функции белков

Функции белков в организме чрезвычайно важны и многообразны. Каждый белок как вещество с определенным химическим строением выполняет одну узкоспециализированную функцию и лишь в отдельных случаях – несколько взаимосвязанных. К важнейшим функциям белков в растениях следует отнести следующие: 1) каталитическую; 2) запасную; 3) структурную; 4) защитную; 5) транспортную; 6) регуляторную.

Каталитическая или ферментативная функция. Все химические превращения в клетке протекают при участии каталитически активных белков, называемых ферментами. Они составляют самый многообразный и наиболее высокоспециализированный класс белков. К настоящему времени открыто более 2000 различных ферментов, каждый из которых обладает уникальной структурой и содержит активный центр, способный «узнавать свою» молекулу и избирательно взаимодействовать с ней.

Запасная функция. Белок представляет собой высоковосстановленное соединение с большим запасом энергии. При окислении 1 г белка освобождается 23 кДж энергии. Для сравнения приведем калорийность других веществ, также откладывающихся в запас в растительных клетках: глюкоза – 15,5 кДж/г, крахмал – 17,6, жир – 38,2 кДж/г. Высокое качество белка как питательного материала обусловлено и тем, что в отличие от других запасных веществ в его молекуле имеется азот. Запасные белки в больших количествах накапливаются в клетках семян при созревании на растении, а затем при прорастании семян гидролизуются до аминокислот или низкомолекулярных пептидов, используемых затем клеткой для формирования нового растения на ранних стадиях развития. Наиболее известными примерами таких белков служат белки зерновок пшеницы, кукурузы и риса. Качество растениеводческой продукции оценивают не только по содержанию, но и по переваримости белков. Биологическая ценность белков определяется, прежде всего, их аминокислотным составом. Если принять за 100 % ценность белка молока или яйца, то биологическая ценность белков зерна риса составит 83-86 %, овса – 70-78 %, ржи – 68-75 %, пшеницы – 62-68 %, кукурузы – 52-58 %. Более низкая биологическая ценность белка зерна кукурузы обусловлена тем, что он беден незаменимыми аминокислотами лизином и триптофаном.

Защитная функция. Многие белки защищают растение от вторжения других организмов или предохраняют его от повреждений. Защитная (иммунная) функция белков реализуется антителами, интерферонами, а также вырабатываемыми растением токсичными белками. *Антитела* – соединения белковой природы, синтез которых усиливается в процессе иммунного ответа – реакции организма на проникновение во внутреннюю среду посторонних белков или других инородных компонентов высокомолекулярных углеводов. Антитела, соединяясь с антигеном, образуют нерастворимый комплекс, делая антиген безопасным для организма. *Интерфероны* – гликопротеины, синтезирующиеся клеткой после проникновения в нее вируса. В отличие от антител, интерфероны взаимодействуют не с антигеном, а вызывают образование внутриклеточных ферментов. Они блокируют синтез внутренних белков, препятствуя копированию вирусной информации. Это приостанавливает размножение вируса.

Чрезвычайно интересны белки-лектины, обладающие агглютинирующими, склеивающими свойствами по отношению ко многим веществам углеводной природы, в том числе гликопротеинам патогенных грибов и бакте-

рий. Эти белки находятся на поверхности клеточной мембраны и даже проникают в клеточную стенку. Они очень специфичны в отношении различных видов инфекции: в листьях яблони есть белки, «узнающие» даже отдельные штаммы бактерий. Лектины специфически связывают патогенные бактерии, образуя при этом как бы тромб, предотвращающий дальнейшее распространение болезни. Известна способность белков из зародышей пшеницы, специфичных к олигомерам хитина, связывать споры и кончики гиф *Zygo-*, *Asco-*, *Basidiomycetes*. Лектины из бобов сои и арахиса специфически связывают *Penicillium* и *Aspergillus*, препятствуя растяжению их мицелия. *Защитные белки* предохраняют живой организм от разрушения или способствуют его выживанию при повреждении. Защитная функция белков-токсинов, вырабатываемых растениями, заключается в том, что они предохраняют растения от поедания их животными, а также ингибируют протеолитические ферменты насекомых-вредителей, повреждающих семена многих растений. Различные по иммунным свойствам объекты отличаются как по количеству и качеству белков, имеющихся в здоровом организме, так и по тем изменениям, которые происходят в белковом спектре после заражения. Большая питательная ценность белков отчасти объясняет тот факт, что часто растения, содержащие большое количество белкового азота, лучше противостоят заболеваниям. Например, при хранении сельскохозяйственной продукции потери у таких сортов ниже, чем у тех, которые содержат меньше белка (табл. 5; Рубин Б.А., Арциховская Е.В., Аксенова В.А., 1975).

Таблица 5 – Распределение форм азота в листьях хранящихся кочанов капусты, % общего азота

Сорт	Дата	Белковый азот	Аминный азот
Амагер (устойчивый к <i>Botrytis cinerea</i>)	03.12	47,0	32,7
	13.04	37,5	42,3
Номер первый (неустойчивый)	03.12	39,4	39,0
	13.04	10,2	58,3

В качественном отношении белки устойчивых форм часто имеют в своем составе много аминокислот, плохо переносимых тем или иным патогеном. Например, фитофтора «не любит» белки с большим содержанием аргинина. В то же время легко заболевающие антракнозом сорта винограда отличаются повышенным содержанием аспарагина по сравнению с устойчивыми. Интересно, что не только состав, но и структура белковых форм, устойчивых и не устойчивых к инфекции, различна. Так, в клетках картофеля, устойчивого к раку, обнаружены белки с необыкновенно плотной, жесткой глобулой. Наиболее активно противостоят инфекции так называемые анти-ферменты, способные ингибировать ферменты паразита: из семян злаков выделены ингибиторы α -амилаз грибов; ферменты глюконазы, хитиназы вызывают *мацерацию*, т. е. размягчение (разъединение) мицелия многих грибов-паразитов.

Набор белков, ответственных за иммунные свойства организмов, изменяется в процессе эволюции. Это происходит в ответ на появление у патогенов новых белков, причиняющих вред растению. Таким образом, происходит параллельное развитие свойств вирулентности у патогена и устойчивости у растения, обусловленных главным образом спецификой их белков.

Структурная (пластическая функция). Более половины сухой массы цитоплазмы и ее органелл принадлежит белкам. Структурные белки входят в состав покровных тканей растений, в том числе семян и плодов. В комплексе с липидами они составляют также структурную основу биомембран клеток, обеспечивая сохранение органеллами клетки необходимой последовательности биохимических реакций.

Транспортная функция. К этой группе относятся белки, осуществляющие связывание и транспорт веществ между тканями через мембраны клеток. Согласно концепции переносчиков, прохождение веществ через мембраны осуществляется с помощью специальных белковых молекул-переносчиков, расположенных непосредственно в мембранах. Ион проходит через мембрану не в свободном виде, а соединившись на ее внешней поверхности с переносчиком. Ни сам переносчик, ни его комплекс с ионом не может перейти во внешнюю среду. Однако комплекс переносчика с ионом подвижен в самой мембране и передвигается к ее противоположной стороне. Здесь этот комплекс распадается и высвобождает ион во внутреннюю среду, а сам переносчик снова передвигается к внешней стороне мембраны, где вновь соединяется с другим ионом. Переносчики специфичны, т. е. участвуют в переносе определенных ионов и тем самым обеспечивают избирательность поступления веществ в клетку.

Относительно механизма передвижения переносчика в мембране существует три гипотезы: 1) переносчик диффундирует; 2) переносчик скользит (предполагая наличие в мембране пор, в этом случае он мигрирует по стенкам поры); 3) переносчик поворачивается в мембране (рис. 6; Якушкина Н.И., 1980).

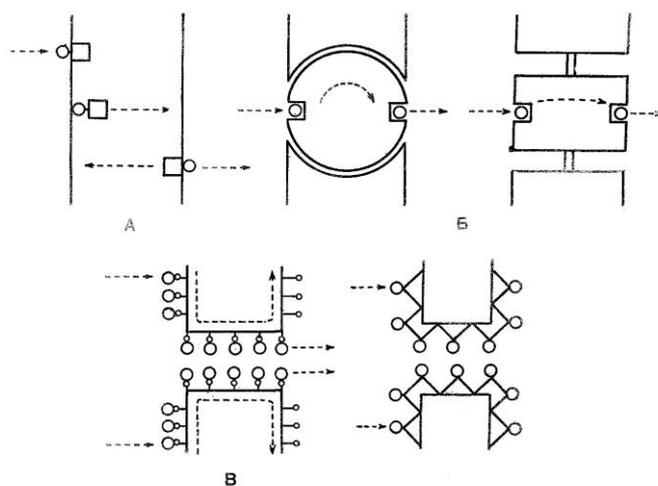


Рисунок 6 – Механизмы действия мембранных переносчиков:
А – диффундирующие; Б – вращающиеся; В – скользящие

Регуляторная функция. Некоторые белки участвуют в системе регуляции клеточной или физиологической активности. К ним относятся многие гормоны, регулирующие обмен глюкозы, транспорт ионов кальция и фосфат-ионов.

Гормоны регулируют обмен веществ внутри клеток и интегрируют обмен в различных клетках организма в целом. К регуляторным белкам может быть отнесен монеллин, синтезируемый одним из африканских растений, который используется для подслащивания пищи. Употребление в пищу монеллина предотвращает ожирение человека и животных.

1.3.2 Аминокислоты – структурные элементы белков

Основной структурной единицей белков являются аминокислоты. Последние наделены свойством, общим для всех молекул, способных к полимеризации: содержат, по меньшей мере, две разные химические группы, реагирующие друг с другом с образованием ковалентной связи. У аминокислот такими группами служат аминогруппа ($-\text{NH}_2$) и карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), а связь, которой определяется образование белкового полимера, представляет собой пептидную (амидную) связь. Образование пептидной связи можно представить себе как отщепление молекулы воды от присоединяющихся друг к другу $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ -групп (рис. 7; Рис Э., Стернберг М., 2002).

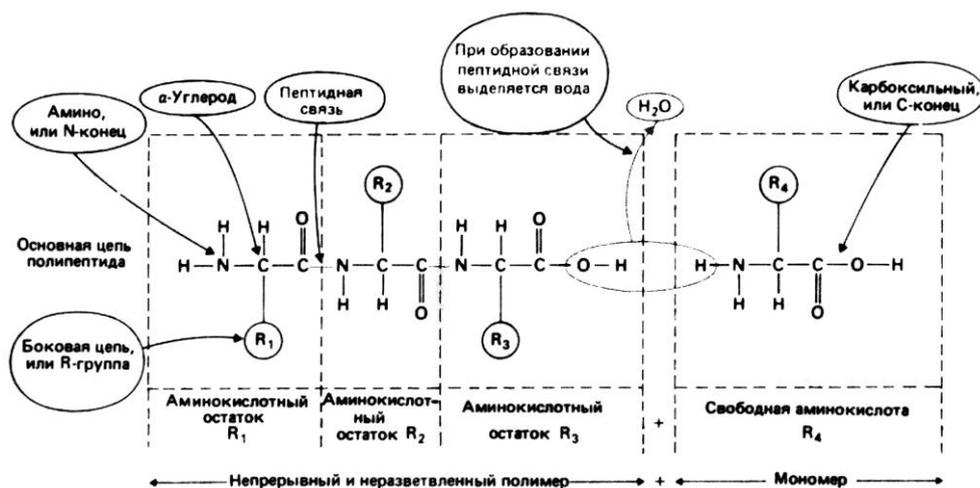
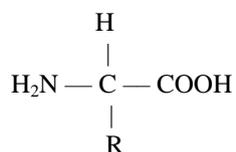
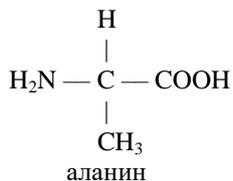
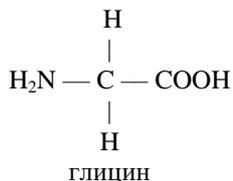


Рисунок 7 – Схема образования полипептидной цепи

В каждой молекуле аминокислоты есть атом углерода, связанный с четырьмя заместителями:

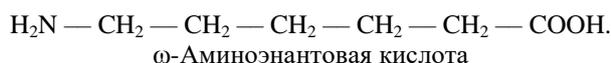
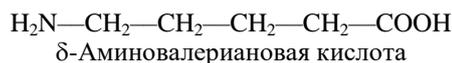
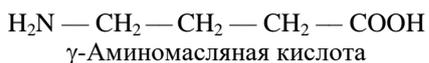
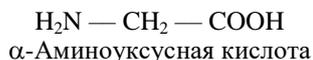


Один из них – атом водорода H, второй – карбоксильная группа COOH , третий – аминогруппа NH_2 и, наконец, четвертый заместитель – боковая цепь R (радикал). Последний может представлять собой остатки жирных кислот, ароматические кольца, различные гетероциклы. В аминокислоте аланине R представляет собой метильную ($-\text{CH}_3$) группу, а в глицине эту роль выполняет атом водорода ($-\text{H}$):



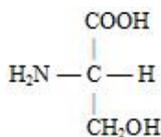
Строение R-групп у разных аминокислот сильно варьирует, и именно оно определяет уникальные свойства каждой аминокислоты.

В зависимости от степени удаленности от карбоксильной группы, атомам углерода в молекуле аминокислоты дают буквенные или цифровые (по международной номенклатуре) обозначения. Ближайший к ней атом углерода именуют α -атомом, второй – β -атомом, третий – γ -атомом, четвертый – δ -атомом, пятый – ω -атомом, соответственно различают α -, β -, γ -, δ -, ω -аминокислоты:

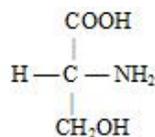


Несмотря на возможность существования аминокислот с β -, γ -, δ - и даже ω -положением аминогруппы, для построения белков природа выбрала исключительно α -аминокислоты. Это обусловлено прежде всего тем, что только α -аминокислоты, соединенные «хвост к головке» при помощи пептидной связи между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой, способны обеспечить достаточную прочность длинной цепи и устойчивость структуры белковой молекулы.

Каждая α -аминокислота (кроме глицина) в зависимости от взаимного расположения четырех заместителей может существовать в виде пары энантиомеров – в двух формах, отличающихся друг от друга, как предмет от своего зеркального отражения или как правая рука от левой. Такие соединения получили название *хиральных* (от греч. слова «cheir» – «рука»). Следовательно, хиральность – это свойство соединений существовать в виде пары несовместимых друг с другом зеркальных изображений. Хиральные соединения иначе называются *дисимметричными*. Те хиральные молекулы, у которых нет оси симметрии, называются *асимметричными*. Таким образом, асимметричная молекула всегда хиральна, но не всякая хиральная молекула асимметрична. Молекулы, не имеющие энантиомеров, называют *ахиральными*. Хиральные молекулы содержат атом, вокруг которого размещены четыре разных атома или функциональные группы. Он называется хиральным атомом или хиральным центром. Помимо углерода хиральными могут быть атомы кремния, азота, фосфора, магния и ряда других элементов. Хиральные молекулы открыл в 1848 г. французский химик-микробиолог Луи Пастер. Та форма аминокислоты, у которой на проекционном изображении аминогруппа расположена справа от оси COOH-R , называется *D-аминокислотой*, а при ее расположении слева от этой оси – *L-формой*:



L-серин



D-серин

Хиральные соединения обладают *оптической активностью*, они способны вращать плоскость поляризованного света. Величину и направление вращения плоскости поляризации измеряют поляриметром. *Энантиомеры* проявляют одинаковые химические и физические свойства, за исключением одного – направления вращения плоскости поляризованного света. Энантиомер, вращающий плоскость поляризации по часовой стрелке, называется *правовращающим* и обозначается знаком «+», против часовой стрелки – *левовращающим* и обозначается знаком «-».

Смесь равного количества молекул правого и левого энантиомеров, т. е. *эквимольная смесь*, называется *рацемической* (рацемат). Она не обладает оптической активностью, так как действия правовращающих и левовращающих молекул взаимно компенсируются. Для характеристики оптически активных соединений установлена константа – удельное оптическое вращение, под которым понимают величину вращения в угловых градусах при концентрации вещества 1 г/мл и толщине слоя измерения 1 дм. Удельное вращение обозначают знаком $[\alpha]_D^t$, где t – температура, при которой проводили измерение, а D – длина волны света (как правило, используют D-линию натрия, равную 546 нм).

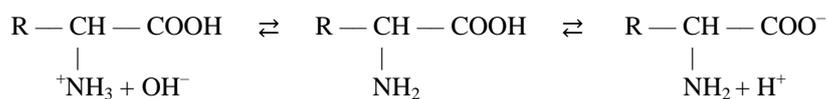
Принадлежность к L- или D-ряду может не совпадать с направлением отклонения плоскости поляризованного луча, а показывает всего лишь относительное расположение Н- и NH₂-группы α-углеродного атома. Поэтому различают L (+)-аминокислоты, относящиеся к L-ряду и вращающие плоскость поляризации вправо; L (-)-аминокислоты L-ряда и отклоняющие луч поляризованного света влево. По аналогии имеются аминокислоты D(+)- и D(-)-рядов. Направление отклонения поляризованного луча зависит от природы растворителя и pH среды.

Растения по-разному относятся к D- и L-формам аминокислот, и если L-формы легко включаются в различные процессы обмена веществ, то D-формы растениями не ассимилируются, а иногда даже ингибируют процессы обмена. Это объясняется тем, что ферментативные системы организмов специфически приспособлены к L-аминокислотам. Большинство аминокислот D-ряда имеет сладкий вкус, а природные L-формы – горькие или безвкусные. Для разделения аминокислот на оптические антиподы пользуются химическими, микробиологическими и ферментативными методами. Синтетические аминокислоты являются рацематами, т. е. смесями D- и L-форм.

По внешнему виду аминокислоты – белые кристаллические порошки, большинство которых хорошо растворимы в воде при обычной температуре. Водные растворы аминокислот стабильны, и их можно автоклавировать при температуре 100–120°C.

Как было уже отмечено, аминокислоты содержат одновременно основную аминную и кислую карбоксильную группы. Поэтому они, как и другие амфотерные соединения, могут диссоциировать с образованием Н⁺- и ОН⁻-ионов.

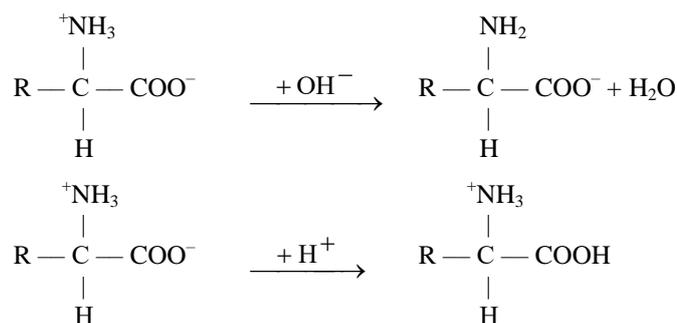
Все α-аминокислоты существуют в водной среде живых клеток преимущественно в виде биполярных ионов или цвиттер-ионов¹¹ с диссоциированной карбоксильной группой и протонированной аминогруппой:



¹¹ Цвиттер-ион – нейтральные молекулы, в которых одновременно присутствуют пространственно разделенные противоположные заряды.

Поэтому большинство аминокислот, будучи моноаминомонокарбоновыми, не обладают вблизи нейтральных значений рН сколько-нибудь выраженным зарядом.

Биполярность структур молекул аминокислот обуславливает целый ряд их свойств, в частности, хорошую растворимость большинства аминокислот в воде и сравнительно низкую – в органических растворителях, большие дипольные моменты их молекул, высокие значения диэлектрических постоянных и температуры плавления. В зависимости от рН среды аминокислоты могут быть в форме анионов, катионов, электронейтральных биполярных ионов или в виде смеси этих форм с доминированием одной из них. В сильнокислых растворах аминокислоты присутствуют в виде положительных ионов, а в щелочных – в виде отрицательных ионов, т. е. аминокислоты представляют собой амфотерные электролиты:



К *заряженным аминокислотам* относят те из них, которые содержат дополнительные заряженные группы в боковых цепях (радикалах). Так, к аминокислотам, обладающим кислотными свойствами, относятся аспарагиновая и глутаминовая, имеющие при нейтральном значении рН отрицательный заряд благодаря наличию в их радикалах карбоксильной группы. К заряженным положительно (основным) аминокислотам относятся лизин, аргинин и гистидин. Заряженные остатки могут эффективно связывать фосфорные остатки, что лежит в основе взаимодействия положительно заряженных белков хроматина (гистонов) с молекулами ДНК. Гистидин содержит гетероциклическую (имидазольную) группу, которая в физиологическом интервале значений рН может быть акцептором протона. Поэтому он присутствует в активных центрах многих ферментов, где выполняет функции «протонной помпы».

Значение рН, при котором суммарный заряд аминокислоты равен нулю, т. е. молекула электронейтральна, называется *изоэлектрической точкой* ИЭТ. При этой величине рН не происходит перемещения аминокислоты в электрическом поле. Значение рН раствора чистой аминокислоты в воде называется *изоионной точкой*. Изоэлектрические и изоионные точки аминокислоты в разбавленных растворах приблизительно совпадают.

В зависимости от числа карбоксильных и аминных групп в молекулах аминокислот, а также от констант диссоциации этих групп изоэлектрические точки отдельных аминокислот различны. Дикарбоновые аминокислоты имеют изоэлектрические точки в очень кислой среде, а основные аминокислоты (аргинин, лизин, гистидин) – в щелочной.

Для α-аминокислот характерны исторические названия. Их происхождение связано со свойствами и названиями продуктов, из которых они впервые были выделены. Глицин имеет сладкий вкус (от греч. «гликос»–

glykys–сладкий). Цистин выделен из камней желчного пузыря (от греч. «цистис»–kistis–пузырь). Лейцин получен из молочного белка – казеина (от греч. «леукос»–leukos–белый). Аспарагиновая кислота изолирована из ростков спаржи (от лат. «аспарагус»–asparagus–спаржа). Орнитин выделен из помета птиц (от греч. «орнитус»–ornithos–птица). Аминокислоты называют также по названиям материнских карбоновых кислот.

Ученым понадобилось свыше 100 лет на открытие всех аминокислот, входящих в состав белков (табл. 6; Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Громова Л.И., 2004).

Таблица 6 – Хронология открытия аминокислот в составе белков

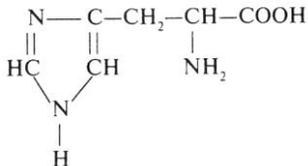
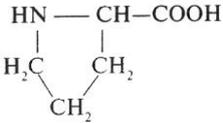
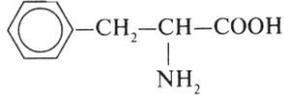
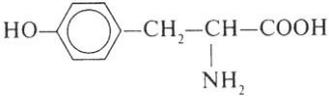
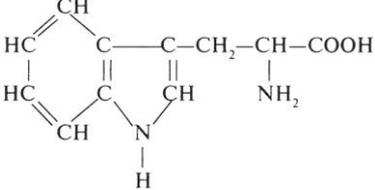
Аминокислота	Год	Источник	Кто впервые выделил
Глицин	1820	Желатин	А. Браконно
Лейцин	1820	Мышечные волокна	А. Браконно
	1839	Фибрин шерсти	Г. Мульдер
Тирозин	1848	Казеин	Ф. Бопп
Лизин	1859	Казеин	Э. Дрексель
Серин	1865	Шелк	Э. Крамер
Глутаминовая	1866	Растительные белки	Г. Риттхаузен
Аспарагиновая	1868	Конглоутин, леугмин (ростки спаржи)	Г. Риттхаузен
Фенилаланин	1881	Ростки люпина	Э. Шульце, И Барбьери
Аланин	1888	Фиброин шелка	Т. Вейль
Аргинин	1895	Вещество рога	С. Гедин
Гистидин	1896	Стурин, гистоны	А. Кессель
Цистин	1899	Вещество рога	К. Мернер
Валин	1901	Казеин	Э. Фишер
Пролин	1901	Казеин	Э. Фишер
Гидроксипролин	1902	Желатин	Э. Фишер
Триптофан	1902	Казеин	Ф. Гопкинс, Д. Кол
Изолейцин	1904	Фибрин	Ф. Эрлих
Метионин	1922	Казеин	Д. Меллер
Треонин	1925	Белки овса	С. Шрайвер и др.
Гидроксилизин	1925	Белки рыб	С. Шрайвер и др.

Аминокислоты, синтезируемые растениями, делятся на две категории: 1) аминокислоты, входящие в состав белка, т. е. *протеиногенные* и 2) аминокислоты, не входящие в состав белка (*непротеиногенные*), т. е. свободные. Последние составляют очень большую группу, насчитывающую свыше 200 аминокислот, и обуславливают уникальную особенность аминокислотного обмена у растений. Природа использует в белках 19 аминокислот и одну иминокислоту пролин (табл. 7; Проскура И.К., 2001).

Если обозначить составляющие белок аминокислоты буквами, то полипептидную цепь можно представить как слово из сотен таких букв. Расчеты показывают, что из 20 протеиногенных аминокислот, входящих в состав белковой молекулы, можно составить примерно $2 \cdot 10^{18}$ комбинаций. Самая длинная из известных полипептидных цепей содержит около 5 тыс. аминокислот, однако большинство белковых цепей состоит из менее чем 2 тыс. аминокислотных звеньев. В принципе, аминокислотный алфавит допускает существование практически бесконечного множества различных белков-слов. Это означает, что эволюционный отбор не ограничен числом белковых структур.

Таблица 7 – Формула и название протеиногенных аминокислот

Формула	Название	Сокращенное обозначение
1	2	3
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин	гли
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланин	ала
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Валин	вал
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ / \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин	лей
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин	иле
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагиновая кислота	асп
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагин	асн
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутаминовая кислота	глу
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутамин	гln
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Серин	сер
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин	тре
$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Цистеин	цис
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин	мет
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	арг
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	лиз

1	2	3
	Гистидин	гис
	Пролин	про
	Фенилаланин	фен
	Тирозин	тир
	Триптофан	три

Каждый вид белка обладает совершенно определенной и неповторимой последовательностью аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Порядок расположения аминокислот в полипептиде называют *аминокислотной последовательностью*. Полипептидные цепи могут быть очень длинными и включать полные и неполные комбинации аминокислот. Каждая аминокислота может встречаться в цепи несколько раз. Число аминокислотных остатков в молекуле белка может превышать 500, а в состав белка может входить одна или несколько полипептидных цепей.

Существует несколько способов классификации аминокислот.

1. По числу аминных и карбоксильных групп аминокислоты делятся на: а) *моноаминомонокарбоновые*; б) *диаминомонокарбоновые*; в) *моноаминодикарбоновые*; г) *диаминодикарбоновые*. В группу моноаминомонокарбоновых кислот входят аминокислоты, содержащие одну аминную и одну карбоксильную группы (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин), содержащие оксигруппу (серин и треонин), а также содержащие серу аминокислоты (цистеин, цистин, метионин). В группу диаминомонокарбоновых кислот, входят аминокислоты, содержащие две аминные и одну карбоксильную группу: орнитин, аргинин, лизин и гидроксизин. В группу моноаминодикарбоновых кислот входят аминокислоты, имеющие одну аминную и две карбоксильные группы (аспарагиновая и глутаминовая). В группу диаминодикарбоновых кислот входят аминокислоты, содержащие две аминные и две карбоксильные группы.

2. По структуре аминокислоты подразделяются на: а) *ациклические* и б) *циклические*. Ациклические аминокислоты в свою очередь подразделяются на: а) оксикислоты и б) кислоты, содержащие серу. Циклические делятся на:

а) гомо- и б) гетероциклические (ароматические). К числу гомоциклических аминокислот принадлежат тирозин и фенилаланин. В ряду гетероциклических аминокислот встречаются пролин, оксипролин, гистидин, триптофан.

3. В зависимости от химического строения боковой цепи в молекуле аминокислоты делятся на: а) *алифатические* (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин); б) *гидроксиаминокислоты* (серин, треонин); в) *дикарбоксильные* (аспаргиновая и глутаминовая кислоты); г) *амиды дикарбоксильных аминокислот* (аспарагин, глутамин); д) *аминокислоты с катионообразующими группами в боковых цепях* (гистидин, лизин, аргинин); е) *серосодержащие аминокислоты* (цистин, цистеин, метионин); ж) *ароматические аминокислоты* (фенилаланин, тирозин, триптофан); з) *иминокислоту* пролин. Аминокислоты с гидрофобными боковыми группами большей частью локализованы внутри белковых макромолекул, тогда как аминокислоты с полярными боковыми группами располагаются на их поверхности. В составе полярных α -аминокислот имеются функциональные группы, способные к ионизации (ионогенные) и не способные переходить в ионное состояние (неионогенные). При этом кислые и основные ионогенные группы радикалов, располагаясь, как правило, на поверхности молекул белков, принимают участие в ионных (электростатических) взаимодействиях. В роли полярных неионогенных групп в молекулах белков выступают гидроксильные группы серина, треонина и амидные группы глутамина и аспарагина. Эти группы могут располагаться как на поверхности, так и внутри белковой молекулы и принимать участие в образовании водородных связей с другими полярными группировками.

4. По строению соединений, получающихся при расщеплении углеродной цепи, аминокислоты в организме подразделяются на: а) *глюкопластичные* (глюкогенные) – при недостаточном поступлении углеводов или нарушении их превращений они через щавелевоуксусную и фосфоэнолпирииноградную кислоты превращаются в глюкозу (глюкогенез) или глюкоген. К этой группе относятся глицин, аланин, серин, треонин, валин, аспарагиновая и глутаминовая кислота, аргенин, гистидин, метиланин; б) *кетопластичные* (кетогенные) – ускоряют образование кетоновых тел – лейцин, изолейцин, тирозин и фенилаланин (три последние могут быть и глюкогенными).

5. В зависимости от того, могут ли аминокислоты синтезироваться в организме или обязательно должны поступать в составе пищи, различают: а) *заменимые* (глицин, аланин, серин, цистеин, тирозин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, аспарагин, глутамин, тирозин). При недостатке тирозина в организме человека в отдельных случаях он может синтезироваться в ограниченном количестве; б) *незаменимые* – аминокислоты, не синтезируемые в организме человека (валин, лейцин, изолейцин, треонин, лизин, метионин, фенилаланин, триптофан, аргинин, гистидин). Последние две аминокислоты незаменимы лишь в детском возрасте, т. к. взрослый организм не требует их поступления с пищей.

Отсутствие в пище хотя бы одной незаменимой аминокислоты вызывает отрицательный азотистый баланс, нарушение деятельности центральной нервной системы, остановку роста и авитаминоз. Отсутствие одной незаменимой аминокислоты приводит к неполному усвоению других. Данная закономерность подчиняется закону Ю. Либиха, по которому развитие живых организмов определяется тем незаменимым веществом, которое присутствует в наименьшем количестве.

Зависимость функционирования организма от количества незаменимых аминокислот используется при определении биологической ценности белков химическими методами. Наиболее широко используется метод

Х. Митчела и Р. Блока (1946), в соответствии с которым рассчитывается показатель *аминокислотного сора* (а. с.). Скор выражают в процентах или безразмерной величиной, представляющей собой отношение содержания незаменимой аминокислоты (а. к.) в исследуемом белке к ее количеству в эталонном белке. При расчете сора (в %) формула выглядит следующим образом:

$$\text{Аминокислотный скор} = \frac{\text{мг а.к. в 1 г испытуемого белка}}{\text{мг а.к. в 1 г по аминокислотной шкале}} \cdot 100$$

Аминокислотный состав эталонного белка сбалансирован и идеально соответствует потребностям организма человека в каждой незаменимой кислоте, поэтому его еще называют «идеальным». В 1973 г. в докладе ФАО и ВОЗ опубликованы данные по содержанию каждой аминокислоты в эталонном белке. В 1985 г. они были уточнены в связи с накоплением новых знаний об оптимальном рационе человека (табл. 8; Колпакова В.В., 2003).

Таблица 8 – Рекомендуемые составы и суточная потребность человека в незаменимых аминокислотах, мг/г белка

Наименование аминокислоты	Рекомендуемые составы белков				Суточная потребность, мг/кг массы тела
	дети* 2–5 лет	дети* 10–12 лет	подростки*	взрослые**	
Изолейцин	28	28	13	40	10
Лейцин	66	44	19	70	14
Лизин	58	44	16	55	12
Метионин + цистин	25	22	17	35	13
Фенилаланин + тирозин	63	22	19	60	14
Треонин	34	28	9	40	7
Триптофан	11	9	5	10	3,5
Валин	35	25	13	50	10

* Данные ФАО/ВОЗ (1985 г.)

** Данные ФАО/ВОЗ (1973 г.)

Аминокислота, скор которой имеет самое низкое значение, называется *первой лимитирующей аминокислотой*. Значение сора этой аминокислоты определяет биологическую ценность и степень усвоения белков.

Другой метод определения биологической ценности белков заключается в определении *индекса незаменимых аминокислот* (ИНАК). Метод представляет собой модификацию метода химического сора и позволяет учитывать количество всех незаменимых кислот. Индекс рассчитывают по формуле:

$$\text{ИНАК} = \sqrt[n]{\frac{\text{Лиз}_6}{\text{Лиз}_3} \times \frac{\text{Три}_6}{\text{Три}_3} \times \dots \times \frac{\text{Гис}_6}{\text{Гис}_3}},$$

где: n – число аминокислот; индексы

δ, ε – содержание аминокислоты в изучаемом и эталонном белке.

Помимо химических методов на практике широко применяют биологические методы с использованием микроорганизмов и животных. Основными показателями оценки при этом являются привес (рост животных) за опреде-

ленный период времени, расход белка и энергии на единицу привеса, коэффициенты перевариваемости и отложения азота в теле, доступность аминокислот. Показатель, определяемый отношением привеса животных (в кг) к количеству потребляемого белка (в г), разработан П. Осборном и носит название *коэффициента эффективности белка* (КЭБ). Для сравнения при определении показателя используют контрольную группу животных со стандартным белком – казеином в количестве, обеспечивающем 10 % белка в рационе. Наличие достаточного количества незаменимых аминокислот в пище и кормах значительно повышает их качество (табл. 9; Казанов Е.Д., Карпиленко Г.П., 2005).

Таблица 9 – Содержание незаменимых аминокислот в суммарных зерновых белках, %

Наименование	Пшеница	Рожь	Ячмень	Овес	Рис	Просо	Кукуруза	Сорго	Горох	Соя
Лизин	2,6	3,8	3,2	4,2	3,5	2,2	2,5	2,5	6,5	6,6
Метионин	1,7	1,7	1,7	2,5	2,9	2,4	2,1	1,6	1,4	1,4
Триптофан	1,3	1,6	1,2	1,9	1,3	1,4	0,6	0,9	0,8	1,3
Валин	4,6	5,3	5,4	5,3	6,5	4,8	4,4	5,2	4,5	5,4
Изолейцин	3,4	3,5	3,5	3,9	4,6	3,9	2,7	5,6	5,0	5,3
Лейцин	6,9	7,5	7,2	7,4	8,0	9,6	11,2	12,7	6,5	7,9
Треонин	2,6	3,2	2,9	3,3	3,5	3,3	3,2	2,7	3,8	3,8
Фенилаланин	4,3	5,2	5,1	5,3	5,2	4,8	4,1	4,3	4,8	5,1
Сырой белок, % сухой массы	13,5	11,5	12,5	17,1	7,8	11,0	9,5	11,2	22,7	39,0

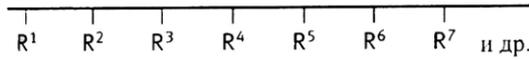
Особенно ценны незаменимые аминокислоты, обогащенные азотом, – лизин, аргинин, триптофан. Ученые всего мира работают над проблемой селекции зерновых культур с высоким содержанием лизина в белках. Особенно остро эта проблема стоит в отношении кукурузы, в семенах которой белков содержится меньше, чем у других зерновых; к тому же эти белки обеднены лизином и триптофаном.

6. По *кислотно-основным свойствам* аминокислоты делят в зависимости от физико-химических свойств бокового радикала на три группы: кислые, основные и нейтральные. К *кислым* относятся аминокислоты с карбоксильными группами в боковом радикале: аспарагиновая и глутаминовая кислоты. К *основным* относятся аминокислоты лизин, аргинин и гистидин, имеющие в боковом радикале группировку с основными свойствами: аминогруппу, гуанидиновую и имидазольную группы. Все остальные аминокислоты – *нейтральные*, так как их боковой радикал не проявляет ни кислых, ни основных свойств. Следовательно, аминокислоты имеют суммарный нулевой, положительный или отрицательный заряд, зависящий от pH-среды.

1.3.3 Структурная организация белков

В 1959 г. датчанин К. Линдерстрем-Ланг предложил различать четыре уровня структурной организации белков: *первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры*, которые обозначают соответственно аминокислотную последовательность, упорядоченное строение основной цепи полипептида, трехмерную структуру белка и структуры белковых агрегатов (рис. 8; Эллиот В., Эллиот Д., 2000).

(а) Первичная структура



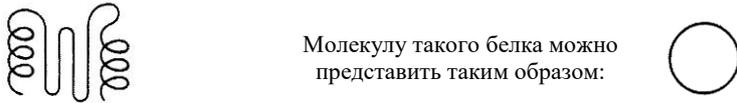
(б) Вторичная структура

Отдельные участки полипептидной цепи существуют в виде α -спирали, β -складчатого листка или беспорядочного клубка



(в) Третичная структура

Вторичные структуры уложены в компактный глобулярный белок



(г) Четвертичная структура

Отдельные белковые молекулы, объединенные нековалентным взаимодействием в мультимерный белок

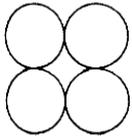


Рисунок 8 – Уровни структурной организации белка

Эта классификация господствовала до начала 80-х гг. XX в., пока Г. Шульц и Р. Ширмер не предложили дополнить ее еще двумя уровнями организации: *сверхвторичными структурами* и *доменами*. В итоге сложилось представление о *шести уровнях* структурной организации белков с определенной иерархией, выраженной Г. Шульцем и Р. Ширмером в виде схемы (рис. 9).

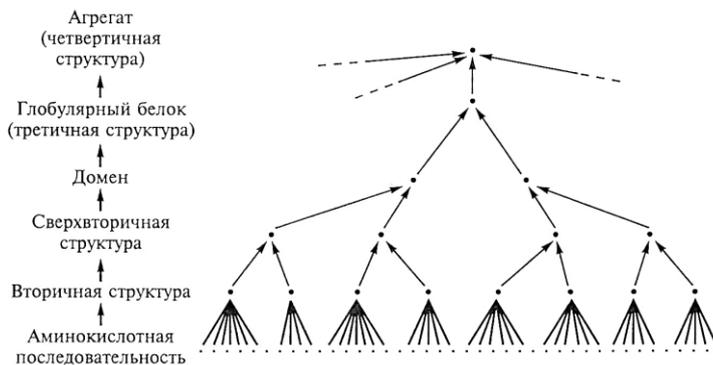


Рисунок 9 – Современное представление о структурной организации белков

Как видно из схемы, в основе структурной организации белков лежит определенная генетически детерминированная аминокислотная последовательность полипептидной цепи, т. е. *первичная структура*, которая определяет все последующие более высокие уровни организации.

Первичная структура белка характеризует последовательность аминокислотных остатков полипептидной цепи, связанных ковалентными связями (рис. 10). Она закодирована в последовательности нуклеотидов информационной РНК, которая, в свою очередь, определяется генами. Первичная структура белка определяется: 1) природой входящих в молекулы аминокислот; 2) относительным количеством аминокислоты; 3) строго определенной аминокислотной последовательностью. В 1953 г. профессор Кембриджского университета Фред Сэнгер первым определил аминокислотную последовательность белка (инсулина) и был за это удостоен в 1958 г. Нобелевской премии.

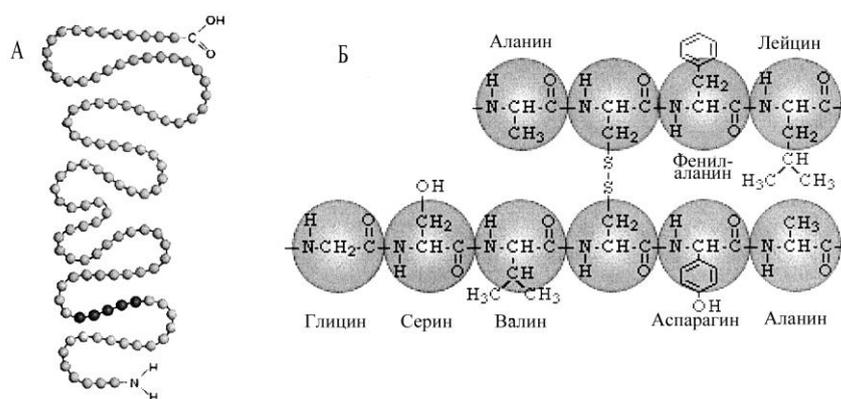
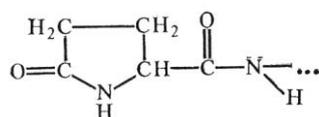


Рисунок 10 – Первичная структура белка: А – аминокислотная цепочка; Б – фрагмент первичной структуры молекулы инсулина

Полипептидная цепь содержит на одном конце свободную аминокислоту (*N-конец*), на другом – карбоксильную группу (*C-конец*). За *начало цепи* принимается ее *N-конец*, именно отсюда начинается отсчет аминокислот. Это совпадает с направлением синтеза полипептидной цепи. Аминогруппа на *N-конец* полипептидной цепи может быть иногда ацетилированной, т. е. присоединившей остаток уксусной кислоты ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \dots$), как например, в цитохроме C_1 . В ряде белков *N-конец* является остаток пироглутаминовой кислоты, не содержащей свободной аминогруппы.



На *C-конец* встречается либо свободная карбоксильная группа, либо амидированная. Модификации *C-конец* более редки по сравнению с *N-конец*выми модификациями.

Основная связь первичной структуры белков – *пептидная связь*. Она образуется в результате *реакции конденсации* между аминогруппой одной свободной аминокислоты и карбоксильной группой другой или между ами-

ногруппой свободной аминокислоты и карбоксильным концом полипептида (при этом выделяется вода). Полипептидная связь достаточно жестка, поэтому конформационная подвижность ее ограничена. Однако в каждом аминокислотном звене есть α -углеродный атом, который обуславливает присутствие в этом звене двух одинаковых связей; вокруг этих связей возможно вращение. Углы вращения одинаковых связей называются *торсионными* и обозначаются через φ ($N-C_\alpha$) и ψ ($C-C_\alpha$).

Полипептидная связь (ковалентная азот-углеродная связь) – основной вид связи, определяющий первичную структуру белка. Однако возможно и присутствие *дисульфидированных связей* между двумя остатками цистеина в одной полипептидной цепи с образованием цистеина.

Первичная структура белка предопределяет следующие уровни организации белковой молекулы.

Вторичная структура белка – способ свертывания полипептидной цепи в упорядоченную структуру. Различают два основных типа вторичной структуры: 1) α -спираль и 2) β -конфигурацию (β -структуру). Чтобы упростить изображение белковых молекул, в биохимии используют условные обозначения вторичных структур (рис. 11; Эллиот В., Эллиот Д., 2004).

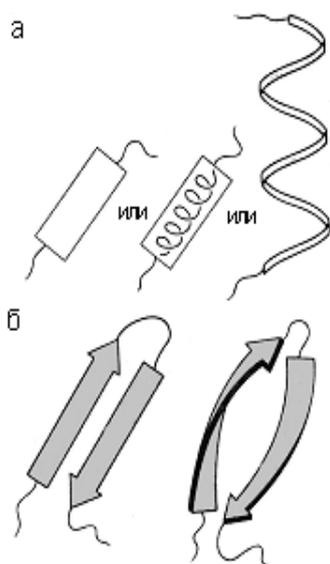


Рисунок 11 – Символы, применяемые для изображения участков α -спирали (а) и β -складчатых листов (б). Справа показано их правостороннее искривление, характерное для антипараллельных листов. Промежуточные петли и неупорядоченные участки цепи изображаются простой линией

Термин « α -спираль» был введен в 1951 г. Л. Полингом, открывшим укладку полипептидной цепи в виде правосторонней спирали, в белке α -кератине. Форму α -спирали имеют большинство белков. По форме α -спираль напоминает прутик, в котором стебель – это основная цепь, а торчащие в разные стороны ветки – боковые цепи (R-группы). Для наглядности ее можно представить как правильную спираль, образованную на поверхности цилиндра. На каждый виток спирали приходится 3,6 аминокислотного остатка. Это означает, что группа $C=O$ одной пептидной связи образует водородную связь с группой $N-H$ другой пептидной связи, отстоящей от первой на 4 аминокислотных остатка. И $C=O$, и $N-H$ связи направлены параллельно оси спирали и попарно противостоят друг другу; такое расположение оптимально для образования водородной связи, следовательно, для стабилизации α -спирали. В попе-

речном сечении α -спираль выглядит диском, от которого наружу смотрят боковые цепи аминокислот (рис. 12; Рис Э., Стернберг М., 2002).

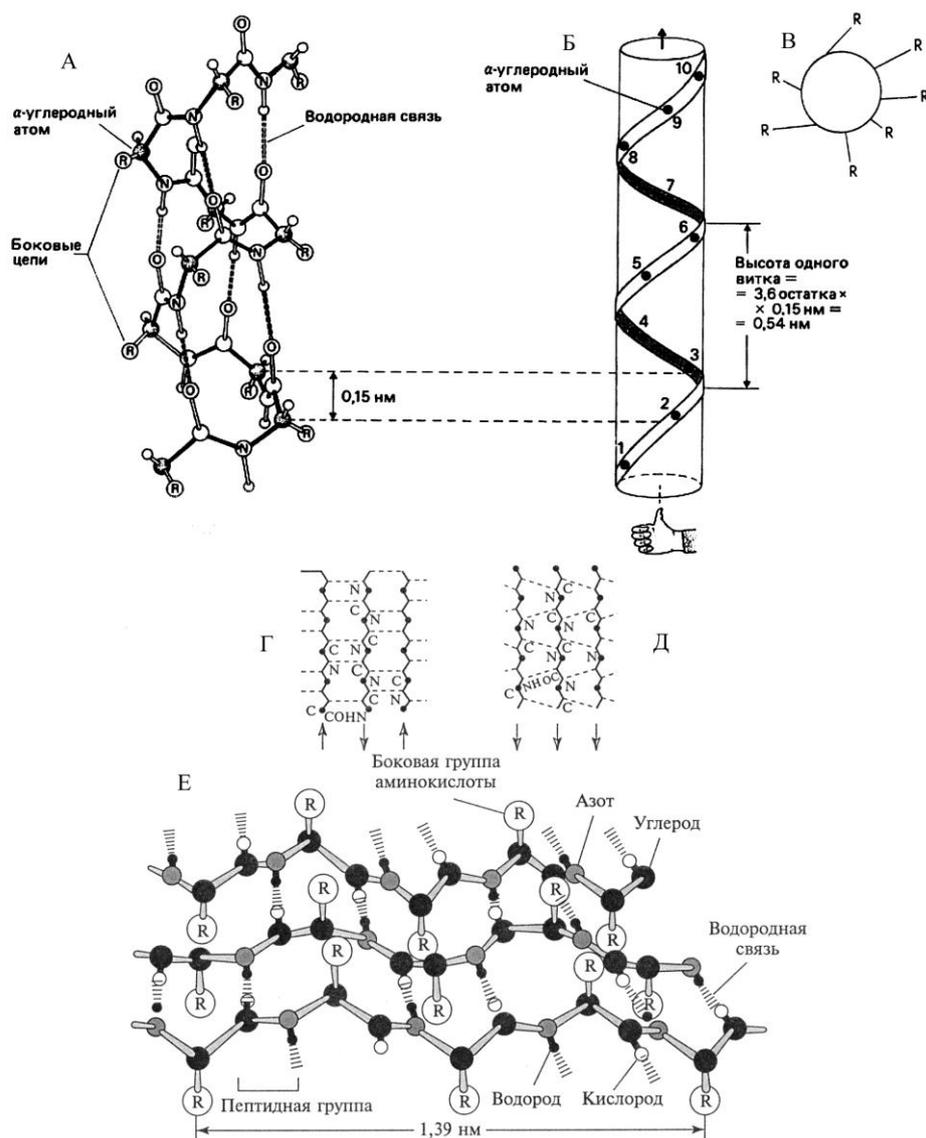


Рисунок 12 – Вторичная структура белка:

А – правая α -спираль; Б – схематическое изображение α -спирали;
 В – вид с торца α -спирали; Г – антипараллельная β -структура;
 Д – параллельная β -структура; Е – детальное изображение β -слоя

Вандерваальсовы радиусы атомов таковы, что внутри спирали нет пустого пространства; это обеспечивает устойчивость α -спирали. Боковые радикалы аминокислотных остатков не участвуют в поддержании α -спиральной конфигурации, поэтому все аминокислотные остатки в α -спирали однозначны.

Полипептидная цепь может так расположиться в пространстве, что отдельные ее участки будут сближены и параллельны друг другу. Между такими участками полипептидной цепи могут возникнуть *водородные связи*.

Эта вторичная структура получила название β -конфигурации или β -структуры. Внешне полипептидная цепь, имеющая β -конфигурацию, напоминает складчатый лист, т. е. сложенный гармошкой. Принцип организации β -структуры (β -складчатого слоя) предельно прост. Полипептидная цепь находится в растянутом состоянии, а ее C=O- и N—H-группы соединены водородными связями с такими же группами соседей параллельно ориентированных полипептидной цепи. Обе цепи могут быть независимыми или представлять фрагменты одной, общей для них цепи. Образующие β -структуру (складчатый слой) участки полипептидной цепи могут быть направлены в одном и том же или в противоположных направлениях: в первом случае складчатый слой называют *параллельным*, а во втором – *антипараллельным*. Антипараллельная β -структура, как правило, возникает, когда пептидная цепь поворачивает вспять, образуя так называемую *шпильку*. Место поворота называют *β -изгибом*. Наряду с водородными обе формы вторичной структуры обладают и другими связями (рис. 13; Маллер Г., Кордес Ю., 1970):

1) *электростатическими*, которые возникают между двумя противоположно заряженными полярными группами, например, между отрицательно заряженными боковыми цепями аспарагиновой или глутаминовой кислот и положительно заряженными протонированными основаниями (боковые цепи аргинина, лизина, гистидина). Эти связи прочнее водородных;

2) *гидрофобными*, которые возникают между неполярными нерастворимыми в воде группами (CH₂—CH₃-группы валина, лейцина, изолейцина, ароматическое кольцо фенилаланина). Эти радикалы сближаются в связи с их выталкиванием из воды.



Рисунок 13 – Связи, стабилизирующие вторичную и третичную структуру белков

Электростатические взаимодействия участвуют в стабилизации вторичной структуры, но в меньшей степени, чем водородные связи.

Вторичная структура белка определяется первичной. Аминокислотные остатки в разной степени способны к образованию водородных связей, это и влияет на образование α -спирали или β -слоя (табл. 10, Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. и др., 2003).

Таблица 10 – Способность аминокислот белков образовывать α -спираль или β -структуру

Аминокислота, способная образовывать		Способность аминокислоты образовывать вторичную систему
α -спираль	β -структуру	
Глутамин, аланин, лейцин	Валин, изолейцин, метионин	Активно образуют
Гистидин, глутамин, валин, фенилаланин, триптофан, метионин	Триптофан, тирозин, глутамин, лейцин, цистеин	Склонны к образованию
Лизин, изолейцин	Аланин	Слабо образуют
Аспарагин, аргинин, серин, триптофан, цистеин	Аспарагин, аргинин, глицин	Безразличны к данной структуре
Аспарагин, тирозин	Гистидин, лизин, серин, аспарагин	Противодействуют образованию структуры
Глицин, пролин	глутамин	Нарушают данный тип структуры

К спиралеобразующим аминокислотам относятся аланин, глутаминовая кислота, глутамин, лейцин, лизин, метионин и гистидин. Если фрагмент белка состоит главным образом из перечисленных выше аминокислотных остатков, то на данном участке сформируется α -спираль. Валин, изолейцин, треонин, тирозин и фенилаланин способствуют образованию β -слоев полипептидной цепи. На участках полипептидной цепи, где сконцентрированы такие аминокислотные остатки, как глицин, серин, аспарагиновая кислота, аспарагин, пролин, возникают неупорядоченные структуры. Во многих белках одновременно имеются и α -спирали и β -конфигурации.

Сверхвторичная структура белков представляет собой энергетически предпочитаемые ансамбли вторичных структур, образованные путем взаимодействия α -спиральных и β -структурных участков белков. Этот уровень организации свойствен как фибриллярным, так и глобулярным белкам. В фибриллярных белках две α -спирали могут быть скручены относительно друг друга, образуя левую суперспираль. Суперспирализация выгодна энергетически, так как между боковыми радикалами аминокислот, принадлежащих разным α -спиралям, образуются дополнительные нековалентные контакты (ван-дерваальсовы). Такие спирали найдены в α -кератине, тропомиозине и других белках, что, очевидно, придает им определенные функциональные свойства: прочность, эластичность, способность к сокращению.

В глобулярных белках чаще представлены сверхвторичные структуры, состоящие из двух параллельных β -слоев с сочленением между собой в различных вариантах. Они могут образовывать структуры в виде неупорядоченного клубка ($\beta\beta$), α -спирали ($\beta\alpha\beta$) и β -структуры ($\beta\beta\beta$) (рис. 14; Конищев А.С., Севастьянова Г.А., 2003). Два последовательно соединенных участка $\beta\alpha\beta$ называются *укладкой цепи по Россману* ($\beta\alpha\beta\alpha\beta$ -звено). Сверхвторичная структура в виде антипараллельной трехцепочечной β -структуры ($\beta\beta\beta$) называется *β -зигзагом*. Нередко характерные сверхвторичные структуры содержат в своем составе атомы металлов, что, по-видимому, обеспечивает их дополнительную стабильность.

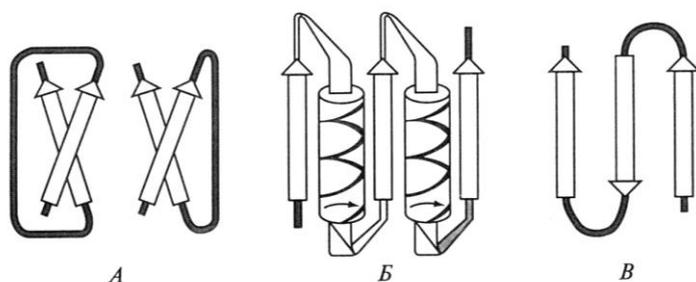


Рисунок 14 – Сверхвторичная структура белка:
 А – неупорядоченный клубок $\beta\beta$ -звено;
 Б – два последовательно соединенных участка $\beta\beta$;
 В – зигзаг (антипараллельная трехцепочная β -структура)

Доменная структура белка. Сверхвторичные структуры определенного вида воспроизводятся во многих белках, образуя структурные блоки. Если белок содержит более 200 аминокислотных остатков, то в его структуре обычно обнаруживается несколько в той или иной степени независимо образованных компактных областей. Их обнаружение легло в основу представлений о модульном (доменном) принципе организации белков. *Домены* представляют собой структурно и функционально обособленные области (суб-области или модули) молекулы, обычно содержащие от 40 до 300 аминокислотных остатков и по своей структуре напоминающие отдельные небольшие белки. Домены часто соединяются между собой короткими участками полипептидной цепи, которые выполняют роль шарниров, обеспечивающих определенную подвижность участков молекул белка относительно друг друга.

Доменная структура часто ассоциируется с возможностью представить функциональную активность белка как совокупность отдельных элементарных процессов. Кроме того, структурно-функциональные исследования некоторых ферментов позволили выявить интересную особенность строения доменов – наличие в их составе *субдоменов* или структурных доменов, каждый из которых способен выполнять определенную каталитическую функцию. Активный центр доменов обычно располагается в углублении между структурными доменами, т. е. он расположен на границе структурных доменов. Сложной доменной структурой обладает фермент млекопитающих – синтаза высших жирных кислот, в составе двух из шести образующих ее доменов удалось идентифицировать также несколько субдоменов. Единственная полипептидная цепь фермента содержит все необходимое для катализа семи реакций, т. е. каждый из доменов или субдоменов катализирует определенную реакцию в серии химических превращений, приводящих к синтезу молекул пальмитиновой и стеариновой кислот (рис. 17; Коничев А.С., Севастьянова Г.А., 2003).

А – доменная структура иммуноглобулина G; Молекула иммуноглобулина G состоит из двух тяжелых (H) и двух легких (L) цепей, соединенных дисульфидными мостиками. Домены обозначены в виде кругов: C_H и C_L – константные домены тяжелых и легких цепей соответственно; V_H и V_L – переменные домены. Междоменные участки тяжелых цепей обладают определенной подвижностью: в области двух дисульфидных мостиков, соединяющих тяжелые цепи, расположен так называемый шарнирный участок, сообщающий подвижность участкам Fab («лапкам») иммуноглобулина. Переменные домены образуют функциональный домен, необходимый для связывания антигена.

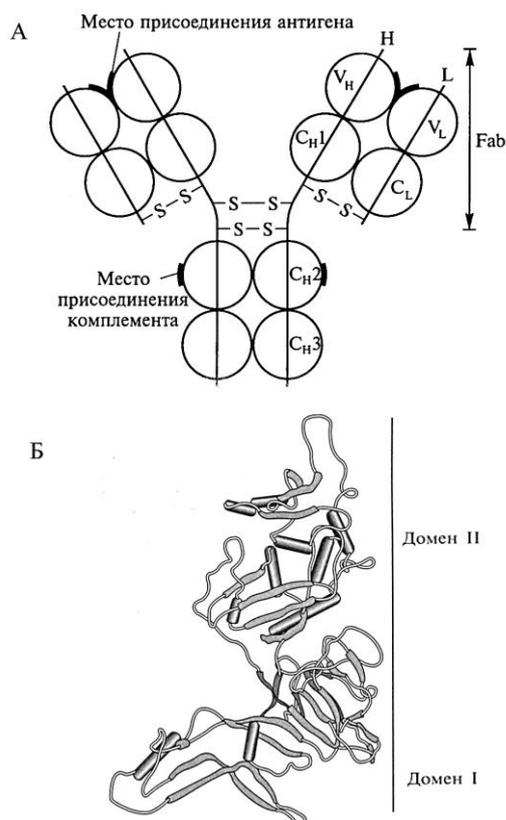


Рисунок 15 – Доменная структура белка:

А – доменная структура иммуноглобулина G; Молекула иммуноглобулина G состоит из двух тяжелых (H) и двух легких (L) цепей, соединенных дисульфидными мостиками. Домены обозначены в виде кругов: C_H и C_L – константные домены тяжелых и легких цепей соответственно; V_H и V_L – переменные домены. Междоменные участки тяжелых цепей обладают определенной подвижностью: в области двух дисульфидных мостиков, соединяющих тяжелые цепи, расположен так называемый шарнирный участок, сообщающий подвижность участкам Fab («лапкам») иммуноглобулина. Переменные домены образуют функциональный домен, необходимый для связывания антигена. **Б** – доменная структура эндонуклеазы. Домен I отвечает за протеолитическую активность, домен II – за нуклеазную активность

Во всех глобулярных белках, состоящих из доменов, существует высокая степень сродства между близко расположенными по цепи аминокислотными остатками. На основании этого предполагают, что домены формируются независимо друг от друга, что упрощает процесс укладки макромолекул.

Идея модульной конструкции ферментов и других белков допускает частое появление и быструю эволюцию новых функциональных белков. Белки, образованные в результате ассоциации разных доменов из уже существующих молекул, могут обладать самыми разными новыми функциями. Такой механизм образования новых белков мог бы действовать куда быстрее, чем случайные точечные мутации.

Все домены можно подразделить на четыре класса или группы: α/α , β/β , α/β и $\alpha+\beta$, в зависимости от взаимного расположения в цепи α -спиральных и β -структурных участков. α/α -Домены состоят в основном из α -спиралей, β -участки в них практически отсутствуют. В β/β -доменах имеется несколько β -цепей и нет (или почти нет) α -спиралей. В α/β -доменах α - и β -участки чередуются вдоль цепи. Часто β -участки образуют параллельный β -слой, окруженный α -спиралью. В $\alpha+\beta$ -доменах α - и β -участки обычно располагаются в разных сегментах полипептидной цепи.

Третичная структура белка – это способ расположения всех атомов одиночной цепи (рис. 16; Добрынина В.И., 1976). Чтобы белковая молекула приобрела присущие ей специфические свойства, полипептидная цепь должна определенным образом свернуться в пространстве, сформировав функционально активную структуру. Такая структура называется *нативной* – белок с исходной, природной укладкой полипептидной цепи. Несмотря на громадное число теоретически возможных для отдельной полипептидной цепи пространственных структур, сворачивание белка приводит к возникновению единственной нативной конфигурации. Третичная структура, также как и вторичная, обусловлена аминокислотной последовательностью полипептидной цепи, но если вторичная структура определяется взаимодействием аминокислот в ближайших участках цепи, то третичная структура зависит от аминокислотной последовательности далеко расположенных друг от друга участков цепи. Образование изгибов полипептидной цепи, а также направление и угол поворота цепи в этих изгибах обусловлены числом и положением определенных аминокислотных остатков, таких как пролин, треонин и серин, которые способствуют образованию изгибов спиральных участков белка. Третичную структуру белка стабилизируют связи и взаимодействия между радикалами аминокислотных остатков полипептидной цепи. Взаимодействия между боковыми радикалами аминокислотных остатков разделяют на *сильные* и *слабые*.

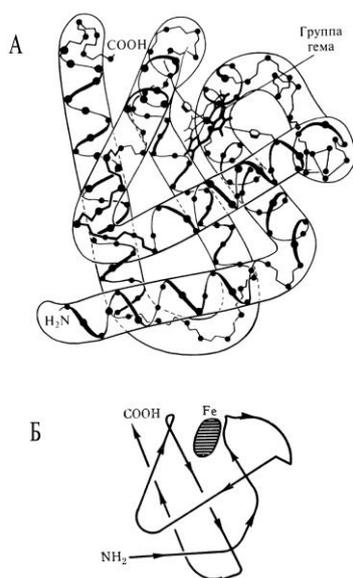


Рисунок 16 – Третичная структура белка:
 А – схематическое изображение молекулы миоглобина; Б – направление полипептидной цепи

К сильным относятся ковалентные связи между двумя атомами серы цистеиновых остатков, состоящих в разных участках полипептидной цепи. Иначе такие связи называются дисульфидными мостиками. *Дисульфидный мостик* образуется при окислении двух остатков цистеина, т. е. при отщеплении водорода от двух *реакционноспособных сульфгидрильных групп – SH*. Новый остаток носит название цистеин.

Слабые взаимодействия, возникающие между боковыми радикалами аминокислотных остатков разных участков полипептидной цепи, разделяются на *полярные* и *неполярные*. К полярным взаимодействиям относятся ионные водородные связи. *Ионные взаимодействия* образуются при контакте положи-

тельно заряженных групп боковых радикалов лизина, аргинина, цистеина и отрицательно заряженной COOH^- -группы аспарагиновой и глутаминовой кислот. *Водородные связи* возникают между функциональными группами боковых радикалов аминокислотных остатков. Неполярные и вандерваальсовы взаимодействия между углеводородами и радикалами аминокислотных остатков способствуют образованию *гидрофобного ядра* (жирной капли) *внутри белковой глобулы*, так как углеводородные радикалы стремятся избежать соприкосновения с водой. Чем больше в составе белка неполярных аминокислот, тем большую роль в формировании его третичной структуры играют вандерваальсовы связи. В результате множества сравнительно слабых связей все части пептидной цепи белка оказываются фиксированными относительно друг друга, образуя компактную структуру. Белки по форме делятся на две группы: 1) *глобулярные*, т. е. имеющие шаровидную форму и 2) *фибрилярные* (нитевидные), имеющие сильно вытянутую форму. Как правило, глобулярные белки выполняют динамические функции, а фибриллярные – структурные функции.

Третичная структура белка уникальна, как уникальна и его первичная структура. Только первичная пространственная укладка белка делает его активным. Различные нарушения третичной структуры приводят к изменениям свойств белка и потере биологической активности.

Четвертичная структура белка. Третичная структура завершает описание строения молекулы белка. Есть, однако, значительное число белков, молекулы которых представляют собой комплексы, образованные из нескольких белковых молекул, соединенных слабыми связями (водородные, электростатические, гидрофобные взаимодействия) и не связанными ковалентными (пептидная, дисульфидная). Такие комплексы называют *олигомерными*, *мультимерными* или *субъединичными* белками. Их состав и стехиометрия постоянны; это доказывает, что объединяющиеся белковые субъединицы (протомеры) «узнают» друг друга благодаря присутствию на их поверхности комплементарных по форме участков. Укладку субъединиц в функционально активном комплексе называют *четвертичной структурой белка* (рис. 17; Добрынина В.И., 1976).

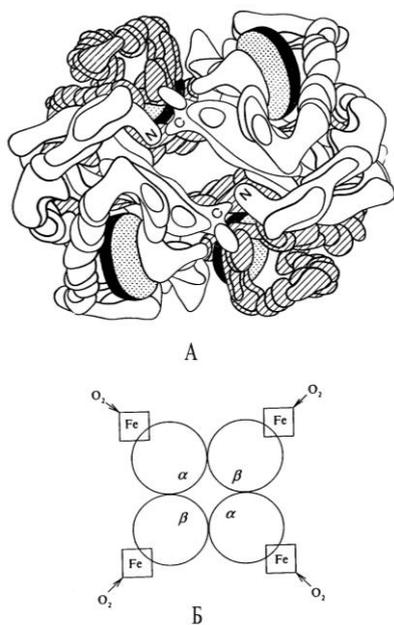


Рисунок 17 – Четвертичная структура белка:
А, Б. – схематическое изображение строения молекулы гемоглобина

Участки субъединиц, на которых происходят взаимодействия, называют *контактными площадками*. Протомеры соединяются между собой нековалентными связями, располагающимися на контактной поверхности каждого из них. Так как эти связи слабые, между каждой парой протомеров образуются десятки связей. Процесс самосборки четвертичной структуры из протомеров отличается высокой специфичностью; контактные поверхности на одном протомере точно соответствуют контактным поверхностям другого протомера, так что при контакте разноименно заряженные ионные R-группы или R-группы, способные образовывать водородные связи или гидрофобные поверхности, совпадают. Такие контактные поверхности называют *комплементарными*, они подходят друг к другу как ключ к замку, поэтому ошибочное соединение протомеров в олигомерном белке или соединение с другими белками исключается. Комплементарные взаимодействия лежат в основе почти всех биохимических процессов в клетках, включая ферментативные реакции, процессы переноса соединений через мембраны, а также защитные функции белков. Четвертичной структурой обладают белки с молекулярной массой более 50 тыс. Да. Характерным свойством белков с четвертичной структурой является то, что отдельная субъединица не обладает биологической активностью. Четвертичная структура белка является такой же специфичной, уникальной характеристикой данного белка, как другие уровни структуры. Четвертичной структуре принадлежит важная роль в регуляции биологической активности белков, ибо она очень чувствительна к внешним условиям: небольшие их отклонения могут вызвать изменение расположения субъединиц и в связи с этим изменение биологической активности белка. Это явление представляет собой один из основных механизмов регуляции метаболизма, поскольку ферменты и некоторые другие метаболически активные белки имеют четвертичную структуру.

1.3.4 Физико-химические свойства белков

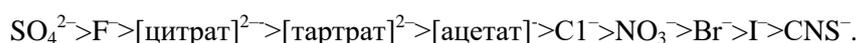
К наиболее важным физико-химическим свойствам белков относятся растворимость, водосвязывающая и жиросвязывающая способность, способность стабилизировать дисперсные системы (эмульсии, пены, суспензии), образовывать гели, пленкообразующая способность, адгезионные и реологические свойства (вязкость, эластичность), способность к прядению и текстурированию.

Растворимость. Подавляющее большинство белков – гидрофильные вещества. Растворимость их, как и других высокомолекулярных веществ, определяется природой тех групп, которые оказываются на поверхности молекулы при ее пространственной укладке в нативную конформацию. Большая часть поверхности белковой молекулы образована группами, способными гидратироваться.

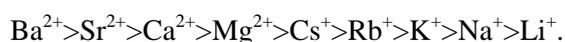
Под *гидратацией* понимается связывание диполей воды с ионными и полярными группами. Ионными, несущими заряд, группами в белках являются радикалы, способные к диссоциации. В диссоциированном состоянии они притягивают молекулы воды за счет ион-дипольных взаимодействий. Неионные полярные боковые радикалы аминокислот (аспарагин, глутамин, серин, треонин) образуют с водой водородные связи. К образованию водородных связей с водой способны кислород и водород, входящие в состав пептидных групп, поскольку эти атомы несут избыточный отрицательный (O^{2-}) или положительный (H^+) заряды. Однако доступ воды к пептидным группам затруднен из-за стерического препятствия, создаваемого боковыми радикалами аминокислот, поэтому существенного вклада в гидрофильность белков они не вносят.

Растворимость белков в воде возрастает при добавлении небольших концентраций нейтральных солей $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ и др.], этот эффект называют *солевым растворением*. Растворению белков, как и других веществ, способствуют те факторы, которые уменьшают взаимодействие между молекулами растворяемого вещества. Нейтральные соли в малых концентрациях увеличивают степень диссоциации ионизированных групп белка, экранируют заряженные группы белковых молекул и тем самым уменьшают белок-белковое взаимодействие.

Высокие концентрации солей, снижающие гидратацию полипептидных цепей, наоборот, усиливают гидрофобные белок-белковые взаимодействия и вызывают выпадение белка в осадок (*высаливание*). По способности к высаливанию белков из водного раствора анионы и катионы могут быть расположены в особые ряды – *ряды Гофмейстера, лиотропные ряды*. Для анионов в более щелочной среде по сравнению с изоэлектрической точкой (ИЭТ) белка это будет такой ряд:



Лиотропный ряд для катионов в этих же условиях выглядит следующим образом:



Растворимость белков зависит также от pH растворителя, его состава, температуры. Минимальной растворимостью, как указывалось выше, обладают белки в ИЭТ, что объясняется отсутствием электростатического отталкивания между молекулами белка.

Водосвязывающая способность белков характеризуется адсорбцией воды при участии гидрофильных остатков аминокислот, жиросвязывающая – адсорбцией жира за счет гидрофобных остатков. При невысокой влажности гидрофильные группы, взаимодействуя с молекулами воды, образуют мономолекулярный слой, при высокой – вокруг глобул белка формируется многослойная структура с одновременным проникновением воды во впадины и выступы. Общее количество воды и жира на поверхности достигает 0,2–0,4 г на 1 г белков.

Гелеобразующие свойства белков характеризуются способностью их коллоидного раствора из свободно диспергированного состояния переходить в связаннодисперсное (с образованием систем, обладающих свойствами твердых тел).

Благодаря гидрофильным и гидрофобным группировкам белки могут влиять на растворимость других веществ, выступая в роли эмульгаторов – веществ, стабилизирующих эмульсию, которую образуют взаимно нерастворимые жидкости (вода-масло).

В растворах белки проявляют *коллоидные свойства*: они медленно диффундируют, не проходят через полупроницаемую мембрану, рассеивают свет, характеризуются высокой вязкостью.

Электрические свойства белков. Молекулы белков одновременно несут положительные и отрицательные электрические заряды. Поэтому они, подобно аминокислотам, обладают амфотерными свойствами, и каждый из них характеризуется своей изоэлектрической точкой. В этой изоэлектрической точке суммарный заряд белка равен нулю. При значениях pH ниже его изоэлектрической точки белок несет суммарный положительный заряд, а при значениях pH, превышающих его изоэлектрическую точку, он несет отрицательный заряд. В обоих случаях этот суммарный заряд одинаков для всех молекул данного белка. В результате между молекулами белка возникает электростатическое отталкивание,

препятствующее их слипанию. В изоэлектрической точке между молекулами белка нет электростатического отталкивания, под действием которого они стремились бы разойтись в разные стороны, и потому в изоэлектрической точке растворимость белка минимальна. Это можно хорошо проиллюстрировать на примере такого процесса, как скисание молока. Казеин – растворимый белковый компонент свежего молока. рН свежего молока гораздо выше изоэлектрической точки казеина. Однако когда молоко подкисляется молочной кислотой (продуктом жизнедеятельности попавших в него бактерий), его рН снижается и достигает в конце концов изоэлектрической точки казеина – рН 4,7. В этой точке казеин выпадает в осадок в виде белых хлопьев, т. е. молоко створаживается. У большинства цитоплазматических белков изоэлектрические точки лежат несколько выше рН 6. Но поскольку рН цитоплазмы приближается к 7, эти белки находятся все же в щелочной среде по отношению к их изоэлектрическим точкам, и поэтому их суммарные электрические заряды отрицательны.

Важнейшим свойством белков является их способность проявлять как кислые, так и основные свойства, то есть выступать в роли *амфотерных электролитов*. Это обеспечивается за счет различных диссоциирующих группировок, входящих в состав радикалов аминокислот. Например, кислотные свойства белку придают карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой аминокислот, а щелочные – радикалы аргинина, лизина и гистидина. Чем больше дикарбоновых аминокислот содержится в белке, тем сильнее проявляются его кислотные свойства, и наоборот.

Нативная конформация глобулярного белка – исключительно лабильная и подвержена изменениям под влиянием химических агентов или энергетических и механических нагрузок. Под влиянием внешних факторов может происходить разрыв связей, стабилизирующих пространственную структуру белковой молекулы, упорядоченная, уникальная для каждого белка конформация пептидной цепи нарушается, и белковая молекула целиком или большая ее часть принимает форму беспорядочного клубка – происходит его денатурация. *Денатурация белка* – разрушение связей, стабилизирующих четвертичную, третичную и вторичную структуры, приводящее к дезориентации конфигурации белковой молекулы и сопровождаемое изменением растворимости, вязкости, химической активности, характера рассеивания рентгеновских лучей, снижением или полной потерей биологической функции. Различают *физические* (температура, давление, механическое воздействие, ультразвуковое и ионизирующее излучения) и *химические* (тяжелые металлы, кислоты, щелочи, органические растворители, алкалоиды) факторы, вызывающие денатурацию. Обратным процессом является *ренатурация*, т. е. восстановление физико-химических и биологических свойств белка. Иногда для этого достаточно удалить денатурирующий объект. Ренатурация невозможна, если затронута первичная структура.

Белки активно вступают в химические реакции. Это свойство связано с тем, что аминокислоты, входящие в состав белков, содержат разные функциональные группы, способные реагировать с другими веществами. Такие взаимодействия происходят и внутри белковой молекулы, в результате чего образуются пептидная, водородная, дисульфидная и другие виды связей. К радикалам аминокислот, следовательно, и белков могут присоединяться различные соединения и ионы.

Как уже отмечалось, белки обладают большим сродством к воде, т. е. они *гидрофильны*. Это значит, что молекулы белка, как заряженные частицы притягивают к себе диполи воды, которые располагаются вокруг белковой молекулы и образуют водную, или гидратную, оболочку. Эта оболочка предохраняет молеку-

лы белка от склеивания и выпадения в осадок. Величина гидратной оболочки зависит от структуры белка. Например, альбумины легче связываются с молекулами воды и имеют относительно большую водную оболочку, тогда как глобулины присоединяют воду слабее, и гидратная оболочка у них меньше. Таким образом, устойчивость водного раствора белка определяется двумя факторами: наличием у белковой молекулы заряда и водной оболочки. При отсутствии этих факторов белок выпадает в осадок. Данный процесс может быть обратимым и необратимым.

1.3.5 Классификация белков

Из-за относительно больших размеров белковых молекул, сложности строения и слабой изученности их структуры пока не существует рациональной химической классификации белков. Существующая классификация в значительной мере условна и построена главным образом на физико-химических свойствах, источниках получения или их биологической активности. Так, по физико-химическим свойствам белки делят на *фибрилярные* и *глобулярные*, на *гидрофильные* (растворимые) и *гидрофобные* (нерастворимые). По источнику получения белки подразделяют на *животные*, *растительные* и *бактериальные*; по биологической активности – на *белки-ферменты*, *белки-гормоны*, *структурные белки*, *сократительные белки* и *антитела*. Следует, однако, иметь в виду, что из-за несовершенства самой классификации, а также вследствие исключительного многообразия белков многие из отдельных белков не могут быть отнесены ни к одной из описываемых здесь групп.

Все белки принято делить на: 1) *простые*, или *протеины*, и 2) *сложные*, или *протеиды* (комплексы белков с небелковыми соединениями). *Простые белки* являются полимерами только аминокислот; *сложные*, помимо остатков аминокислот содержат также небелковые, так называемые простетические группы.

1.3.5.1 Протеины

Классификация простых белков основана на характере их растворимости. По этому признаку они делятся на: 1) альбумины; 2) глобулины; 3) проламины; 4) глютелины; 5) протамины; 6) гистоны.

Альбумины – белки растворимые в воде. Для них характерны кислотные свойства и относительно невысокая молекулярная масса – 15–17 тыс. Да. Из водных растворов эти белки хорошо высаливаются, а при кипячении они денатурируют. Сульфат аммония начинает осаждать альбумины при 65 % насыщении, а полное осаждение наступает при 100 % насыщении. Альбумины широко распространены в природе. Типичным представителем альбуминов является белок куриного яйца. Они обладают ферментативными свойствами. Альбумины встречаются во всех растительных тканях и семенах (табл. 11; Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. и др., 2003).

Название белков обычно связано с ботаническим названием растения, в котором они локализованы. Альбумины у пшеницы, ржи и ячменя называются *лейкозинами*, гороха и сои – *легуmeliнами*, а у клещевины – *рицинами*.

Глобулины – белки, нерастворимые в воде, но растворимые в слабых растворах нейтральных солей. Для их экстракции применяют 10 %-ный раствор хлористого натрия или калия. Молекулярная масса глобулинов достигает 100 тыс. Да. Эти белки, как и альбумины, обладают ферментативными свойствами. Глобулины широко распространены в растениях, а в семенах бобовых растений и масличных культур они составляют главную массу белка.

Из глобулинов наиболее хорошо изучены *эдестин* семян конопли, *фазеолин* – фасоли, *глицинин* – сои, *конглоцин* – люпина, *архин* – арахиса, *вицилин* – гороха, *кукурбитин* – тыквы, *туберин* из клубней картофеля.

Таблица 11 – Массовая доля простых белков в растениях, % от суммы

Растение	Содержание белка, % сухой массы	Альбумины	Глобулины	Проламины	Глютелины
Подсолнечник (семена)	13–19	22	65	0	19
Клещевина (семена)	17–30	10	90	Следы	Следы
Соя (семена)	26–45	1–3	95	Следы	Следы
Пшеница (зерно)	10–20	3–5	6–10	40–50	30–40
Рис (зерно)	8–10	5	15	10	70
Кукуруза (зерно)	7–13	Следы	5–6	50–55	30–45
Лук (луковица)	6–14	Следы	77	6	15
Огурец (плод)	0,6–0,9	11	85	0	4
Капуста (листья)	0,2	24	56	7	13
Сахарная свекла (корнеплод)	0,2–0,6	10	32	0	58

Проламины – белки, которые растворяются в 70 %-ном растворе этилового спирта. Это так называемые спирторастворимые белки. Название «проламины» они получили вследствие того, что в их состав входит значительное количество иминокислоты пролина. Проламины характерны исключительно для семян злаков, где выполняют функции запасных белков: *гладилин* у пшеницы и ржи, *гордеин* – ячменя, *зеин* – кукурузы, *авеин* у овса. Молекулярная масса большинства проламинов составляет 26–40 тыс. Да.

Глютелины – белки, нерастворимые в воде, солевых растворах и этиловом спирте, но растворяющиеся в слабых растворах щелочей. Для их экстракции применяют 0,2 %-ный раствор NaOH. Глютелины содержат все незаменимые аминокислоты и являются полноценными продуктами питания. Глютелины пшеницы – это *глютелин*, риса – *оризенин*. Исследование белка зерна риса показали, что в нем преобладает щелочерастворимая фракция – *оризенины*, на долю которых приходится 67 % (табл. 12; Шеуджен А.Х., 1992).

Таблица 12 – Фракционный состав белка в зерне риса при некорневой подкормке микроудобрениями в фазу кущения растений, % от общего азота

Удобрение	Азот белковых фракций				Азот неизвлекаемого остатка
	альбумины	глобулины	проламины	оризенины	
Контроль	8,2	9,9	4,1	64,0	13,8
В	7,6	12,6	4,0	64,2	11,6
Со	6,4	9,4	3,5	71,2	9,5
Мо	7,4	12,2	2,9	64,9	12,6
Zn	6,6	9,5	4,0	69,4	10,5
Mn	6,0	9,2	3,8	71,4	9,6
Cu	7,9	8,7	5,0	66,0	12,4

Далее по количеству следует солерастворимая фракция – глобулины, составляющая 10 % суммарного белка. Примерно 7 % белкового комплекса зерна риса представлено водорастворимой фракцией – альбулинами. Самую незначительную часть в нем составляют спирторастворимые белки проламины, на долю которых приходится примерно 4 %. В составе белкового комплекса риса помимо выше перечисленных фракций находится 11 % азотистых веществ, не извлекаемых обменными растворителями.

На фракционный состав белка существенное влияние оказывают удобрения. Так, некорневая подкормка вегетирующих растений кобальтовыми, медными и молибденовыми удобрениями значительно стимулирует процесс накопления оризенинов и снижает долю альбуминов и нерастворимых белковых веществ в зерне риса. Эти микроудобрения заметного влияния на содержание глобулинов и проламинов не оказывают. Борные и марганцевые удобрения повышают количество глобулинов в белковом комплексе риса и снижают содержание в нем альбуминов и проламинов, но существенно не влияют на щелочерастворимую фракцию. Из изученных микроудобрений лишь цинковые стимулируют накопление проламинов в зерне риса, причем это происходит на фоне возрастания содержания оризенинов и снижения доли альбуминов, глобулинов и нерастворимых органических веществ.

Протамины – сильно основные, низкомолекулярные (молекулярная масса не превышает 12 тыс. Да.) белки. Они были открыты Мишером в 1868 г. в сперматозоидах, а их белковая природа была расшифрована Косселем в 1886 г. Высокая щелочность протаминов объясняется большим количеством в них аргенина, гистидина и лизина, на долю которых приходится до 80 % общего содержания аминокислот в молекулах белков. В них отсутствуют серосодержащие аминокислоты. Протамины хорошо растворимы в воде и слабых кислотах. Они содержатся в половых клетках и составляет основную массу белка хроматина. Как и гистоны, протамины образуют комплекс с ДНК, придавая им химическую устойчивость. В растениях протамины обнаружены в пыльце.

Гистоны – низкомолекулярные щелочные белки, не имеющие четвертичной структуры. Но у них щелочность выражена слабее, чем у протаминов, т. к. содержат всего лишь 20-30 % основных аминокислот. Гистоны растворимы в слабых кислотах (0,2 н. HCl), осаждаются аммиаком, спиртом. Они локализованы у растений в ядре клетки, рибосомах, митохондриях. Количество преобладая среди белков хромосом, эти белки играют важную роль в структуре хроматинов. Гистоны прочно связаны с ДНК и входят в состав нуклеопротеидов. Основная их функция – регуляция передачи генетической информации с ДНК на РНК. Гистоны, выделенные из растительной ткани, могут быть разделены на пять фракций: Н1, Н2а, Н3б, Н3 и Н4. Гистоны, обозначаемые как Н2а, имеют молекулярную массу от 16600 до 19000 Да, а обозначаемые как Н2б – от 15300 до 19000 Да.

1.3.5.2 Протеиды

К группе протеидов, т. е. сложных белков относятся: 1) нуклеопротеиды (рибонуклеопротеиды, дезоксирибонуклеопротеиды); 2) хромопротеиды; 3) гликопротеиды; 4) фосфопротеиды; 5) липопротеиды; 6) металлопротеиды; 7) флавопротеиды (табл. 13; Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. и др., 2003).

Таблица 13 – Простетические группы сложных белков

Простетическая группа	Сложный белок
Атомы (ионы) металлов	Металлопротеиды
Фосфатные группы H_3PO_4	Фосфопротеиды
Хлорофилл	Хромопротеиды
Моно- и олигосахариды	Гликопротеиды
Триацилглицеролы и сложные липиды	Липопротеиды
Флавиннуклеотиды	Флавопротеиды
Рибонуклеиновые кислоты	Рибонуклеопротеиды (рибосомы)
Дезоксирибонуклеиновые кислоты	Дезоксирибонуклеопротеиды (хроматин)

Металлопротеиды содержат катионы одного или нескольких металлов. Чаще всего это – железо, медь, цинк, молибден, реже – марганец, никель. Белковый компонент связан с металлом координационной связью. К этой группе относятся в основном белки, обладающие ферментативными свойствами. Таковы каталаза, пероксидаза, аскорбиноксидаза, нитратредуктаза, карбоангидраза, полифенолоксидаза, цитохромы.

Дезоксирибонуклеопротеиды – соединения, молекула которых состоит из простого белка и дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

Рибонуклеопротеиды – соединения, молекула которых состоит из простого белка и рибонуклеиновых кислот.

Фосфопротеиды – протеиды, в которых белок связан с фосфорной кислотой эфирной связью. К фосфопротеидам относятся белки, играющие важную роль в питании молодых организмов. Это основной белок молока *казеин*, осаждающийся при створаживании, яичного желтка – *вителлин* и *фосвитин*, икры рыб – *ихтулин*.

Липопротеиды – сложные белки, простетическая группа которых образована жироподобными веществами – липидами. По строению это небольшого размера (150-200 нм.) сферические частицы, наружная оболочка которых образована белками, а внутренняя часть липидами и их производными. В составе липопротеидов обнаружены как полярные, так и нейтральные липиды. Эти белки широко распространены в природе, встречаются у всех представителей живых организмов. Они являются обязательными компонентами всех клеточных мембран, где их небелковая часть представлена, в основном, полярными липидами – фосфолипидами, гликолипидами.

Гликопротеиды – сложные белки, простетическая группа которых представлена углеводами и их производными. Исходя из химического строения углеводных компонентов, выделяют две группы гликопротеидов: 1) *истинные* – в качестве их углеводного компонента наиболее часто встречаются моносахариды; 2) *протеогликаны* – построены из очень большого числа повторяющихся единиц, имеющих дисахаридный характер (гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитин, кератан-сульфаты). Основное различие между ними заключается в том, что углеводные группировки истинных гликопротеидов содержат обычно до 15–20 моносахаридных компонентов, не образующих повторяющихся олигосахаридных фрагментов, в то время как у протеогликанов они построены из очень большого числа повторяющихся единиц, в основном имеющих своеобразный дисахаридный характер.

Хромопротеиды – сложные белки, у которых небелковой частью являются окрашенные соединения – гем, принадлежащие к различным классам

органических соединений: порфириновые структуры, флавинадениндинуклеотид (ФАД), флавинаденинмононуклеотид (ФМН). Порфириновое кольцо с координационно связанным с ним ионом железа входит как простатическая часть в состав ряда окислительно-восстановительных ферментов (каталаза, пероксидаза) и групп переносчиков электронов – цитохромов.

1.3.6 Идентификация и количественное определение белков

Для идентификации белков используют две группы специфических реакций: 1) *цветные реакции*; 2) *реакции осаждения*.

Среди первой группы реакций различают универсальные (биуретовая на пептидные связи и нингидриновая на α -аминокислоты) и специфические, обусловленные присутствием в белках остатков определенных аминокислот. Так, ксантопротеиновая реакция свидетельствует о наличии в белках остатков ароматических аминокислот, реакция Паули – гистидина и тирозина, Адамкевича и Вуазене – триптофана, нитропруссидная – цистеина, а реакция Сакагучи – аргинина.

Биуретовая реакция – сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание при прибавлении к водному раствору белка щелочи и сернокислой меди. Эта реакция зависит от наличия в белках пептидных связей CO—NH.

Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при взаимодействии белка с концентрированной азотной кислотой. Эта реакция характеризует наличие в белках циклических аминокислот: тирозина, фенилаланина, триптофана.

Реакция Миллона – желто-красное окрашивание при нагревании белков с реактивом, состоящим из смеси азотнокислых и азотистокислых солей ртути в азотной кислоте ($\text{Hg}(\text{NI}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$). Реакция связана с наличием в белке фенильной группы тирозина.

Реакция Адамкевича и Вуазене – сине-фиолетовое окрашивание при прибавлении к белку раствора глиоксиловой кислоты в серной кислоте. Этот цвет обусловлен конденсацией альдегидной группы глиоксиловой кислоты с индольным кольцом триптофана.

Реакция Паули – появление красной окраски при прибавлении к белку диазотированной сульфаниловой кислоты в щелочном растворе.

Реакция Сакагучи – малиново-красное окрашивание при обработке белка сначала гипохлоритом натрия, а затем раствором β -нафтола. Эта реакция указывает на присутствие в белке гуанидиновой группы аргинина.

Во второй группе реакций белки осаждают действием солей, органических растворителей, концентрированных кислот, щелочей, ионов тяжелых металлов, температуры и в изоэлектрической точке. Белки в растворенном состоянии крайне неустойчивы, поэтому при добавлении спирта, ацетона или других органических растворителей, а также концентрированных растворов нейтральных солей щелочных металлов и воздействии физических факторов (нагревание, облучение, ультразвук) гидратная оболочка разрушается и они выпадают в осадок. Общая схема операций по выделению белков сводится к измельчению биологического материала (гомогенизации), экстрагированию и собственно выделению, т. е. очистке и получению белка в индивидуальном состоянии.

Для извлечения биологически активных белков используют *метод высаливания* – осаждение белков из раствора под действием солей щелочных и щелочноземельных металлов.

В практике выделения и очистки белков используются различные типы хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная и хро-

матография по сродству. *Адсорбционная* хроматография основана на различиях в полярности белков. В колонку вместе с буферным раствором упаковывают адсорбент, на который в небольшом объеме растворителя наносят исследуемый образец. Компоненты разделяемой смеси адсорбируются, затем элюируются с помощью буферного раствора с увеличивающейся концентрацией или полярностью. В *распределительной* хроматографии, в отличие от адсорбционной, в качестве неподвижной фазы выступает водный слой, удерживаемый твердой фазой (силикагель, бумага). Разделяемые вещества многократно распределяются между водным слоем и движущейся фазой растворителя и с разной скоростью перемещаются по длине колонки или бумаге.

Методом *ионообменной* хроматографии белки разделяют на основе различий в общем заряде молекул. Если белок в нейтральной среде (рН 7) имеет положительный заряд, то он связывается на колонке с ионообменником, содержащим фенольные, сульфо- и карбоксильные группы (катионообменник), если отрицательный, то – на колонке с ионообменником, представленным аминами или органическими основаниями (анионообменник).

Хроматография по сродству, т. е. аффинная хроматография, основана на принципе избирательного связывания белков со специфическими лигандами, прикрепленными к носителю. Лиганд (глюкозу) ковалентно присоединяют к носителю (проводят иммобилизацию) и наносят на колонку исследуемую белковую смесь. Несвязавшиеся белки удаляют раствором, содержащим лиганд в очень высокой концентрации.

Гель-фильтрация, или метод *молекулярных сит*, заключается в пропускании белков через колонку с гелем сефадекса или других типов (агарозных, полистирольных). Применяются также пористые стеклянные шарики и пористый кварц (порасил).

Принцип методов *электрофоретического* разделения заключается в способности молекул пептидов и аминокислот, находясь в заряженной форме в виде катионов (+) или анионов (-), передвигаться в электрическом поле с определенной скоростью. Кроме того, молекулы с близкими зарядами, но разных размеров, отличаются отношением заряда к массе.

Содержание белка в растениях обычно определяют по количеству азота с использованием метода Кьельдаля. Анализ включает перевод белкового азота в аммиак (путем кипячения с концентрированной серной кислотой в присутствии сульфата меди, сульфата ртути или другого катализатора), отгонку с паром образовавшегося аммиака из реакционной смеси и его количественное определение титрованием или колориметрированием при помощи реактива Несслера (щелочной раствор меркуриодида калия). Для перевода количества азота в содержание белка используют соответствующие коэффициенты, установленные для каждой культуры.

Разработаны и другие методы определения азота, такие как метод Дюма, нейтронно-активационный и с фенолятгипохлоритом на приборе «Техникон». Принцип метода Дюма заключается в разложении органического соединения в атмосфере оксида углерода до газообразного состояния с последующим измерением объема азота. В нейтронно-активационном методе атомы азота образца бомбардируются нейтронами в ядерном реакторе с получением изотопа ^{13}N . Содержание белка рассчитывают по количеству гамма-лучей. Определение азота на приборе «Техникон» осуществляется колориметрическим способом, в котором измеряется интенсивность сине-голубой окраски, образующейся по реакции взаимодействия сульфата аммония, выделяющегося в процессе минерализации образца, со щелочным раствором фенола и гипохлорита.

В настоящее время широкое распространение получил метод инфракрасной спектроскопии, в основе которого лежит поглощение белками света с определенной длиной волны и измерение интенсивности его отражения в приборах анализаторах. Известны методы количественного определения белка, основанные на различной степени помутнения (нефелометрический метод), способности белков адсорбировать красители (кумасси синий R-250, амидочерный) и преломлять лучи света (по показателю преломления).

1.3.7 Проблема белкового дефицита на Земле

По данным ВОЗ и ФАО, суточная физиологическая потребность человека в белке составляет 60-100 г или 12–15 % от общей калорийности пищи. В общем количестве энергии на долю белка животного и растительного происхождения приходится по 6–8 %. В пересчете на 1 кг массы тела суточная потребность в белке взрослого человека в среднем составляет 1 г, тогда как для детей, в зависимости от возраста, она колеблется от 1,05 до 4,00 г. Рекомендуемые нормы потребления пищи для основных групп населения, выработанные российскими учеными-медиками, включают 73–120 г белка в сутки для мужчин и 60–90 г для женщин, в том числе белка животного происхождения 43–65 и 43–49 г соответственно. Нижняя граница относится к тем, чья деятельность не связана с физическим трудом, верхняя – к людям, испытывающим тяжелые физические нагрузки. В среднем, для взрослого мужчины в возрасте 30 лет необходимый уровень потребления белка в пересчете на азот равен 9,0–9,2 г в сутки на 1 кг массы тела. Потребность в белке для лиц, перенесших тяжелые инфекции, хирургические вмешательства, имеющих заболевания органов пищеварения, дыхания, увеличивается в среднем до 110–120 г в день, а в высокобелковой диете, например, у диабетиков его количество может достигать 135–140 г. Белок ограничивается до 20–40 г в сутки при заболеваниях, связанных с почечной недостаточностью, и подагре.

Сегодня в мире существует дефицит пищевого белка и недостаток его в ближайшие десятилетия, вероятней всего, сохранится. На каждого жителя Земли приходится около 60 г белка в сутки, при норме 70 г. Общий дефицит белка на нашей планете оценивается в 10–25 млн. т в год. Из 6 млрд. человек, живущих на Земле, приблизительно половина испытывают белковую недостаточность. Недостаток пищевого белка является не только экономической, но и социальной проблемой современного мира. Не во всех странах продукты животного происхождения доступны широким слоям населения. Поэтому наиболее реальным способом увеличения ресурсов пищевого белка остается повышение производительности растениеводства и животноводства на основе совершенствования технологий возделывания зернобобовых, масличных и злаковых культур, употребляемых как непосредственно в пищу, так и на корм скоту. Одним из важнейших и легко управляемых человеком элементов технологии возделывания сельскохозяйственных культур является система удобрения. Правильное применение удобрений дает возможность резко повысить урожайность и сбор растительных белков.

Потребность растений в элементах минерального питания в различные фазы вегетации неодинакова. Фосфор необходим растениям сразу после появления всходов, поэтому при невысоком его содержании в почве требуется внести в рядки гранулированный суперфосфат. Это ускоряет развитие корневой системы, что, в свою очередь, ведет к лучшему использованию пи-

тательных веществ и воды из почвы, а в конечном итоге способствует получению более высоких урожаев. Второй период наибольшего потребления фосфора растениями – фаза цветения-формирования товарного урожая, поскольку этот элемент играет большую роль в синтезе белка и высокомолекулярных соединений белкового комплекса.

Калий поглощается растениями на протяжении почти всего периода вегетации, наиболее же активно – до фазы цветения. Его присутствие активизирует жизненно важные процессы растительного организма и оказывает положительное влияние на содержание белка в растениеводческом урожае сельскохозяйственных культур.

Среди элементов питания ведущая роль в повышении содержания белка в растениях принадлежит азоту. Поступление его в ранние фазы вегетации растений должно быть умеренным, в более поздние фазы дозы его определяются биологическим потенциалом продуктивности сельскохозяйственных культур и формированием урожая высокого качества. Поздние азотные подкормки (трубкование, цветение) зерновых культур повышают содержание белка в урожае и более чем в 1^{1/2} раза увеличивают количество сырой клейковины. Последний, как известно, определяет хлебопекарные свойства муки. *Сырая клейковина* – это белковый сгусток, оставшийся на сите при отмывании водой теста, замешанного из муки. Она состоит на ²/₃ из воды и ¹/₃ из сухого вещества, представленного, как правило, труднорастворимыми белками. По качеству клейковину делят три группы: I – хорошая, II – удовлетворительная и III – неудовлетворительная. В зависимости от содержания клейковины мягкую пшеницу делят на: 1) сильную, содержащую не менее 14 % белка и не менее 28 % сырой клейковины; 2) среднюю – 14 % белка, 25 % клейковины II-ой группы; 3) слабую – менее 25 % клейковины. Кроме азота, фосфора и калия растения потребляют кремний, кальций, магний, серу, железо, а также микро- и ультрамикроэлементы, роль которых в формировании белкового комплекса чрезвычайно велика.

Необходимо отметить, что удобрения оказывают влияние не только на количественное содержание белков в растениях, но и вызывают в них более глубокие изменения. Под влиянием применения тех или иных удобрений изменяется качественный состав белков и содержание свободных аминокислот в растениях.

Наибольший сбор белка, особенно лизина, дают посевы сои, нута, чечевицы, гороха, люпина. Однако бобовые культуры, используемые непосредственно в пищу, не являются традиционными для многих народов, к тому же трудно достичь высоких урожаев и расширения площадей посева этих культур в силу особенностей почвенно-климатических условий выращивания и применения агротехнических мероприятий. Поэтому ликвидация дефицита белка в питании человека путем совершенствования системы удобрения всех без исключения сельскохозяйственных культур остается одной из насущных проблем на современном этапе развития человеческой цивилизации. Однако необходимо признать, что дальнейшее наращивание продовольственного фонда все же ограничено.

По данным ЮНЕСКО, к 2050 г. население Земли достигнет 11 млрд. человек. Есть опасение, что традиционное сельскохозяйственное производство не в состоянии будет обеспечить соответствующий рост продовольствия. Методы селекции и методика слияния протопластов, хотя и позволяют получить новые генотипы растений, но требуют много времени и далеко не всегда приводят к улучшению хозяйственно-ценных признаков. Иначе говоря, традиционные методы селекции растений не в состоянии быстро решить все прогрес-

сирующую с ростом народонаселения нашей планеты проблему белкового дефицита. В решении данной проблемы в последние два десятилетия важное место отводится методам генной инженерии. Сущность этих методов заключается в переносе генов любого организма в клетку реципиента для получения растений с рекомбинированными генами, а, следовательно, и с новыми полезными свойствами. Важным преимуществом растений по сравнению с животными является способность их клеток и протопластов развиваться в целое растение – *тотипотентность*. Растения, полученные методом генной инженерии, называются *трансгенными*, а продукты их переработки – трансгенными продуктами. Генетическая трансформация растений может осуществляться *векторным способом*, т. е. с использованием агробактерий и вирусов, либо путем *прямого переноса генов*. Она включает выделение чужеродного гена ДНК, получение гибридных, т. е. рекомбинированных молекул ДНК и введение их в живые клетки модифицируемого растения для получения новых признаков организма.

В настоящее время наиболее интенсивно проводятся работы с такими сельскохозяйственными культурами как соя, пшеница, кукуруза, томаты, сахарная свекла, хлопчатник, рапс. Как известно, у злаков наибольшую ценность представляют белки, запасаемые в эндосперме, которые, однако, имеют несбалансированный для питания человека и животных аминокислотный состав; они бедны лизином, триптофаном и метионином. Обеднены метионином и запасные белки бобовых культур. Введение дополнительных кодонов лизина в гены запасных белков (проламинов) злаков могло бы скорректировать аминокислотный состав зерна. В настоящее время охарактеризованы десятки генов запасных белков злаков и бобовых культур. В частности уже клонированы гены запасных белков: гордеинов ячменя, глиадинов и глютеина пшеницы, зеинов кукурузы и оризенинов риса. Трансформация пшеницы модифицированным геном, кодирующим одну из субединиц запасного белка глютеина, привела к активному синтезу модифицированного белка, что способствовало улучшению хлебопекарного качества пшеничной муки. Практические разработки по возделыванию трансгенных растений уже сейчас внедрены во многих странах мира, увеличиваются площади под трансгенной соей, рисом, картофелем и ягодными культурами (малина, клубника). С генетически измененной соей только в США выпускается около 3000 пищевых продуктов: супов, рыбных консервов, детских каш, соусов. Следовательно, методы генной инженерии могут сыграть важную роль в ликвидации белкового дефицита.

Потребление генетически модифицированных продуктов находится под контролем специальных органов, т. к. введение в организм растений генов, ответственных за синтез белков, включает в себе определенную опасность употребления в пищу продуктов питания, вызывающих у отдельной группы людей пищевую аллергию. Это может быть связано с появлением антиалиментарных и токсичных веществ, определяемых свойствами переносимых генов. Кроме того, при условии пересадки генов из микроорганизмов может синтезироваться белок с низкой усвояемостью.

Необходимо отметить, что подходы к оценке безопасности и качества генетически модифицированных объектов в различных странах разные как по содержанию, так и объему, но во всех – разрабатываются специальные методы и критерии. Так, в России принят закон «О государственном регулировании в области генной инженерной деятельности» и создана специальная Комиссия во главе с главным санитарным врачом РФ, задача которой состоит в разработке подзаконных актов и методик для контроля общей безопасности трансгенных продуктов.

1.4 Углеводы

Углеводы играют очень важную роль в жизни растений. Являются основными промежуточными продуктами ряда биохимических циклов превращения веществ и входят в состав многих соединений, обнаруживаемых в растениях.

И.А. Дудка, 1984

Углеводы – класс органических соединений, которые содержат одновременно гидроксильные и карбонильные группы – альдегидоспирты и кетоспирты. Молекулярная масса углеводов лежит в пределах от 0,1 до 1 тыс. кДа. Термин «углеводы» был предложен в 1844 г. К. Шмидтом. Название отражает тот факт, что водород и кислород присутствует в молекулах этих веществ в том же соотношении, что и в молекуле воды. Первые исследованные автором представители этого класса имели эмпирическую формулу $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_n$, где $n \geq 3$. Однако по мере открытия новых углеводов обнаружили, что не все они удовлетворяют этой формуле: в состав некоторых из них углерод, водород и кислород входят в иных соотношениях, например, дезоксигексозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$), а иногда присутствуют азот, сера, фосфор. В то же время отдельные представители других классов обладают такой же формулой, например уксусная кислота CH_3COOH . Однако название «углеводы» сохранилось, хотя химического смысла оно не имеет.

Углеводы наряду с белками – наиболее распространенные органические соединения, участвующие в построении клетки и используемые в процессе ее жизнедеятельности. Они встречаются в свободной или связанной форме в любой растительной, животной или бактериальной клетке. В растениях на их долю приходится 80–90 % сухой массы. Углеводы являются теми продуктами, которые образуются в зеленом растении из диоксида углерода и воды за счет энергии солнечного света и дают начало органическим веществам живых организмов. Согласно самым приблизительным подсчетам, ежегодно на Земле в процессе фотосинтеза образуется более 100 млн. т углеводов. У растений углеводы накапливаются в большом количестве в корнях, клубнях, семенах, в качестве запасных веществ; стенки клеток растений и растительные волокна состоят главным образом из углеводов; в плодах и ягодах также преобладают углеводы. К углеводам относятся крахмал, клетчатка, сахара, пектиновые вещества и другие широко распространенные соединения растительного происхождения. Содержание углеводов в растениях зависит как от вида, так и от условий их выращивания (табл. 14; Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Корсунова М.И. и др., 2004).

Таблица 14 – Содержание углеводов в урожае сельскохозяйственных культур

Культура	Содержание, %	Культура	Содержание, %
Пшеница	67,5	Соя	34,0
Рожь	70,3	Подсолнечник	45,0
Овес	65,0	Картофель	17,8
Ячмень	70,5	Сахарная свекла	20,4
Рис	78,6	Лук репчатый	12,8
Кукуруза	68,0	Клевер (зел. масса)	16,0
Горох	58,4	Ежа сборная (зел. масса)	20,5
Фасоль	62,0		

Углеводы – главные продукты питания населения и основная часть кормов сельскохозяйственных животных. Углеводы находят также широкое техническое применение. Хотя в организмах животных и человека, содержится всего лишь 2 % углеводов, но значение их велико для всех живых организмов. Здесь углеводы подвергаются окислительным превращениям, за счет чего выделяется энергия, используемая клетками. В сутки взрослому человеку необходимо около 500 г углеводов, которые при сгорании до конечных продуктов, т. е. до углекислого газа и воды, выделяют около 2 тыс. ккал.

1.4.1 Функции углеводов

Биологическое значение углеводов чрезвычайно велико. Их функции в живых организмах важны и многообразны. Различают следующие функции: энергетическая, пластическая, защитная, опорная, регуляторная, запасная.

Энергетическая функция. Углеводы являются носителями и хранителями химической энергии в клетке. Окисляясь в процессе дыхания, они выделяют заключенную энергию и обеспечивают значительную часть потребности в ней организма. При окислении 1 г углеводов в организме образуется 16,7 кДж, или 4 ккал энергии. Углеводы обеспечивают примерно 65–70% суточного энергопотребления организма.

Пластическая функция. Углеводы необходимы для биосинтеза органических и нуклеиновых кислот, а из них – аминокислот, белков, липидов. Они используются для синтеза гомо- и гетерополисахаридов – обязательных структурных компонентов соединительных тканей. Так, соединительная ткань содержит мукополисахариды, в состав которых входят углеводы и их производные, поэтому углеводы, бесспорно, можно рассматривать как пластический материал.

Защитная функция. Углеводы – основные компоненты растительных тканей, они участвуют в построении наружного скелета насекомых и ракообразных, в образовании клеточных стенок растений и клеточных мембран всех живых организмов. Углеводы предохраняют организм от разрушительного воздействия внешней среды и чужеродных ферментов. Именно углеводный компонент органического происхождения определяет устойчивость растений к повреждению болезнями и вредителями. Большую роль углеводы выполняют в организме человека и животных, особенно в процессах, протекающих в печени. Так, глюкуроновая кислота соединяется с некоторыми токсическими веществами, образуя нетоксические сложные эфиры, которые, благодаря растворимости в воде, удаляются из организма с мочой.

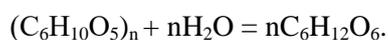
Опорная функция. Полисахариды клеточных стенок растений не только защищают клетки от внешних воздействий, но и образуют прочный остов растения, его механические опорные ткани. Именно целлюлозный компонент органического происхождения обеспечивает устойчивость растений к полеганию. В комплексе с белками углеводы входят в состав хрящевых тканей (хондроитинсульфаты) и других соединительных образований, выполняющих опорные функции у человека и животных.

Регуляторная функция. Регуляторные функции углеводов разнообразны. Взаимопревращения крахмала и сахаров в замыкающих клетках устьиц растений регулируют движение последних, т. е. их замыкание и раскрытие. Моносахариды играют существенную роль в регуляции осмотических процессов у растений.

Наличие углеводных меток на поверхности клеток позволяет живому организму отличать свои клетки и макромолекулы от чужих. Многие углеводы

входят в состав нуклеиновых кислот, играющих важную роль в передаче наследственной информации у всех живых организмов на Земле. Они противодействуют накоплению в организме кетоновых тел при окислении жиров. Так, при нарушении обмена углеводов, например, при сахарном диабете, развивается ацидоз. Клетчатка, вызывая механическое раздражение кишечника, способствует его перистальтике (сокращению) и тем самым улучшает пищеварение.

Запасная функция. Углеводы способны откладываться в растениях в виде крахмала, инулина и фруктозанов. Крахмал образуется в процессе фотосинтеза в хлоропластах (первичный крахмал). В клетках этот полисахарид легко переходит в сахар, а сахар – в крахмал. Из листьев сахара транспортируются в другие органы, превращаются в иные органические вещества или откладываются в запас в лейкопластах в виде вторичного крахмала. Инулин – запасное питательное вещество растений из семейства Астроцветные. Накапливается оно в основном в подземных органах и содержится в большом количестве в клубнях земляной груши, георгина, в корнях одуванчика, кокасагыза, цикория, артишока, в корнях, листьях и стеблях каучуконосного растения гваюлы (*Parthenium argentatum*). В этих растениях инулин заменяет крахмал. Инулин находится в клеточном соке в виде коллоидного раствора. При его гидролизе образуется фруктоза:



При взаимодействии со спиртом инулин выпадает в виде сферокристаллов.

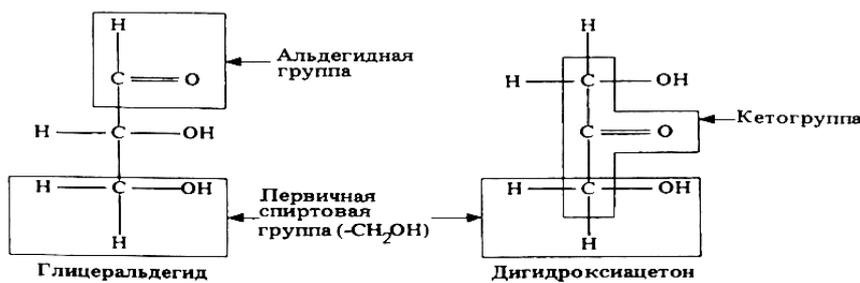
В организме человека и животных углеводы могут откладываться в виде гликогена. Так, в печени регулярно питающегося животного может накапливаться гликоген до 10% от массы ткани; содержание его при голодании снижается до 0,2%.

1.4.2 Строение и классификация углеводов

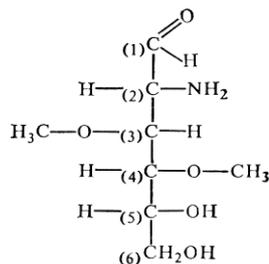
Углеводы подразделяются на три группы: 1) моносахариды; 2) олигосахариды; 3) полисахариды.

1.4.2.1 Моносахариды

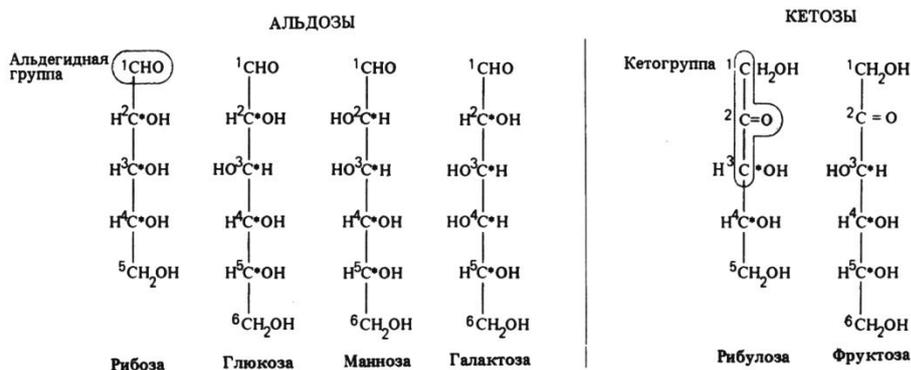
Моносахариды – это простые сахара. К ним относятся углеводы и их производные, которые не способны расщепляться без потери основных углеводных свойств. Эмпирическая формула моносахаридов может быть выражена так: $(CH_2O)_n$, где $n = 3-9$. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле среди моносахаридов различают триозы (3C), тетрозы (4C), пентозы (5C), гексозы (6C), гептозы (7C), октозы (8C) и нонозы (9C). В природе наиболее часто встречаются пентозы и гексозы. В молекулах моносахаридов ко всем атомам углерода, за исключением одного, присоединены гидроксильные группы. Этот один атом углерода входит в состав либо альдегидной группы, либо кетогруппы (оксогруппы). Моносахариды, содержащие альдегидные группы, получили название альдоз, а кетонные группы – кетоз. Поэтому любой моносахарид представляет собой либо альдозу, либо кетозу. Простейшими моносахаридами являются триозы – глицеральдегид и дигидроксиацетон. Глицеральдегид содержит альдегидную группу, а дигидроксиацетон – кетогруппу. Поэтому все другие альдозы и кетозы можно рассматривать как производные соответственно глицеральдегида или дигидроксиацетона:



Для обозначения разнообразных производных моносахаридов нумеруют атомы углерода, начиная от альдегидной группы или с того конца, к которому ближе кетогруппа. Положение заместителей, а также тот атом, к которому присоединен заместитель, если он не связан непосредственно с углеводом, указывают цифрой. Например: 2-дезоксидезокси-2-амино-3,4-ди-О-метилглюкоза:



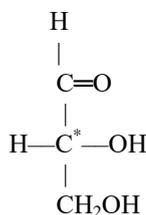
Важная структурная особенность моносахаридов – это свойственная им изомерия. Если два разных вещества отвечают одной и той же эмпирической формуле, то их называют *изомерами*. Различают два основных вида изомерии: 1) структурную и 2) стереоизомерию. *Структурная изомерия* обуславливается различным порядком связей между атомами или группой атомов в формуле. Так, все гексозы, отвечающие эмпирической формуле C₆H₁₂O₆: глюкоза, манноза, галактоза и фруктоза, – являются по отношению друг к другу структурными изомерами:



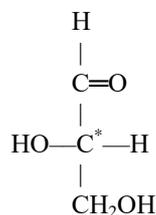
Приведенные линейные структурные изомеры гексоз называются *формулами в проекции Эмиля Фишера*. Выделенные звездочкой атомы углерода являются хиральными, или асимметрическими. *Хиральным*, или *асимметрическим* называется атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями. Вещества, в составе которых есть асимметрические атомы

углерода, обладают *стереоизомерией*, т. е. существуют в двух энантиомерных формах: D и L. Принадлежность моносахарида к D- или L-ряду определяется по расположению OH-группы у последнего (считая от альдегидной или кетогруппы) хирального атома углерода. Если она расположена справа от углеродной цепи, то молекулу относят к D-ряду, если слева – к L-ряду.

Родоначальниками D- и L-ряда принято считать D- и L-глицериновые альдегиды:



D-глицериновый альдегид



L-глицериновый альдегид

Вещества, которые можно получить из D-глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы, принято относить к D-ряду. Аналогичное положение применяют и к L-ряду. При любой надстройке цепи остается неизменной группировка двух «нижних» C-атомов глицеринового альдегида.

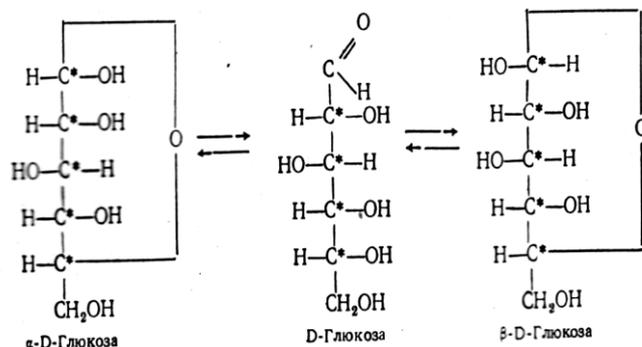
В отличие от аминокислот в растениях содержатся, как правило, только D-формы углеводов; L-формы встречаются крайне редко. Растения синтезируют и могут усваивать также главным образом только D-формы углеводов. Видимо, еще на ранних стадиях эволюции у них сложилось предпочтение в пользу D-изомеров углеводов.

Моносахариды способны вращать плоскость поляризованного света или вправо (*правовращающие*), или влево (*левовращающие*). Правовращающие углеводы обозначают знаком (+), а левовращающие – знаком (-). Знак удельного вращения не всегда совпадает с принадлежностью углеводов к D- или L-ряду, поэтому могут быть D(+)- и D(-)-, а также L(+) и L(-)-формы. С увеличением общего числа атомов углерода растет число хиральных атомов углерода. В общем, число возможных стереоизомеров составляет 2^n , где n – число хиральных атомов. Например, альдогексоза общей формулы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ с четырьмя асимметрическими атомами может быть представлена любым из 16 возможных стереоизомеров, восемь из которых относятся к D-ряду, и столько же – к L-ряду. D- и L-изомеры каждой из восьми пар энантиомеров альдогексоз имеют одинаковые химические и физические свойства и отличаются только направлением вращения плоскости поляризованного света.

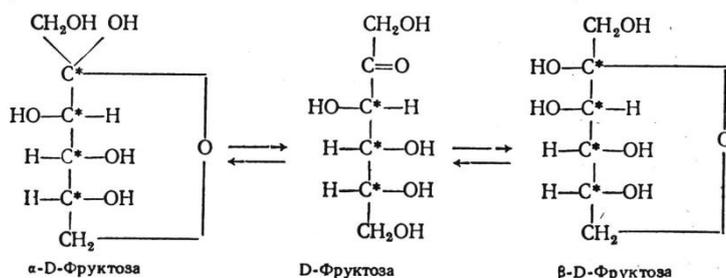
Предложенные Э. Фишером формулы сахаров с прямой углеродной цепью удобны для изображения изомерных форм и демонстрации общих свойств моносахаридов. Однако они не отражают всех свойств этих соединений. Так, если наблюдать удельное вращение водных растворов моносахаридов, то обнаруживается, что оно начинает изменяться сразу же после растворения сахара, достигая лишь через определенное время постоянного значения. Это явление, т. е. изменение величины удельного вращения при растворении моносахаридов в воде, получило название *мутаротации*. Наш соотечественник М. А. Колли объяснил это явление существованием циклического строения молекулы углеводов, в которых число асимметрических углерод-

ных атомов на один больше, чем в формулах с прямой углеродной цепью. Эта рабочая гипотеза М. А. Колли впоследствии экспериментально подтверждена немецким химиком Б. Толленсом.

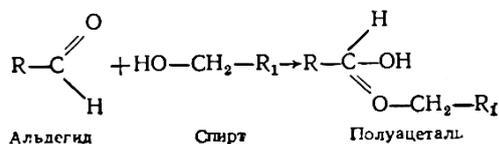
В настоящее время установлено, что в природе только небольшая часть молекул пентоз и гексоз содержит открытую цепь, большинство молекул находится в виде циклических структур. Так, в растворах D- глюкоза существует в трех взаимопревращающихся формах, две из которых циклические:



Аналогичные взаимопревращения трех форм установлены также для других моносахаридов, в том числе и для D фруктозы:



Как видно из приведенных выше формул, при образовании циклических форм альдозы у нее становится асимметрическим также первый углеродный атом, а у кетозы – второй. Образование последних становится понятным, если вспомнить, что четыре ковалентные связи углерода образуют тетраэдр, поэтому углеродная цепь не представляет собой прямую, а существенно изогнута, что способствует взаимодействию между карбонильной и гидроксильной группами с образованием цикла. Такая реакция характерна для всех моносахаридов с числом углеродных атомов больше четырех. При замыкании молекулы моносахарида в цикл происходит внутримолекулярная реакция образования *полуацетала* или *полукетала*:



В процессе образования внутримолекулярного полуацетала или полукетала в молекуле пентоз и гексоз появляется еще один хиральный центр и новая пара изомеров (α - и β -формы), которые называют *аномерами* (от греч. *ано* – верхний, карбонильные группировки в формулах моносахаридов располагают-

ся вверх). Аномерные пары отличаются по расположению в пространстве заместителей только у аномерного углеродного атома, поэтому их можно рассматривать как частный случай эпимеров. Аномерные α - и β -формы различают по расположению полуацетального (или полукетального) гидроксила и гидроксила последнего хирального атома углерода. Превращение открытой формы моносахарида в циклическую сопровождается образованием кислородного «мостика» (рис. 18; Каманина М.С., Леонтьева А.Н., 1986). У глюкозы он образуется между 1-м и 5-м углеродными атомами, а у фруктозы – между 2-м и 6-м.

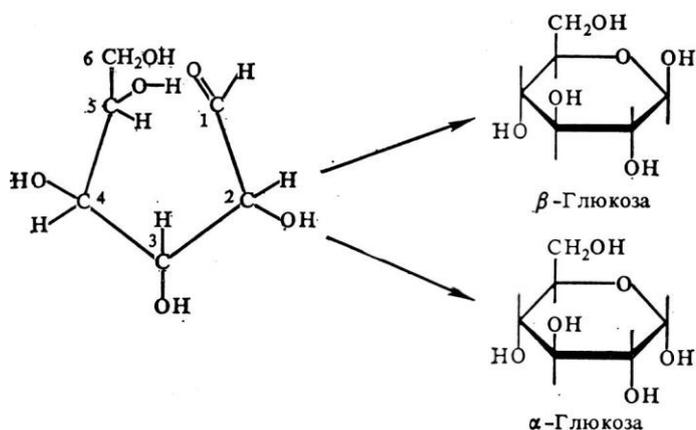


Рисунок 18 – Образование циклических структур

В зависимости от того, гидроксильная группа какого из углеродных атомов принимает участие в образовании полуацетала или полукетала, могут получаться пятичленные (из четырех атомов С и одного атома О) или шести-членные циклы (из пяти атомов С и одного атома О). Эти структуры называются соответственно *фуранозными* или *пиранозными* по аналогии с известными органическими соединениями – фураном или пираном:



Для моносахаридов ряда пентоз обычно характерен фуранозный цикл, в то время как большинство гексоз находится в пиранозной форме. Образование семичленных колец у гексоз наблюдается редко из-за значительного напряжения связей в таком цикле.

Образование моносахаридами циклических форм объясняет «аномалии» в их поведении как альдегидов или кетонов.

1. В циклической форме у сахаров нет свободной карбонильной группы, поэтому они не дают некоторые цветные реакции на альдегиды.

2. Полуацетальный и полукетальный гидроксильные группы в отличие от других гидроксильных групп в молекуле сахара образуют со спиртами легкогидролизуемые простые эфиры.

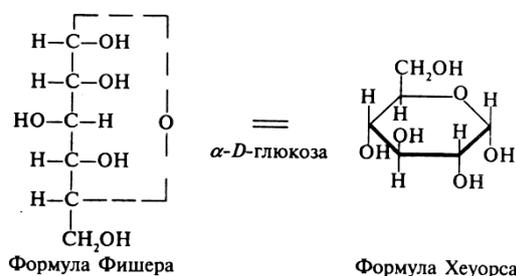
3. Энантиомерные формы D- и L- каждого моносахарида существуют в виде α - и β -изомеров, поэтому образуется не два, а четыре ряда производных.

4. Аномерные формы α - и β - моносахаридов, обладающие разной величиной оптического вращения, в процессе растворения в воде взаимно переходят друг в друга, поэтому удельное вращение меняется до установления

равновесия. В результате чего в первое время после растворения обнаруживается много значений удельного вращения, отсюда название явления – мултаротация или мультиротация (от лат. *multirotatia* – много вращений).

Английский химик В. Хеурс (1927) предложил способ изображения циклических форм углеводов, наиболее точно отражающий реальные структуры. Пяти- и шестичленные циклические структуры изображаются при этом в виде плоских циклических систем, гидроксильные группы у каждого атома углерода которых ориентированы либо вверх, либо вниз. Если гликозидный гидроксил расположен под плоскостью пиранозного или фуранозного кольца, то моносахариды находятся в α -форме, если же гликозидный гидроксил расположен над плоскостью кольца, то образуются β -формы сахара. На практике используют упрощенную форму написания формулы в проекции В. Хеурса, опуская углеродные атомы в составе кольца. Для преобразования формул D-монозы в проекции Фишера в формулу Хеурса следует придерживаться определенных правил:

1. Все группы, расположенные справа от углеродного остова в формулах Фишера, в формулах Хеурса занимают положение под плоскостью кольца.
2. Располагают все группы, находящиеся в формулах Фишера слева от углеродного остова, над плоскостью кольца (вверху).
3. Концевую группу – CH_2OH в формуле Хеурса направляют вверх:



В одном растворе линейные и циклические формы моносахаридов существуют одновременно и способны самопроизвольно превращаться друг в друга. Такие изомерные формы называются *кольчаточными таутомерами*. Преобладают, как правило, циклические изомеры полисахаридов; они используются организмами для построения олиго- и полисахаридов, мононуклеотидов и других молекул. Через линейную форму происходит переход α -формы в β -форму.

Циклическая формула В. Хеурса не позволяет судить о трехмерной структуре, или конформации, моносахаридов. Имея в цикле атом кислорода и несколько асимметрических углеродных атомов, пиранозное кольцо может существовать в виде восьми более стойких конформаций. Часть из них имеет форму «лодки», часть – «кресла» (рис. 19; Каманина М.С., Леонтьева А.Н., 1986). «Кресло» является более жесткой, устойчивой конформацией, а форма «лодки» и все ее варианты более подвижны.

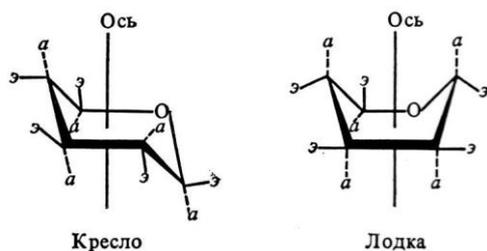


Рисунок 19 – Конформации пиранозного кольца:
а – аксиальная связь, э – экваториальная связь

Свободные моносахариды составляют лишь незначительную часть всех углеводов. В большинстве случаев они встречаются в сочетании с олиго- и полисахаридами или в сочетании со спиртами и фенолами. Два компонента соединяются через аномерный углеродный атом благодаря кислородному мостику, возникающему при удалении воды. Связь, соединяющая два компонента, называется *гликозидной*. Иногда два компонента соединяются через атом азота или серы.

1.4.2.2 Олигосахариды

Олигосахариды представляют собой олигомеры моносахаридов, связанных между собой посредством гликозидных связей. В эту категорию включают углеводы, содержащие от двух до десяти мономерных звеньев. *Гликозидная связь* – это эфирная связь, формирование которой сопровождается высвобождением молекулы воды (рис. 20).

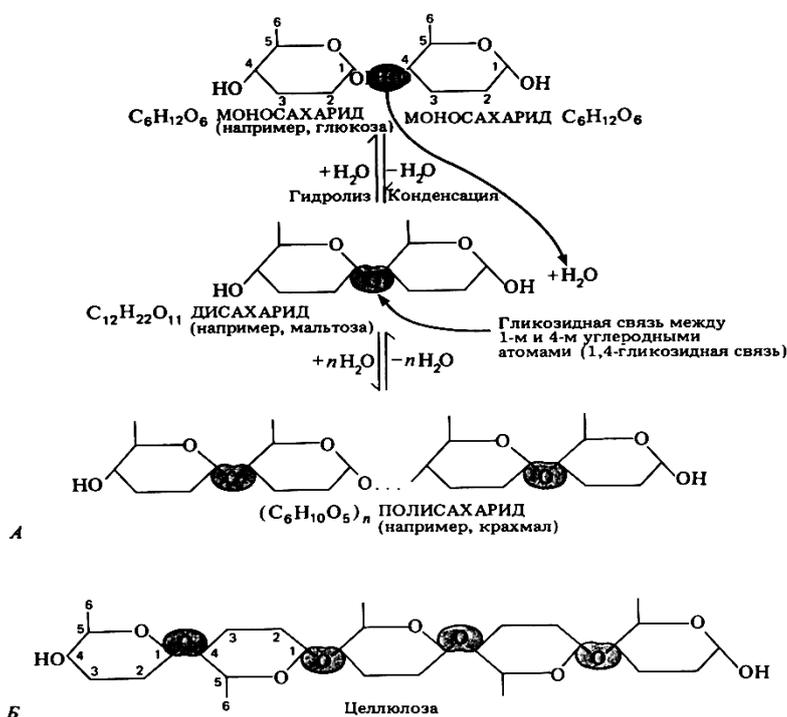


Рисунок 20 – Образование олиго- и полисахаридов

Существуют разные способы образования гликозидных связей. В линейных олиго- и полисахаридах она создается между атомом С1 одного сахарного остатка и либо третьим, либо четвертым углеродным атомом следующего остатка; при этом оба сахара, как правило находятся в С1 – (экваториальной) конформации, т. е. массивные ОН-группы параллельны плоскости сахарного кольца и направлены в стороны. Гликозидные связи обозначаются следующим образом: β (1→n) – это связь между атомом кислорода при атоме С 1 в β -положении и углеродом n следующего сахара; в образовании связи α (1→n) участвуют те же углеродные атомы, но теперь атом кислорода при С 1

занимает α -положение. Наиболее часто встречаются гликозидные связи β (1 \rightarrow 4) и β (1 \rightarrow 3), например, – целлюлоза и гемицеллюлоза растений, а также α (1 \rightarrow 4) и α (1 \rightarrow 6), например, крахмал растения и гликоген животных. Довольно редки связи типов 2 \rightarrow 1 и 2 \rightarrow 6; они обнаружены в таких соединениях, как фруктаны, содержащиеся в некоторых растениях.

В зависимости от числа молекул моносахаридов, входящих в состав олигосахарида, различают дисахариды, три-, тетра- пента-, гексо-, гепто-, окто-, ноно-. По составу моносахаридных остатков их делят на: 1) гомоолигосахариды – содержащие одинаковые мономеры и 2) гетероолигосахариды – содержащие разные звенья моносахаридов. По строению молекулы олигосахаридов могут быть разветвленными или линейными.

Единого подхода к построению номенклатуры олигосахаридов не существует. Для восстанавливающих олигосахаридов за основу названия принимается моносахаридный остаток со свободным полуацетальным гидроксилем, а все связанные с ним звенья считаются заместителями. Места замещения и конфигурация связанных моносахаридов указываются. У невосстанавливающих сахаров все соединения рассматриваются как гликозиды. Существует и другая номенклатура, согласно которой названия звеньев записывают подряд. Между звеньями ставят стрелку и цифры, указывающие, какие именно атомы соседних остатков соединены. И в том, и в другом случае окончание *-оза* в названиях моносахаридов меняется у моносахаридов-заместителей на *-ил*, а у моносахаридов, принятых за основу названия, – на *-ид*, если остаток не содержит свободного полуацетального гидроксила. Если же таковой имеется, то остается окончание *-оза*. Существует и краткая система обозначения строения олигосахаридов. Каждый моносахаридный остаток обозначают двумя–тремя латинскими буквами. Конфигурацию (D или L) и характер кольца также обозначают буквами (p-пираноза, f-фураноза). Цифрами указывают атомы, через которые осуществляется связь, а стрелкой – направление этой связи. На практике чаще употребляют тривиальные названия олигосахаридов, указывающие происхождение и свойство данного олигосахарида, с окончанием *-оза*.

Ниже приводятся тривиальные названия некоторых олигосахаридов и их наименования по трем перечисленным номенклатурам:

- Лактоза 1) 4-O-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкопираноза;
- 2) β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза;
- 3) β -D-Galp (1 \rightarrow 4)-Glp;
- Сахароза 1) 2-O-(α -D-глюкопиранозил)- β -D-фруктофуранозил;
- 2) α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-фруктофуранозил;
- 3) α -D-Glp (1 \rightarrow 2)- β -D-Fruf.

1.4.2.3 Полисахариды

Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, в состав которых входят более 10 моносахаридных участков. Внешне они резко отличаются от моно- и олигосахаридов, имеют аморфную структуру, не растворяются в воде или образуют коллоидные растворы, не обладающие сладким вкусом.

Гидролиз полисахаридов в присутствии кислот или специфических ферментов протекает по схеме:

Полисахарид \rightarrow олигосахарид \rightarrow моносахарид.

С точки зрения функционального значения полисахариды делятся на две основные группы. Первая группа несет главным образом *структурную* функ-

цию. Важнейший представитель этой группы – целлюлоза. Вторая – представлена биополимерами (крахмал, гликоген), выполняющими *резервные* функции. Эти молекулы играют в основном роль депо и могут быть легко мобилизованы путем превращения в моносахариды, претерпевающие затем дальнейшие превращения в ходе обмена веществ. С точки зрения общих принципов строения полисахариды также делятся на две группы, а именно на *гомополисахариды* и *гетерополисахариды*. Первая группа характеризуется наличием в составе молекулы только одного вида моносахарида. Связи между отдельными звеньями могут быть при этом различными. Для второй группы характерно наличие различных типов мономерных звеньев. По характеру полигликозидной цепи полисахариды могут быть линейными и разветвленными. По источнику выделения различают: *зоогликаны*, *фитогликаны* и *полисахариды микробов*.

Систематической номенклатуры полисахаридов не существует. В большинстве случаев применяют рациональный принцип: за основу берется название основного моносахарида и окончание *-оза* заменяется окончанием – *ан*. Например: D-глюкан (состоит из остатков глюкозы, L-арабинозы) и D-галактаны (состоят из остатков L-арабинозы и D-галактозы). В отдельных случаях используют и другие названия. Так, полимеры уроновых кислот называют полиуронидами, полисахариды, сопровождающие целлюлозу – гемицеллюлозами. Для многих представителей применяют давно возникшие названия: крахмал, гликоген, гепарин, хондроитин. Полисахариды имеют первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура полисахаридов. Образуется в результате поликонденсации одного или нескольких различных моносахаридов в линейные или разветвленные цепи. Линейные цепи характерны для целлюлозы и других структурных полисахаридов, разветвленные – для амилопектина и других запасных полисахаридов. Амилозу с ее линейной молекулой можно считать промежуточным продуктом синтеза амилопектина. Разветвленные цепи характерны также для пектина и гемицеллюлоз. В отличие от первичных структур белков, цепи полисахаридов состоят из повторяющихся звеньев, тогда как цепи аминокислот в белках почти не имеют поворотов. Кроме того, цепи полисахаридов могут быть разветвленными, у белков разветвления полипептидной цепи нет.

Вторичная структура полисахаридов. Также может быть линейной, похожей на β -слои белков (целлюлоза) и спиральной. Спиральные структуры характерны для многих полисахаридов. Встречаются несколько разновидностей спиральной организации:

- левая одинарная спираль с шестью моносахаридными остатками на виток (у амилозы);
- левая двойная спираль с тремя остатками на виток (у агарозы);
- левая двойная спираль с шестью остатками на виток (возможна у амилозы и линейных участков амилопектина);
- правая тройная спираль с шестью остатками на виток (у ксилана).

Третичная структура полисахаридов. Это:

1. Жесткие волокна свернутых двухцепочечных лент у целлюлозы.
2. Гибкие волокна из тройных спиралей у ксилана.
3. Сложноразветвленные компактные структуры глобулярной формы у амилопектина, гликогена, декстранов. Они состоят из спиралей амилозы и разветвленных цепей, аналогичных амилопектину.
4. Сложноразветвленные рыхлые неупорядоченные структуры, характерные для гемицеллюлоз и протопектинов.

5. Пространственно-сетчатые рыхлые структуры из множества спиралей у растворимых пектинов, агар-агаров, альгина, камедей.

6. Пространственно-неупорядоченные подвижные структуры у гиалуроновой кислоты. Связи между спиральями у нее непрочны, легко нарушаются и восстанавливаются, образуя гелеобразную структуру.

Четвертичная структура полисахаридов представляет собой образования кристаллических областей в структуре целлюлозы, а также в зернах крахмала, состоящих из глобул амилопектина и спиралей амилозы.

1.4.3 Физические и химические свойства углеводов

Физические свойства. *Моносахариды* – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, сладкие на вкус, при нагревании разлагаются т. е. карамелизируются.

Олигосахариды представляют собой твердые вещества или некристаллизующиеся сиропы. Большинство из них растворимы в воде, низших спиртах и диметилсульфоксиде. С увеличением молекулярной массы растворимость в воде уменьшается. Восстанавливающие олигосахариды в растворе представляют собой смесь таутомеров и так же, как моносахариды, кристаллизуются в виде одного аномера. Олигосахариды могут плавиться, но, как правило, с разложением.

Полисахариды имеют аморфную структуру, не обладают сладким вкусом. Полисахариды, как правило, хорошо растворимы в воде, так как в связи с наличием большого числа гидроксильных групп являются сильнополярными соединениями. Однако у некоторых соединений, обладающих стереорегулярной и линейной структурой, образуются межмолекулярные водородные связи, что препятствует растворению таких веществ в воде.

Химические свойства. Присутствие нескольких различных функциональных групп, способность к таутомерным превращениям делают моносахариды реакционноспособными лабильными соединениями. Они вступают в химические реакции за счет полуацетального, т. е. гликозидного гидроксила, и за счет спиртовых групп. Кроме того, в некоторых реакциях моносахариды ведут себя как альдегиды или кетоны, т. е. реагируют в оксикарбонильной форме. Как спирты, они могут быть превращены в простые эфиры, реагируют с кислотами и их производными с образованием сложных эфиров. Как соединения, содержащие карбонильную группу, моносахариды могут легко окисляться и восстанавливаться, вступать в реакции нуклеофильного присоединения. В одних реакциях принимают участие исключительно цепные формы, а в других – циклические. В ряде случаев в реакции одновременно участвуют различные формы моносахаридов.

Восстановление. Все моносахариды при восстановлении образуют многоатомные спирты. В растениях наиболее часто встречаются сорбит, который образуется при восстановлении глюкозы или фруктозы, маннит – при восстановлении маннозы и рибит – продукт восстановления рибозы. Сорбит содержится в ягодах рябины, в соке вишен, слив, яблок и груш.

Окисление. В зависимости от характера окислителя могут образоваться одноосновные (альдоновые) или двухосновные (сахарные) гидроксикислоты. При слабом окислении в кислой среде окисляется альдегидная группа, т. е. гликозидный гидроксил, в результате чего образуются альдоновые кислоты. Из глюкозы в результате реакции образуется глюконовая кислота. При наиболее энергичном окислении альдоз окисляется не только гликозидный гидроксид, но и первичная спиртовая группа с образованием двухосновных кислот. Из глюко-

зы при этом образуется сахарная кислота, из галактозы – слизевая. Если у моносахаридов окисляется только первичная спиртовая группа, то образуются уроновые кислоты. Кислоты – продукты окисления моносахаридов, часто присутствующие в растениях, являющиеся промежуточными метаболитами при синтезе различных органических соединений. Например, из глюкуроновой кислоты образуются пентозы, последняя же является соединением, необходимым для образования в растениях аскорбиновой кислоты; галактурононовая кислота и ее метоксилированные производные являются мономерами пектиновых веществ.

Образование озазонов. При действии на сахар избытка фенилгидразина образуются фенилозазоны – нерастворимые в воде, хорошо кристаллизующиеся вещества желтовато-оранжевого цвета. При образовании озазонов вначале получают гидрозаны. Затем соседняя спиртовая группа под влиянием второй молекулы фенилгидразана превращается в кетогруппу. Эта группа, взаимодействуя с третьей молекулой фенилгидразина, образует озазон.

Реакция алкилирования. Действие алкилирующих агентов на моносахариды приводит к образованию неполных и полных простых эфиров. При этом наиболее активно взаимодействует с эфиром полуацетальный гидроксил. В результате образуется простой эфир – гликозид. Связь алкина с углеродом, возникающая через кислородный мостик, называется гликозидной. Гликозиды широко распространены в растительном мире.

Реакция ацилирования. Моносахариды ацилируются ангидридами и галогеноангидридами кислот. При этом наряду со спиртовыми гидроксилами образуется полуацетальный гидроксил. В результате реакции ацилирования получают полные сложные эфиры моносахаридов. Из сложных эфиров наибольшее значение для жизнедеятельности растений и животных имеют фосфорные эфиры. Процессы метаболизма углеводов в клетках протекают преимущественно через фосфорнокислые эфиры.

Пиролиз моносахаридов. Нагревание моносахаридов до температуры выше 100°C приводит к их пиролизу с образованием множества ароматообразующих темноокрашенных продуктов, обладающих определенным запахом и вкусом.

Брожение сахаров. Под брожением понимают расщепление углеводов под влиянием микроорганизмов или выделенных ими ферментов. Брожению подвергаются сахара, у которых число атомов углерода кратно трем. Этот процесс осуществляется в организмах животных, растений и в микроорганизмах как с участием кислорода (аэробное брожение), так и без его участия (анаэробное брожение). При брожении в результате окислительно-восстановительных реакций освобождается энергия в виде АТФ и образуются клеточные метаболиты. Различают следующие виды брожения: 1) спиртовое; 2) молочнокислое; 3) маслянокислое; 4) метановое.

Процесс *спиртового брожения* характерен для дрожжевых грибов, особенно штаммов *Saccharomyces cerevisiae*. В ходе спиртового брожения они расщепляются с высоким выходом этилового спирта и диоксида углерода.

Молочнокислое брожение осуществляют бактерии из семейства *Lactobacteriaceae*. Конечным продуктом брожения глюкозы в данном случае является молочная кислота. Этот вид брожения происходит при получении молочнокислых продуктов, квашения овощей, силосовании кормов. Образующаяся молочная кислота подавляет распространение гнилостных бактерий, плесневелых грибов, т. е. служит консервантом.

Маслянокислое брожение осуществляется аэробными бактериями, относящимися к роду *Clostridium*. Этот вид брожения используется для получения масляной кислоты из крахмала.

Метановое брожение осуществляется метанообразующими бактериями, которые превращают спирты и органические кислоты, образованные при расщеплении углеводов, в метан. Метанообразующие бактерии обитают в болотах, где образуют «болотный газ» т. е. метан, а также являются составной частью флоры рубца жвачных животных.

В восстанавливающих олигосахаридах, в частности в дисахаридах, гликозидная связь образована за счет гликозидного гидроксила одного моносахаридного остатка и спиртового гидроксила другого, причем, у второго остатка остается свободной полуацетальная гидроксильная группа, и поэтому сохраняется способность к раскрытию цикла (кольчато-цепная таутомерия). Эта особенность определяет восстанавливающие свойства дисахарида, а также другие свойства, характерные для соединений, содержащих карбонильную группу.

Как и многоатомные спирты, олигосахариды вступают в реакции алкилирования и ацилирования. Характерной реакцией, свойственной для всех олигосахаридов, является кислотный гидролиз, в результате которого расщепляются гликозидные связи и образуются моносахариды.

Из химических реакций, характерных для полисахаридов, следует отметить реакцию алкилирования и ацилирования гидроксильных групп, а также гидролиз гликозидных связей.

Алкилирование. Наиболее распространенный способ метилирования – метод Хеурса. Реакция происходит в водном растворе щелочи, в качестве алкилирующего реактива выступает диметилсульфат. Реакция алкилирования используется для установления структуры полисахарида.

Ацилирование. Осуществляют воздействием на полисахариды ангидридами карбоновых кислот в присутствии катализаторов.

Гидролиз гликозидных связей. При гидролизе гликозидных связей полисахарид распадается на ряд олигосахаридных фрагментов, которые при дальнейшем гидролизе образуют моносахариды. Реакцию проводят в присутствии разбавленных минеральных кислот. Скорость гидролиза полисахарида зависит не только от природы моносахаридов, но и от пространственной структуры макромолекулы. Необходимо отметить, что гликозидные связи в середине цепи более устойчивы к гидролизу, чем концевые.

1.4.4 Распространение углеводов в растениях

Углеводы составляют 3/4 сухой массы растений и являются главным продуктом фотосинтеза и основным дыхательным материалом. Углеводы накапливаются в корнях, клубнях, семенах и используются растениями затем в качестве запасных веществ. Стенки клеток и растительные волокна состоят главным образом из углеводов. В плодах и ягодах также преобладают углеводы. К углеводам относятся крахмал, целлюлоза, сахара, пектиновые вещества, инулин, лихенин, галактаны, маннаны, ксиланы, гемицеллюлозы, камеди, слизи и другие широко распространенные соединения растительного происхождения.

1.4.4.1 Моносахариды

Сахара представляют собой весьма существенный источник энергии, которую человек получает из пищевых продуктов. Тростниковый, свекловичный сахар, или сахароза, играет громадную роль в жизни человека в качестве пищевого и вкусового вещества. По сладости сахара неравноценны, располагаясь по убыванию сладости в следующем порядке: фруктоза, сахароза,

глюкоза. Если принять сладость глюкозы за 100, то соответственно для сахаразы она выражается 200 и для фруктозы 220 (Арасимович В.В., 1948). К моносахаридам относятся сахара, дезоксисахара, аминсахара, сахароспирты и кислоты, являющиеся производными соответствующих сахаров. В растениях найдено лишь ограниченное число моносахаридов.

Глюкоза (виноградный сахар) – кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В зависимости от условия кристаллизации глюкоза в кристаллическом состоянии может существовать в α - или β -форме. В природе глюкоза образуется в процессе фото- и хемосинтеза, а также из углеводов предшественников под действием ферментов. Содержится в свободном виде во всех зеленых частях растений, в семенах, различных фруктах и ягодах (табл. 15; Кобелева И.Б., Траубенберг С.Е., 2003). В больших количествах глюкоза содержится в винограде, отсюда происходит ее название – виноградный сахар.

Таблица 15 – Содержание глюкозы в семенах и плодах

Культура	Содержание глюкозы, %	Культура	Содержание глюкозы, %
Пшеница	0,01–0,09	Виноград	8–10
Рожь	0,05	Лимон	0,6
Яблоко	3,8	Земляника	2,8
Персик	5,1	Черешня	5–6

Глюкоза входит в состав многих ди- и трисахаридов, крахмала, целлюлозы, гликогена, камедей, гликозидов и других соединений. Она вырабатывается в больших количествах путем кислотного гидролиза картофельного или кукурузного крахмала и составляет главную массу патоки, широко применяемой в кондитерском производстве. В медицине глюкоза используется как легкоусвояемое питательное вещество.

Фруктоза (плодовый сахар) – водорастворимое кристаллическое вещество. Вследствие левого вращения ее долгое время называли левулезой. В водном растворе фруктоза существует в виде таутомерных форм, причем на долю фуранозных форм приходится 15 %, значительно также количество цепной формы. В виде β -D-фруктофуранозы она входит в состав олигосахаридов – сахарозы, рафинозы, стахиозы и полисахаридов, получивших название полифруктозидов. Последние в значительных количествах содержатся во многих растениях, особенно из семейства сложноцветных, (цикорий, земляная груша, кок-сагыз). Наиболее известен инулин, накапливающийся в качестве запасного углевода в клубнях земляной груши (топинамбура). В свободном виде фруктоза встречается в зеленых частях растений и нектаре цветков. Особенно ее много в плодах, поэтому второе название фруктозы – плодовый сахар. В небольшом количестве этот моносахарид содержится и в семенах зерновых культур (табл. 16; Кобелева И.Б., Траубенберг С.Е., 2003). Фруктоза – ценный питательный продукт, хорошо усваивается организмом и в процессе обмена веществ может превращаться в глюкозу. Смесь почти равных количеств фруктозы и глюкозы составляет основную массу меда. Как было уже отмечено, фруктоза слаще других сахаров. Наличием именно фруктозы вызвана сильная сладость меда. Как и глюкоза, фруктоза легко сбраживается дрожжами.

Таблица 16 – Содержание фруктозы в семенах и плодах

Культура	Содержание фруктозы, %	Культура	Содержание фруктозы, %
Пшеница	0,02–0,09	Виноград	7–10
Рожь	0,06	Лимон	0,6
Яблоко	8,1	Земляника	3,3
Персик	4,4		

Галактоза – составная часть молочного сахара (лактозы), которая содержится в молоке млекопитающих. В составе трисахарида раффинозы она присутствует в растительных тканях и семенах. Галактоза входит в состав многих высокомолекулярных полисахаридов: употребляемого в кондитерской промышленности агар-агара, различных гумми и слизей, а также гемицеллюлоз. В свободном кристаллическом виде этот моносахарид выделяется из плодов плюща. Удельное вращение водных растворов галактозы после окончания мутаротации и установления равновесия между α - и β -формами $+80,2^\circ$. Галактоза сбраживается лишь специфическими расами дрожжей, называемыми лактозными.

Манноза – хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус кристаллическое вещество. В растениях встречается главным образом в виде высокомолекулярных полисахаридов, так называемых маннанов, а также в составе гликозидов. В свободном состоянии в растениях она встречается довольно редко, чаще в них содержится ее производное – спирт маннит. Манноза легко сбраживается дрожжами. Ее обычно получают путем кислотного гидролиза гемицеллюлоз, образующих скорлупу каменного ореха. Удельное вращение водных растворов этого моносахарида после установления равновесия между α - и β -формами равно $+14,2^\circ$.

Сорбоза – сахар, содержащийся в сброженном бактериями соке рябины. Образуется при окислении шестиатомного спирта D-сорбита некоторыми бактериями. Этот моносахарид имеет большое значение в витаминной промышленности как важный промежуточный продукт синтеза аскорбиновой кислоты, т. е. антицинготного витамина С. Удельное вращение водных растворов сорбозы после окончания мутаротации и установления равновесия между α - и β -формами равно $-43,4^\circ$.

Арабиноза – моносахарид, широко распространенный в растениях в качестве составной части слизей, гумми, пектиновых веществ и гемицеллюлоз. В отличие от других моносахаридов, арабиноза в растениях обычно встречается в L-форме. Ее получают путем кислотного гидролиза вишневого клея или свекловичного жома. Удельное вращение водных растворов после окончания мутаротации $+104,5^\circ$. Животные плохо усваивают арабинозу; дрожжи ее не сбраживают.

Ксилоза – составная часть многих растительных слизей, гумми и гемицеллюлоз. Ее иногда называют древесным сахаром. Объясняется это тем, что она входит в состав пентозанов-ксиланов, которых много в древесине, соломе, отрубях, хлопковой шелухе и лузге подсолнечника. При кислотном гидролизе этих продуктов может быть получена чистая ксилоза. Для кондитерской промышленности ее получают путем кислотного гидролиза кукурузных кочерыжек. Обычными дрожжами этот моносахарид не сбраживается. Удельное вращение водных растворов после окончания мутаротации равно $+18,8^\circ$. Ксилоза обладает очень сладким вкусом, поэтому ее используют в кондитерской промышленности. При окислении ксилозы образуется ксиловая кислота, а при восстановлении – спирт ксилит, который широко ис-

пользуется в промышленности при получении алкидных смол, детергентов, лаков и клеев. Ксилит обладает сладким вкусом, организмом человека не усваивается, поэтому применяется в производстве кондитерских изделий для больных сахарным диабетом и ожирением.

Рибоза входит в состав рибонуклеиновых кислот, ферментов и нуклеотидов, может существовать в цепной и циклической формах. При окислении этого моносахарида образуется рибоновая кислота, а при восстановлении – многоатомный спирт рибит. В растительной клетке рибоза в свободном состоянии встречается редко.

Апиоза – представитель группы моносахаридов с разветвленной углеродной цепью (альдопентоза). Этот моносахарид обнаружен в составе флавонового гликозида апиина, содержащегося в петрушке.

1.4.4.2 Олигосахариды

Олигосахариды иначе называют сахароподобными сложными углеводами, так как это – кристаллические вещества, легко растворимые в воде, часто обладающие сладким вкусом. Из группы олигосахаридов в растениях наиболее широко представлены сахароза, мелибиоза, лактоза, мальтоза, трегалоза, гентиобиоза, целлобиоза и рафиназа.

Сахароза – хорошо растворимый в воде, широко распространенный в растительном мире олигосахарид. Образуется в процессе фотосинтеза большинством растений и запасается в листьях, стеблях, корнях, плодах и цветках. Животные не способны синтезировать сахарозу. Богаты этим олигосахаридом сахарная свекла и плодовые культуры (табл. 17; Кобелева И.Б., Траубенберг С.Е., 2003).

Таблица 17 – Содержание сахарозы в семенах и плодах

Культура	Содержание сахарозы, %	Культура	Содержание сахарозы, %
Пшеница	0,19–0,57	Земляника	0,4
Рожь	0,41	Сахарная свекла	16–23
Яблоко	3,0	Морковь	2–6
Персик	2,7–12,0	Томаты	0,5–0,8
Лимон	0,9	Арбуз	1,2–3,2
Дыня	1,3–11	Тыква	0,6–6,0
Груша	0,5–5,1	Слива	0,9–8,3
Абрикос	3,7–15,8	Апельсин	1,0–6,0

Сахарозу получают из сахарной свеклы или сахарного тростника. Синтетический способ ее получения не разработан. Сахароза построена из α -D-глюкозы и β -D-фруктозы, которые соединены между собой $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$ -связью, т. е. связью между первым углеродным атомом глюкозы и вторым углеродным атомом фруктозы за счет гликозидных гидроксил. Этот олигосахарид не содержит свободного гликозидного гидроксила, является невосстанавливающим сахаром, поэтому сахароза химически относительно инертна, за исключением ее высокой чувствительности и кислотному гидролизу. В связи с этим она является транспортным сахаром, в виде которого углерод и энергия транспортируются по растению. Именно в виде сахарозы углеводы перемещаются из мест синтеза, т. е. листьев, к месту, где они откладываются в запас – в плоды, корнеплоды, семена, стебли. Скорость движения сахарозы по проводящим пучкам растений составляет 20–30 см/ч. При гидролизе сахарозы

под действием кислот или фермента β -фруктофуранозидазы образуется смесь равных количеств D-глюкозы и D-фруктозы, которую называют *инвертным сахаром*. По сравнению с другими олигосахаридами сахароза значительно легче гидролизуется. Она хорошо сбраживается дрожжами.

Мальтоза (солодовый сахар) состоит из двух остатков α -D-глюкопиранозы (α -D-глюкозы), которые соединены связью между первым и четвертым атомами углерода, т. е. гликозидной связью $\alpha(1\rightarrow4)$. Этот олигосахарид в свободном состоянии в растениях содержится в небольшом количестве. Образуется при расщеплении крахмала под действием ферментов амилаз, которых больше всего в солоде, т. е. проросших зернах ячменя. Так как в молекуле мальтозы имеется один свободный гликозидный гидроксил, она восстанавливает феллингову жидкость и обнаруживает в водных растворах мутаротацию. В молекуле мальтозы остаток глюкозы, отдавший свой гликозидный гидроксил, является α -глюкозой. Поэтому мальтоза представляет собой α -гликозидоглюкозу. Удельное вращение мальтозы в водных растворах равно $+130,4^\circ$. Сбраживается дрожжами в присутствии глюкозы.

Лактоза, называется также молочным сахаром потому, что она в количестве 4–5% содержится в молоке. Этот олигосахарид найден в пыльцевых трубочках растений. Несмотря на значительное содержание лактозы, молоко не обладает сладким вкусом. Объясняется это тем, что лактоза в 4–5 раз менее сладкая, чем сахароза. Лактоза построена из β -D-галактозы и α -D-глюкозы, соединенных между собой $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидной связью. В молекуле лактозы присутствует полуацетальный гидроксил (в остатке глюкозы), поэтому лактоза существует в двух таутомерных формах, одна из которых альдегидная. Следовательно, этот олигосахарид представляет собой восстанавливающий сахар. Лактоза восстанавливает феллингову жидкость и в водных растворах обнаруживает мутаротацию. Вращает плоскость поляризованного света вправо.

Целлобиоза – повторяющаяся структурная единица, из которой построены молекулы целлюлозы. В свободном состоянии она в небольших количествах встречается лишь в пасоке некоторых деревьев. Однако фермент целлюлаза, который катализирует ее расщепление, распространен очень широко и обнаружен в солоде, в прорастающих семенах овса, ячменя, шпината и других растений. Целлобиоза образуется при ферментативном гидролизе целлюлозы под воздействием β -гликозидазы. Она состоит из двух остатков D-глюкозы, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидной связью. Целлобиоза в водных растворах обнаруживает мутаротацию. Удельное вращение этого олигосахарида в водных растворах равно $+34,6^\circ$. Целлобиоза хорошо кристаллизуется и растворяется в воде.

Рафиноза (мелитриоза) в незначительных количествах содержится в корнях сахарной свеклы, семенах хлопчатника и засохших выделениях (манне) эквалипта. При выработке сахара рафиноза переходит в мелассу. В корнеплодах сахарной свеклы, содержащих до 20 % сахарозы, рафиноза составляет от 0,2 до 1 % при расчете на сахарозу. При хранении свеклы содержание рафинозы в корнеплодах возрастает. Молекулы рафинозы состоят из остатков α -D-глюкозы и β -D-фруктозы. Галактоза и глюкоза соединены между собой 1,6-связью, а глюкоза и фруктоза – 1,2-связью. Рафиноза кристаллизуется в виде длинных игл с пятью молекулами воды; удельное вращение рафинозы водных растворов равно $+105,2^\circ$. Она не восстанавливает феллингову жидкость, не имеет сладкого вкуса. При нагревании с кислотами рафиноза гидролизуется, образуя одну молекулу глюкозы, одну молекулу фруктозы и одну молекулу галактозы.

Мелибиоза – компонент трисахарида рафинозы. В свободном виде содержится в соке некоторых растений. В молекуле этого олигосахарида соеди-

нены пиранозные формы глюкозы и галактозы за счет первичной спиртовой группы глюкозы и гликозидного гидроксид галактозы. Мелибиоза-β-гликозо-α-галактозид содержит свободный гликозидный гидроксил. В водных растворах мелибиоза обнаруживает мутаротацию. Удельное вращение мелибиозы в водных растворах равно +129,5°. Она восстанавливает феллингову жидкость; сбраживается дрожжами низового брожения.

Трегалоза (грибной сахар) содержится в грибах, в рожках спорыньи, водорослях и некоторых высших растениях из рода *Selaginella*. В пекарских дрожжах содержание трегалозы достигает 18 % сухой массы. При гидролизе этот олигосахарид распадается на две молекулы глюкозы. Сбраживается большинством дрожжей. Трегалоза не содержит свободного гликозидного гидроксид и поэтому не восстанавливает феллингову жидкость. Удельное вращение трегалозы в водных растворах равно +178,3°.

Гентиобиоза – дисахарид, входящий в состав амигдалина, кроцина и многих других гликозидов. В связанном виде этот олигосахарид содержится в корнях различных видов горечавки (*Gentiana*), от которой и получила свое название. При гидролизе гентиобиоза образует две молекулы D-глюкозы. В молекуле олигосахариде остатки глюкозы связаны за счет гликозидного гидроксид одной молекулы глюкозы и гидроксид, находящегося у шестого углеродного атома другой молекулы глюкозы. Гентиобиоза представляет собой β-глюкозо-β-D-глюкопирозид. Поскольку этот олигосахарид содержит свободный гликозидный гидроксил, он восстанавливает феллингову жидкость и в водных растворах обнаруживает мутаротацию.

1.4.4.3 Полисахариды

Основными представителями несакхароподобных полисахаридов являются крахмал, гликоген, целлюлоза, инулин, лишенин, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, хитин, камиди и слизи.

Крахмал является одним из самых распространенных резервных полисахаридов растений. Он образуется в процессе фотосинтеза в листьях растений и по мере накопления расщепляется и преобразуется до растворимых соединений, а затем повторно откладывается как запасное вещество в корнях, семенах и плодах. В дальнейшем крахмал используется растительной клеткой как энергетический и строительный материал. В больших количествах он содержится в эндосперме злаков – 65-85% его массы, в картофеле – до 20 % (табл. 18; Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Корсунова М.И. и др., 2004).

Таблица 18 – Содержание крахмала в плодах и семенах

Культура	Содержание крахмала, %	Культура	Содержание крахмала, %
Пшеница	60	Ячмень	55
Рожь	65	Кукуруза	70
Овес	45	Рис	69
Просо	58	Горох	43
Бобы	42	Соя	3
Вика	43	Фасоль	55
Чечевица	47	Люпин	3
Гречиха	63	Картофель	20

Крахмал не является химически индивидуальным веществом. В его состав кроме полисахаридов входят минеральные вещества, в основном представленные фосфорной кислотой, липиды и высокомолекулярные жирные кислоты – пальмитиновая, стеариновая и некоторые другие соединения, адсорбированные углеводной полисахаридной структурой крахмала. В клетках эндосперма крахмал находится в виде зерен (гранул). Крахмальные зерна имеют овальную, сферическую или неправильную форму. Диаметр крахмальных зерен колеблется в пределах 0,002–0,15 мкм. Наиболее крупные крахмальные зерна у картофеля, а самые мелкие – у риса и гречихи. Крахмальные зерна разделяются на простые и сложные: простые зерна представляют собой однородные образования; сложные зерна – сочетание более мелких частиц. Простые крахмальные зерна характерны для картофеля, пшеницы, ржи, сложные – для риса, овса. Характерным свойством крахмала является его способность окрашиваться в синий цвет при добавлении водного раствора иодида калия. Появление синего цвета объясняется образованием комплексных и адсорбционных соединений между крахмалом и иодом. В холодной воде крахмальные зерна набухают вследствие присоединения воды, но не растворяются. Однако при постепенном нагревании крахмал образует вязкий коллоидный раствор – крахмальный клейстер. Температура, при которой происходит это изменение крахмала, называется *температурой клейстеризации*. Крахмал картофеля клейстеризуется при температуре 55–65°C, кукурузы – 64–71, пшеницы – 60–80, риса – 70–80°C.

Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина, которые различаются по физическим и химическим свойствам.

По химическому строению амилоза представляет собой длинную неразветвленную цепь глюкозных остатков, соединенных $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидными связями (рис. 21; Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. и др., 2003). Каждая молекула амилозы содержит от сотен до нескольких тысяч глюкозных остатков, соединенных, главным образом, $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидными связями. Ее молекулярная масса составляет $3 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$. У амилозы различают восстанавливающий конец (А) и невосстанавливающий (В). Цепная молекула амилозы имеет спиральную форму и диаметр 1 нм, причем каждый виток спирали состоит из шести глюкозных остатков. Во внутренний канал спирали могут проникать молекулы диаметром менее 1 нм, образуя комплексы, которые называются соединениями включения, или клатратами. Молекулярный комплекс амилозы с иодом имеет синюю окраску ($\lambda_{\text{max}}=620$ – 680 нм). Это используется в аналитических целях для определения крахмала и иода.

Амилопектин представляет собой разветвленный компонент крахмала. В его молекуле глюкозные остатки соединены гликозидными связями не только между 1-м и 4-м углеродными атомами, но также между 1-м и 6-м. Амилопектин окрашивается раствором иода в сине-фиолетовый цвет. Каждая молекула амилопектина имеет один восстанавливающий (А) и большое число невосстанавливающих концов (В). Структура амилопектина трехмерна, его ветви расположены по всем направлениям и придают молекуле сферическую форму. Молекулярная масса амилопектина колеблется от 10^6 до 10^9 .

Крахмал, как типичный представитель полисахаридов, образует по гидроксильным группам простые и сложные эфиры. При кислотном и ферментативном гидролизе, γ -облучении и термической обработке сухого крахмала получают продукты его частичного расщепления – декстрины. При

гидролизе крахмала под действием кислот сначала имеет место ослабление и разрыв ассоциативных связей между макромолекулами амилозы и амилопектина. Это сопровождается нарушением структуры крахмальных зерен и образованием гомогенной массы. Далее идет разрыв α -D-(1,4)- и α -D-(1,6)-связей с присоединением по месту разрыва молекулы воды. В процессе гидролиза нарастает число свободных альдегидных групп, уменьшается степень полимеризации. По мере гидролиза и нарастания восстанавливающих веществ содержание декстринов уменьшается, глюкозы – увеличивается, концентрация мальтозы, три- и тетрасахаридов сначала увеличивается, затем их количество снижается. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза. На промежуточных стадиях образуются декстрины, три- и тетрасахара, мальтоза.

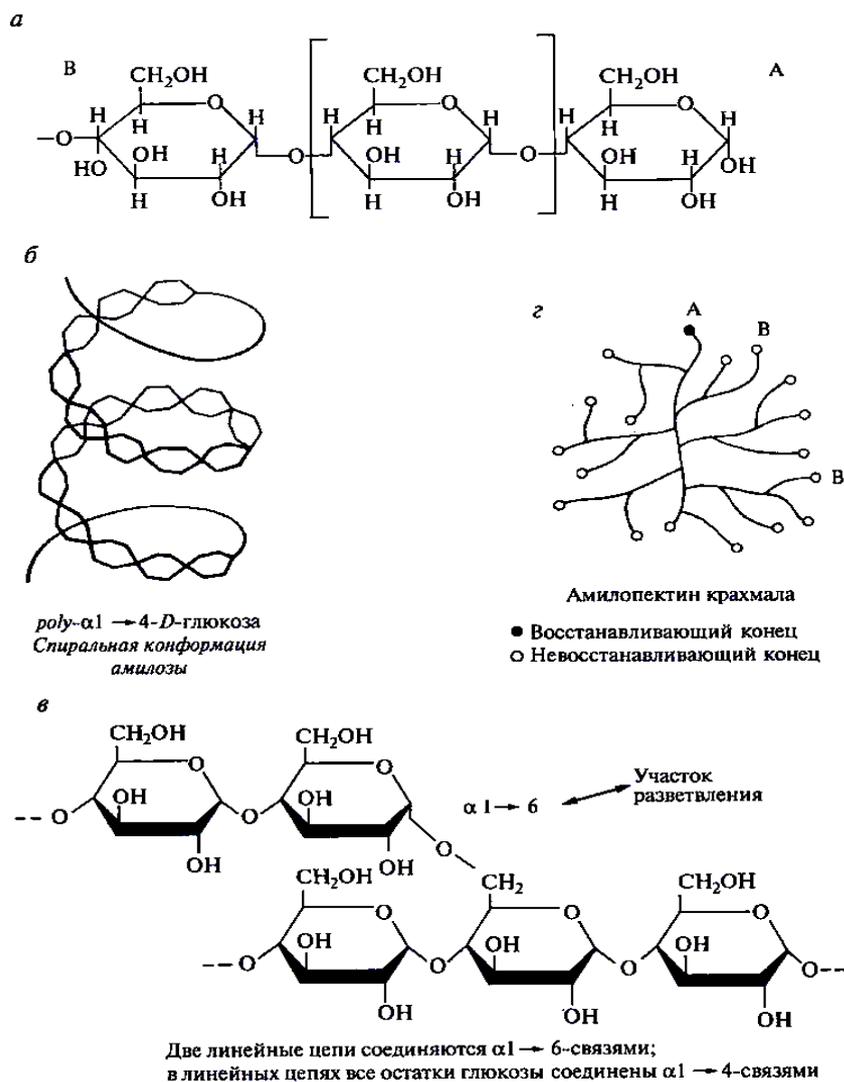


Рисунок 21 – Крахмал, его строение. Амилоза и амилопектин:

- а – схема соединения молекул глюкозы в амилозе;
- б – пространственная структура амилозы;
- в – схема соединения глюкозы в амилопектине;
- г – пространственная молекула амилопектина

Биологическая роль крахмала заключается в том, что он представляет собой форму хранения питательных веществ в растениях. Если возникает потребность в энергии и источнике углерода, крахмал легко высвобождается из гранул и гидролизуется ферментами. Большинство растений содержат два различных типа гидролитических ферментов, традиционно называемых α -амилазой и β -амилазой. Оба этих фермента расщепляют и амилозную и амилопектиновую фракции крахмала по $\alpha(1\rightarrow4)$ -связи, но на различные фрагменты. α -Амилаза действует на целое крахмальное зерно, атакуя его, разрыхляя поверхность и образуя каналы и бороздки, т. е. как бы раскалывает зерно на части. Клейстеризованный крахмал гидролизуется ею с образованием низкомолекулярных декстринов. По мере накопления декстринов подключается β -амилаза, расщепляющая их до сахаров, являющихся непосредственным строительным материалом развивающегося проростка. В отличие от α -амилазы, β -амилаза практически не гидролизует нативный крахмал, клейстеризованный крахмал гидролизуется до мальтозы в β -конфигурации.

Целлюлоза (клетчатка) – это наиболее распространенное органическое соединение. Она встречается повсюду в растительном мире в качестве структурного компонента клеточной стенки. В некоторых частях определенных растений она присутствует почти в чистом виде. Например, особенно богаты целлюлозой волокна хлопчатника, где ее содержание составляет 98–99%.

Целлюлоза состоит из полимерных цепочек молекул D-глюкозы (до 1000 звеньев), соединенных между собой $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Эти цепочки объединяются, образуя волокна. Когда молекулы глюкозы, находящиеся в C1-конфигурации, образуют $\beta(1\rightarrow4)$ -цепочки, формируется β -структура. Связано это с тем, что сахарные остатки, соединенные гликозидными связями, теряют полную свободу вращения вокруг C–O– и O–C– связей из-за наличия массивных $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -групп, и полимер приобретает конфигурацию, благоприятную для образования межцепочных водородных связей, в случае, когда цепочки располагаются антипараллельно. Структура целлюлозы хорошо приспособлена для ее биологической роли. Способность образовывать водородные связи между отдельными цепями целлюлозы очень высока, так как каждый остаток способен участвовать тремя своими OH-группами в их образовании. Это сообщает интактным волокнам высокую прочность и является причиной нерастворимости целлюлозы в воде. В клеточных стенках растений эти волокна целлюлозы плотно упакованы в слои, которые дополнительно стабилизированы вследствие присутствия в них других соединений полисахаридной природы, например гемицеллюлозы, пектина и лигнина, которые играют роль связующего материала. Целлюлоза очень стойкое химическое соединение, не растворяется в большинстве обычных растворителей, но может растворяться под действием реактива Швейцера – водного раствора медноаммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. При кипячении с концентрированной соляной или серной кислотой происходит гидролиз целлюлозы. При ее полном гидролизе образуется β -D-глюкоза. Гидролиз целлюлозы с образованием молекул целлобиозы идет под действием фермента целлюлозы.

Гликоген – полисахарид, содержащийся в тканях тела человека и животных, в грибах и дрожжах, в зерне сахарной кукурузы. Растительный гликоген, содержащийся в зерне кукурузы, иногда называют фитогликогеном. В структурном отношении гликоген представляет собой разветвленную молекулу полиглюкозы, аналогичную амилопектиновой фракции крахмала, одна-

ко гликоген сильнее разветвлен. В гликогене точки ветвления встречаются примерно через каждые 8–10 остатков вдоль $\alpha(1\rightarrow4)$ -цепи. В амилопектине крахмала точки ветвления встречаются через каждые 25–30 остатков. Внутри клеток молекулы гликогена гидролизуются гликоген-фосфоорилазой – ферментом, последовательно отщепляющим по одному остатку глюкозы от любого из невостановливающих концов, приводя к образованию глюкозо-1-фосфата. Для расщепления полимера в точках ветвления по $\alpha(1\rightarrow6)$ -связям опять-таки используется специальный фермент.

Инулин – высокомолекулярный углевод (5000–6000), растворимый в воде, осаждающийся из водных растворов при добавлении спирта. Молекулы фруктозы в инулине соединены 1,2-связями. Обычно в молекуле инулина содержится 35–42 остатков фруктозы. При гидролизе инулина с помощью кислот образуется фруктофураноза и небольшое количество глюкопиранозы. Этот полисахарид в большом количестве содержится в клубнях земляной груши и георгина, в корнях одуванчика, кок-сагыза и цикория, в артишоках, в корнях, листьях и стеблях каучукового растения гваюлы. В этих растениях инулин заменяет крахмал.

Хитин – это линейный полисахарид, построенный из остатков N-ацетил- β -D-глюкозамина, соединенных между собой $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Хитин – основная составная часть покровных тканей ракообразных, насекомых, паукообразных, червей, клеточных стенок большинства грибов и некоторых водорослей. По структуре и физико-химическим свойствам этот полисахарид близок к целлюлозе, что позволяет ему выполнять в живых организмах сходные (структурные) с целлюлозой функции. Для хитина, как и для целлюлозы, характерны жесткость молекулы, большая химическая устойчивость, склонность к образованию водородных связей, что приводит к формированию высокоупорядоченных надмолекулярных структур. При деацетилировании хитина щелочами происходит образование хитозана, который растворяется в кислотах с образованием солей. Препараты хитина и хитозанов стимулируют клетки, которые участвуют в иммунной реакции организма, ускоряют заживление ран. Хитин, как и многие растительные полисахариды, стимулирует образование антител и усиливает активность макрофагов.

Лихенин – полисахарид, содержащийся в лишайниках. Как и целлюлоза, лихенин при полном гидролизе дает глюкозу, а при частичном – целлобиозу, от целлюлозы этот полисахарид отличается более низкой молекулярной массой, а также тем, что глюкозидные остатки в ней соединены не только 1,4-, но и 1,3-связями. Лихенин растворяется в горячей воде и разбавленных водных растворах щелочей, при гидролизе кислотами образуется 98–99 % D-глюкозы. Организм человека лихенин не усваивает. Однако желудочно-кишечный тракт северных оленей, для которых лишайники являются основным кормом, переваривает этот полисахарид на 78 %. Правда, сами по себе желудочные соки оленя не переваривают лихенин; его переваривание осуществляют бактерии пищеварительного тракта оленей.

Каллоза – представляет собой глюкан, молекула которого состоит приблизительно из 100 остатков глюкозы, соединенных между собой β -1,3-связями. Каллоза выстилает соединительные каналы ситовидных элементов, образует тонкий слой на поверхности ситовидной пластинки или ситовидного поля при нормальной деятельности флоэмных элементов. При ранениях или патологических процессах каллоза в виде аморфной массы за-

купоривает поры и перфорации¹² флоэмы, что прекращает деятельность такого ситовидного элемента.

Гемицеллюлозы – полисахариды, образующие в комплексе с пектиновыми веществами и лигнином матрикс клеточных стенок растений, заполняющий пространство между каркасом стенок, сложенных из целлюлозных микрофибрилл. Гемицеллюлозы подразделяются на 1) галактаны, 2) маннаны и 3) ксиланы или арабаны.

Галактаны – полисахариды, построенные из остатков галактозы соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -связями в основную цепь. С ним по C6 соединены дисахариды, состоящие из D-галактопиранозы и L-арабофуранозы. Они входят в состав клеточных стенок и могут играть роль запасного вещества растения.

Маннаны – полисахариды, основная цепь которых образована из α -D-маннопиранозных и β -D-аминопиранозных остатков, связанных гликозидными $\beta(1\rightarrow4)$ связями. К некоторым остаткам маннозы основной цепи $\beta(1\rightarrow6)$ связями присоединены единичные остатки β -D-галактопиранозы. Гидроксильные группы при C2 и C3 некоторых остатков маннозы ацелированы. Эти полисахариды, как и галактаны, являются компонентами клеточных стенок и могут служить резервным питательным материалом растения.

Ксиланы – полисахариды, образованные остатками D-ксилопиранозы (β -D-ксилозы), соединенными связями $\beta(1\rightarrow4)$ в линейную цепь. Семь из каждых десяти ксилозных остатков ацелированы по C3 и реже по C2. К некоторым ксилозным остаткам присоединена 4-О-метил- α -D-глюкуроновая кислота через гликозидную $\alpha(1\rightarrow2)$ связь. Ксиланы в большом количестве содержатся в древесине и других вегетативных частях растения. Они входят в основном в состав клеточных стенок. В древесине лиственных пород количество ксиланов достигает 25%, в древесине хвойных – 12%. Под действием кислот ксиланы гидролизуются с образованием ксилозы.

Арабаны – растворимые в воде полисахариды, построенные из остатков арабинозы. В состав арабанов, как правило, входит L-арабиноза в фуранозной форме. Молекулярная масса этих полисахаридов достигает 6000. Остатки арабинозы в арабанах образуют цепи, соединенные 1,5-связями; к каждому второму остатку арабинозы в цепи присоединены еще по одной молекуле арабинозы с помощью 1,3-связи.

Пектиновые вещества – высокомолекулярные соединения углеродной природы, содержащиеся в плодах, корнеплодах, клубнях и стеблях растений. Эти полисахариды присутствуют в растениях в виде нерастворенного протопектина, представляющего собой соединение метоксилированной полигалактуроновой кислоты с галактаном и арабаном клеточной стенки. В основе строения пектиновых веществ лежит цепь из остатков α -D-галактуроновой кислоты, соединенных 1,4-связями.

Пектиновые вещества играют важную физиолого-биохимическую роль при созревании, хранении и переработке плодов и овощей. Во время развития плодов протопектин отлагается в клеточных стенках и может накапливаться в плодах в значительных количествах. Созревание плодов характеризуется превращением протопектина в растворимый пектин – вещество, свободное от целлюлозы и состоящее из частично или полностью ме-

¹² Перфорации – сквозные отверстия в оболочках, соединяющие полости соседних (смежных) клеток.

токсигированных остатков полигалактуроновой кислоты. При созревании и хранении плодов происходит переход нерастворимых форм пектина в растворимые. С этим явлением связано размягчение плодов.

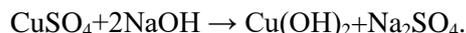
Камеди (гумми) и *слизи* – группа коллоидных полисахаридов, к которым принадлежат растворимые в воде углеводы, образующие чрезвычайно вязкие и клейкие растворы. Типичными представителями этой группы являются камеди, выделяемые в виде наплывов вишневыми, сливовыми или миндальными деревьями в местах повреждения ветвей и стволов. Камеди являются продуктами ферментативного или патологического растворения клеточных оболочек. Слизи содержатся в значительном количестве в льняных семенах и зерне риса. Камеди состоят из остатков галактозы, маннозы, арабинозы, п-глюкуроновой кислоты и незначительного количества ксилозы. Слизи, как правило, представлены пентозанами: ксилозой, арабинозой, галактозой. Характерной особенностью является их способность сильно набухать в воде и затем растворяться с образованием очень вязких растворов

Агар-агар – высокомолекулярный полисахарид, содержащийся в некоторых морских водорослях, принадлежащих к родам *Gelidium*, *Cracilaria*, *Pterocladia*, *Ahufeltia*. В холодной воде агар-агар нерастворим, но растворяется в ней при нагревании. Водные растворы его при охлаждении застывают в виде студня. Агар-агар состоит из двух полисахаридов – агарозы и агаропектина. Агароза состоит из остатков D-галактозы и 3,6-ангидридо-L-галактозы, соединенных между собой α -1,3- и β -1,4-гликозидными связями. Агаропектин состоит из цепочек, образуемых остатками D-галактопиранозы, некоторые из которых связаны сложной связью с остатками серной кислоты. Агар-агар применяют в бактериологии для приготовления твердых питательных сред, в кондитерской промышленности для изготовления желе, пастилы, мармелада, джемов.

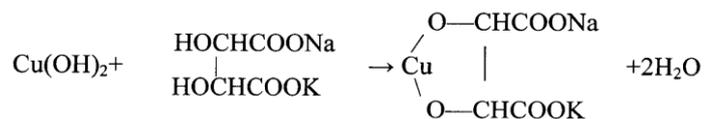
1.4.5 Методы определения содержания углеводов в растениях

Для определения содержания и состава углеводов в растениях разрабатаны достаточно точные методы.

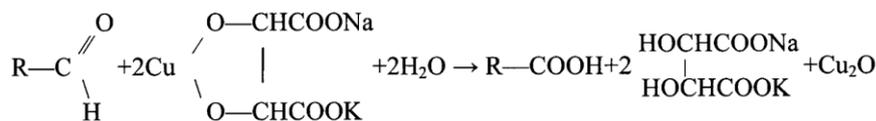
Моно- и олигосахариды. Большинство химических методов определения редуцирующих сахаров основано на легкой их окисляемости и способности восстанавливать различные соединения. Одним из наиболее распространенных методов определения содержания редуцирующих сахаров является метод Бертрана. Для анализа используют *феллингову* жидкость (смесь медного купороса с сегнетовой солью в щелочной среде). При смешивании сульфата меди с гидроксидом натрия идет реакция:



В присутствии сегнетовой соли в щелочной среде гидроксид меди в осадок не выпадает, так как образуется комплексное соединение.



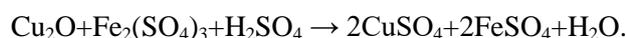
Феллингова жидкость окисляет альдегидные и кетонные группы. При взаимодействии раствора сахара с феллинговой жидкостью сахар окисляется и образуется закись меди:



где: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ – моносахарид

$\text{R}-\text{COOH}$ – кислота, образующаяся в результате окисления моносахарида.

По количеству образовавшейся закиси меди можно судить о содержании сахара в растворе. Количество закиси меди определяют объемным методом. Для этого на закись меди действуют сернокислым окисным железом или железоаммиачными квасцами в кислом растворе. В результате реакции закисная медь переходит в окисную, а железо восстанавливается:



Количество образовавшегося двухвалентного железа определяют окислением его перманганатом калия в кислой среде:



По количеству затраченного на титрование перманганата вычисляют количество закиси меди, и затем содержание сахаров в растворе. Для определения сахарозы (вместе с редуцирующими сахарами) ее необходимо предварительно гидролизовать.

Для определения суммарного количества всех растворимых сахаров удобно использовать полумикрометод, предложенный Дюбойсом. В данном случае растворимые сахара извлекают из растительного материала спиртом, спирт удаляют, а сахара растворяются в воде. К раствору сахаров добавляют фенол и серную кислоту, в результате чего раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. При пропорциональном содержании сахаров в растворе интенсивность окраски определяют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре.

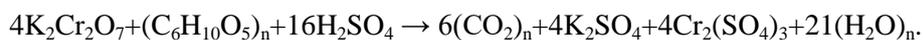
Количественный и качественный анализ отдельных сахаров производят методами газовой-жидкостной, ионообменной или жидкостной хроматографии. Количественные определения сахаров проводят также методом ионометрии с использованием ферментных электродов, обладающих высокой селективностью к определенным сахарам.

Пектин. Наибольшее применение для определения пектиновых веществ получил объемный метод, предложенный С. Я. Паик. Водорастворимые пектиновые вещества экстрагируют водой, а нерастворимые – соляной кислотой и лимонно-кислым аммонием. После омыления пектиновые вещества осаждают в виде медных комплексов. Содержание пектиновых веществ определяют по количеству меди, связанной в виде комплексов. Количество меди определяют объемным методом.

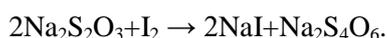
Крахмал. Методы определения крахмала основаны на изменении интенсивности его окраски при реакции с иодом, определяющем количество образовавшейся глюкозы после ферментативного расщепления крахмала. На практике наибольшее распространение получили метод кислотного гидроли-

за, разработанный Дж. Пьючером, колориметрический и объемный методы, предложенные Х. Н. Починоком.

По Дж. Пьючеру, крахмал экстрагируют из растительного материала хлорной кислотой и осаждают его в виде иодного комплекса. Последний разлагают и крахмал гидролизуют до глюкозы и определяют методом Бертрана. По количеству найденной глюкозы вычисляют содержание крахмала. Для определения крахмала объемным методом его переводят в раствор путем нагревания в 80%-ном растворе нитрата кальция и осаждают в виде комплексного соединения крахмала с иодом. Затем окисляют крахмал в кислой среде бихроматом калия до диоксида углерода и воды:



Избыток бихромата калия разрушают иодистым калием, в результате чего выделяется иод, который затем оттитровывают гипосульфитом:



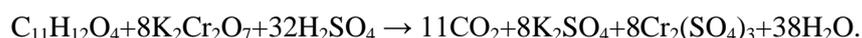
По количеству прореагировавшего гипосульфита вычисляют содержание крахмала.

Определение крахмала объемным методом можно проводить только тогда, когда в осадке крахмала нет фруктозанов, декстринов и примесей других органических веществ. Если анализируемое вещество содержит такие примеси, то используют колориметрический метод определения крахмала. Так же, как и при объемном методе, крахмал растворяют в 80%-ном растворе нитрата кальция и осаждают его из полученного раствора иодом. В присутствии иодистого калия и нитрата кальция иод осаждают крахмал в виде темно-синего соединения, содержащего 14–16 % иода. Затем полученный комплекс растворяют в едком натре, разбавляют водой до определенного объема и проводят реакцию с иодом в кислой среде. Оптическую кислотность полученного синего раствора определяют при длине волн 580–610 нм и концентрацию крахмала в растворе находят по калибровочному графику.

Гемицеллюлоза. Определение гемицеллюлозы основано на определении восстанавливающих сахаров, полученных при кислотном или щелочном гидролизе. Расчет производят с помощью соответствующих коэффициентов.

Целлюлоза. Метод определения целлюлозы основан на проведении гидролиза легкорастворимых углеводов и получении негидролизованного остатка, который определяют путем взвешивания.

Лигнин. Лигнин отделяется от других веществ, содержащихся в растительных тканях, путем обработки различными реактивами. Для удаления сахаров, органических кислот и других растворимых веществ материал обрабатывают 1 %-ой уксусной кислотой, затем ацетоном или смесью этилового спирта и эфира (1:1) для удаления хлорофилла, липидов, смол и других растворимых в органических растворителях веществ и, наконец, 72%-ой серной кислотой для удаления целлюлозы и гемицеллюлозы. После промывания остатка дистиллированной водой с целью удаления продуктов гидролиза полученный препарат лигнина окисляют бихроматом калия в присутствии серной кислоты:



Избыток бихромата калия определяют титрованием его солью Мора или иодометрическим методом.

1.4.6 Содержание углеводов в растениях в зависимости от обеспеченности почвы элементами питания

Содержание углеводов в растениях в значительной степени зависит от их обеспеченности элементами питания, и прежде всего азотом, фосфором и калием. В почве, как правило, недостаточно питательных веществ в доступной форме, поэтому для получения высоких урожаев с заданным химическим составом необходимо вносить удобрения.

1.4.6.1 Зерновые культуры

Основной запасной углевод зерновки злаковых культур – крахмал, который представлен амилозой и амилопектином. Соотношение между ними в зерновках может изменяться в зависимости от условий выращивания. Количество амилозы, как правило, варьирует в пределах 15–25 %, а амилопектина – 75–85 % общего количества крахмала в зерне. Запасной крахмал откладывается в мучнистой части эндосперма в виде крахмальных зерен. Вначале крахмал накапливается в пластидах, т. е. амилопластах, затем их мембранная структура разрушается и они превращаются в крахмальные зерна. Содержание крахмала в зерновках большинства зерновых культур составляет 50–70 %, в рисе и кукурузе – 70–80 %. Помимо крахмала в зерновках злаков накапливаются сахара – 2–5 % массы зерна, клетчатка – 2–3 % у голозерных и до 10–15 % у пленчатых форм, а также гемицеллюлозы, слизи, пектиновые вещества, полифруктозиды. Сахара в зерне наполовину представлены сахарозой, а также моносахаридами, мальтозой и рафинозой. Они преимущественно локализованы в зародыше и периферийных частях мучнистого эндосперма. Целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества входят в состав клеточных стенок и их также много в пленках и семенных оболочках.

Существует взаимосвязь между содержанием углеводного комплекса в растениях и их обеспеченностью элементами минерального питания. Чрезмерное увеличение норм азотных удобрений, вносимых под зерновые культуры, может вызвать снижение урожая и содержания в нем крахмала. В то же время оптимизация азотного питания растений способствует большему накоплению в зерновках запасных углеводов. Аналогичное воздействие на углеводный комплекс зерновых культур оказывают фосфорные и калийные удобрения. Большое влияние на накопление запасных углеводов растениями зерновых культур оказывают микроэлементы. Они повышают активность различных ферментов растений, ускоряют биохимические процессы и тем самым способствуют синтезу углеводов.

1.4.6.2 Зернобобовые культуры

Основные углеводы, определяющие качество зерна зернобобовых культур – это крахмал, сахара, гемицеллюлоза, клетчатка. Главный запасной углевод – крахмал, содержание которого в семенах различных зернобобовых культур колеблется от 40 до 55 %. Состав крахмала у большинства бобовых культур примерно такой же, как у злаков – 20–30 % амилозы, 70–80 % амилопектина. Имеются исключения. Так, в крахмале гороха доля амилозы может достигнуть 50 %. В созревающих семенах запасной крахмал синтезируется из сахаров, образующихся в листьях, а также в створках бобов, в которых много моносахаридов и крахмала. В процессе налива зерна крахмал в створках бобовых распадается, и образующиеся продукты поступают в семена. В листьях в это время также усиливается распад структурных полисахаридов, гемицеллюлоз, пектиновых ве-

ществ и ассимиляционного крахмала. В процессе распада этих углеводов наряду с моносахаридами и их фосфорными эфирами образуется много сахарозы.

Бобовые растения с помощью клубеньковых бактерий усваивают атмосферный азот. Следовательно, уровень накопления запасных углеводов в этих растениях в значительной степени зависит от интенсивности фиксации азота клубеньковыми бактериями и их обеспеченности зольными элементами минерального питания. Эти вопросы успешно решаются оптимизацией минерального питания растений путем внесения макро- и микроудобрений. На углеводный комплекс бобовых культур существенное влияние оказывают фосфорно-калийные удобрения. На почвах, бедных подвижными формами фосфора и калия, внесение фосфорно-калийных удобрений повышает содержание крахмала в семенах зернобобовых культур. Важным резервом повышения количества запасных углеводов в семенах бобовых растений является применение микроудобрений. Микроэлементы способствуют ускорению использования необходимых для жизнедеятельности растений макроэлементов, что и обуславливает более интенсивное течение фотосинтеза и накопление углеводов в урожае.

1.4.6.3 Кормовые травы

В вегетативных органах кормовых трав, как и любых других растений, основные продукты фотосинтеза – углеводы, которые накапливаются как запасные вещества у бобовых в виде ассимиляционного крахмала, а у мятликовых растений в виде фруктозидов, содержащих от 3 до 30 остатков фруктозы. Ассимиляционный крахмал откладывается в листьях и корнях растений, фруктозиды – в листьях и нижней утолщенной части соломины. Общее количество этих полисахаридов в кормовых травах может достигать 6–8 % сухой массы. В клеточных стенках травянистых растений откладывается до 10–15 % сухой массы гемицеллюлоз, которые играют роль как структурных, так и запасных веществ. Содержание целлюлозы в зависимости от возраста растений и условий выращивания колеблется в очень широких пределах – 20–35 % сухой массы. Если содержание целлюлозы превышает 30 %, переваримость органических веществ корма резко снижается. Кроме полисахаридов в кормовых травах содержится большое количество легкорастворимых углеводов – моносахаридов и сахарозы, в значительной степени определяющих их питательную ценность. Общее количество сахаров в вегетативных органах бобовых оставляет 6–10 % сухой массы, у злаковых трав – 4–7 %, кукурузы – 9–14 %, причем преобладающая часть сахаров представлена сахарозой.

Действие удобрений на синтез углеводов в листьях кормовых трав такое же, как и на другие растения. Обеспечение режима питания кормовых трав в значительной степени зависит от их видового состава. При выращивании бобовых трав первостепенное внимание уделяют созданию оптимальных условий для симбиотической фиксации азота. Под эти культуры, как правило, не вносят азотные удобрения, а нормы фосфорных и калийных удобрений рассчитывают по потребности растений с целью формирования возможно большего урожая зеленой массы. На хорошо окультуренной почве от внесения фосфорно-калийных удобрений возрастает интенсивность и продуктивность фотосинтеза, что способствует большему накоплению в растениях запасных углеводов. При выращивании злаковых трав и кукурузы на зеленый корм или силос вносят фосфорно-калийные, которые необходимо дополнять внесением азотных удобрений. Недостаток азота приводит к нежелательному возрастанию содержания в вегетативной массе клетчатки и снижению содержания сахаров.

1.4.6.4 Корнеплоды

Углеводный комплекс корнеплодов на 70–80% представлен легкорасщелимыми формами – сахарозой и моносахаридами, которые обычно называют сахарами. Больше всего сахаров (16–20 %) содержится в корнеплодах сахарной свеклы, причем основную часть их (80–90 %) составляет сахароза. Общее количество моносахаридов – глюкозы и фруктозы не превышает 1 % сырой массы корнеплода. В корнеплодах сахарной свеклы содержатся также небольшие количества мальтозы и рафинозы. В корнеплодах кормовой и столовой свеклы, моркови, турнепса содержание сахаров достигает 7–12 %, а в репе и редисе – 6–8 %.

Азотные удобрения во всех почвенно-климатических регионах Российской Федерации увеличивают урожай сахарной свеклы, но, как правило, снижают сахаристость. При обильном азотном питании в тканях растений свеклы образуются крупные клетки, содержание клеточного сока в них возрастает, а концентрация сахара снижается. Кроме того, часть уже образовавшегося сахара расходуется на связывание минерального азота, поступающего в клетки, в органические соединения. Азот усиливает образование листьев, затягивает созревание свеклы и задерживает процесс сахаронакопления. Все это приводит к уменьшению концентрации сахара в корнеплодах и способствует увеличению содержания азота и золы, которые затрудняют переработку свеклы и уменьшают общий выход сахара. Особенно заметно снижение сахаристости корнеплодов при одностороннем увеличении норм азотных удобрений. В отличие от азотных, фосфорные удобрения в оптимальных нормах всегда повышают сахаристость сахарной свеклы. Применение этих удобрений должно проводиться с учетом содержания подвижного фосфора в почве, так как внесение более высоких норм без учета элементов питания почвы может снизить урожай и сахаристость свеклы. В накоплении сахара в корнеплодах свеклы большую роль играет калий. Под влиянием этого элемента в растениях растворимые азотные соединения накапливаются в незначительных количествах, а сахаристость свеклы и выход сахара с единицы площади возрастают. В повышении сахаристости корнеплодов свеклы важная роль принадлежит микроэлементам. Последние, входя в состав ферментов и целых ферментативных систем, усиливают обмен веществ. На почвах с низким содержанием подвижных форм микроэлементов внесение микроудобрений в оптимальных нормах повышает не только урожай корнеплодов, но и их сахаристость.

1.4.6.5 Клубнеплоды

Одним из важнейших показателей хозяйственной ценности картофеля является содержание в его клубнях крахмала. В сырых клубнях картофеля содержание крахмала чаще всего составляет 12–20 %, и он представлен двумя полисахаридами – амилозой и амилопектином. На долю амилозы в клубнях картофеля приходится 20–25 % общего количества крахмала. Полисахариды крахмала синтезируются в клубнях из углеводов, поступающих по флоэме из наземных органов, и откладываются в клетках запасающей паренхимы в виде крахмальных зерен, большая часть которых сконцентрирована в камбиальном слое и внешней части сердцевинки. Значительно меньше их содержится во внутренних слоях сердцевинки.

Картофель предъявляет большие требования к количеству питательных веществ, необходимых для образования высокого урожая. Повышенная потребность этого растения в элементах питания связана с его биологически-

ми особенностями: наличием слабо развитой корневой системы и способностью накапливать большое количество сухого вещества на единицу площади. В связи с указанными биологическими особенностями, удобрения оказывают большое влияние на урожай и качество клубней картофеля.

Наиболее дефицитным элементом питания для роста и развития растений клубнеплодов, как и других культур, является азот. При его недостатке в почве растения слабо развиваются и имеют небольшую листовую поверхность, что приводит к снижению содержания в клубнях крахмала, так как с преждевременным отмиранием листьев замедляется поступление углеводов. Избыточное же азотное питание способствует более мощному развитию растений, удлиняет их вегетационный период, задерживает созревание. Кроме того, при внесении высоких норм азотных удобрений под картофель резко возрастает поступление азота в растения, что приводит к перерасходу углеводов на связывание аммиака, образование аминокислот и белка. Все это приводит к снижению содержания крахмала в клубнях картофеля. В то же время азотные удобрения, внесенные в оптимальных нормах, как правило, повышают не только урожай, но и содержание крахмала в клубнях картофеля.

Значительное влияние на биосинтез углеводов в растениях картофеля оказывают фосфорные удобрения. При недостатке в почвах подвижного фосфора применение фосфорных удобрений увеличивает урожай клубней и содержание в них крахмала.

На содержание крахмала в клубнях картофеля калийные удобрения действуют неодинаково. Хлорсодержащие удобрения в большинстве случаев снижают крахмалистость, так как хлор повышает содержание воды в клубнях, усиливает ростовые процессы и задерживает созревание. Снижение содержания крахмала в клубнях при использовании хлористого калия вместо сернокислого калия составляет 0,3–0,6 %. На окультуренных почвах и при умеренных нормах вносимых удобрений действие хлорида и сульфата калия на крахмалистость клубней равноценно. Как правило, хлористый калий положительно влияет на содержание крахмала в клубнях при недостатке калия в почве и отрицательно – при избыточной норме удобрения.

1.4.6.6 Овощные культуры

Среди питательных веществ овощных культур большое значение имеют сахара. Количество этих углеводов в овощах достигает 3–6 % сырой массы. Сахара овощей на 70 % представлены глюкозой, фруктозой и сахарозой. В капусте, томатах, перце, огурце, баклажанах преобладают моносахариды, а в луке – сахароза. Крахмала в большинстве овощей содержится очень мало – не более 0,1 %, и лишь в листовых овощах его концентрация составляет 0,3–1,0 %. В чесноке образуется довольно много полифруктозидов – 20–30 % сырой массы. В овощах также содержатся пектиновые вещества в количестве 0,1–0,2 %, а в капусте – до 1–2 %. Все эти углеводы относятся к легко усвояемым веществам и поэтому повышают питательную ценность овощной продукции. Однако кроме этих углеводов они содержат и целлюлозу. У большинства овощей количество целлюлозы составляет 0,5–1,0 %, у томатов – 0,2%, капусты – 1–2 %. При повышении ее содержания переваримость всех питательных веществ овощей ухудшается.

Содержание сахаров в овощах в значительной степени зависит от обеспеченности почвы подвижными формами элементов минерального питания.

Оптимизация азотного питания овощных культур позволяет значительно повысить содержание в них сахаров и аскорбиновой кислоты. Особенно велика роль азотных удобрений в повышении содержания сахаров в овощах в условиях орошения. Под воздействием азотных удобрений растения растут интенсивнее, формируют мощный физиологически активный фотосинтетический аппарат, что способствует большему накоплению сухого вещества и сахаров. В то же время внесение повышенных норм азотных удобрений может привести к израстанию растений и резкому снижению содержания сахаров в овощах.

Фосфорные удобрения при правильном их применении с учетом обеспеченности почвы подвижными формами фосфора ускоряют развитие овощных растений, стимулируют процесс образования плодов и накопление в них сахаров.

В жизни овощных растений большую роль играет калий, который принимает непосредственное участие в метаболизме. Действие калийных удобрений на содержание сахаров в овощах зависит от содержания в почве обменного калия. Как правило, на почвах, характеризующихся низким содержанием обменного калия, внесение калийных удобрений повышает сахаристость овощей. Применение калийных удобрений на почвах, хорошо обеспеченных обменным калием, не сопровождается увеличением сахаристости овощей.

На содержание углеводов в овощах значительное влияние оказывают микроэлементы. Их влияние на овощные растения многообразно. Микроэлементы усиливают фотосинтез, повышают активность витаминов, влияют на передвижение углеводов и синтез белка. Под действием микроэлементов повышается устойчивость овощных растений к болезням и неблагоприятным условиям окружающей среды. Микроэлементы способствуют увеличению количества бутонов, ускоряют цветение и тем самым повышают урожай, а также содержание сахаров и аскорбиновой кислоты в овощах.

1.4.6.7 Плодово-ягодные культуры

Углеводный состав плодово-ягодных культур непостоянен. На ранних стадиях образования плодов и ягод в них синтезируется много структурных углеводов – пектиновых веществ, гемицеллюлоз, клетчатки, а у некоторых культур образуется крахмал (бананы, яблоки, груши). При переходе растений плодово-ягодных культур к стадии созревания плодов в них активизируются процессы превращения полисахаридов в сахара, причем состав этой фракции определяется спецификой обмена веществ данной культуры. В ягодах сравнительно мало синтезируется сахарозы, и фракция сахаров в них представлена в основном глюкозой и фруктозой. В других плодах кроме глюкозы и фруктозы образуется много сахарозы. Из моносахаридов в семечковых плодах, как правило, преобладает фруктоза, а в косточковых – глюкоза. Общее количество сахаров в плодах и ягодах в большинстве случаев составляет 6–12 % сырой массы, в лимоне – 1–3, землянике – 12–20, а в винограде – 20–26 %.

Плодово-ягодные культуры предъявляют повышенные требования к питательному режиму почв. Недостаток любого элемента питания вызывает, прежде всего, ухудшение роста растения и ослабление фотосинтетической активности ассимиляционного аппарата, что снижает накопление сахаров. При сбалансированном внесении макро- и микроудобрений резко возрастает обеспеченность фотосинтетического аппарата пластидными пигментами и интенсивность фотосинтеза возрастает, что приводит к большему накоплению в листьях ассимилянтов, которые, поступая в плоды и ягоды, усиливают

процессы накопления сахаров. Как недостаток, так и избыток минерального питания в почве снижают активность фотосинтетического аппарата растений, тем самым уменьшая транспорт ассимилянтов, поступающих в репродуктивные органы, и в них меньше накапливается сахаров, в результате чего возрастает концентрация органических кислот.

1.5 Липиды

Липиды образуют один из четырех главных классов соединений, обнаруженных в живых тканях. Три других класса – это углеводы, белки и нуклеиновые кислоты.

Т. Гудвин, Э. Мерсер, 1986

Липиды (от греческого *lipos-жир*) – это разнородный класс веществ, растворимых в диэтиловом и петролейном эфирах, бензоле, хлороформе, сероуглероде и других неполярных растворителях, но нерастворимых в воде. Сюда входят жиры, воски, стероиды, фосфолипиды, гликолипиды, сульфолипиды, цереброзиды.

Липиды встречаются во всех живых клетках растений, но концентрация их в вегетативных структурах растений обычно довольно мала: часто менее 1 % общей сухой массы. В растениях они накапливаются, главным образом, в семенах и плодах (табл. 19; Нечаев А.П., 2003). Однако даже и в этих, казалось бы незначительных, количествах липиды очень важны как обязательные компоненты клеточных мембран. Как продукт питания для человека и сырье для промышленности наибольший интерес из этого класса веществ представляют масла и жиры.

Таблица 19 – Содержание липидов в плодах и семенах, %

Культура	Содержание	Культура	Содержание
Подсолнечник (семянка)	30–58	Пшеница (зерновка)	2,7
Хлопчатник (семена)	20–29	Кукуруза (зерновка)	5,6
Соя (семена)	15–25	Рожь (зерновка)	2,5
Лен (семена)	30–48	Рис (зерновка)	2,9
Арахис (ядро)	50–61	Овес (зерновка)	7,2
Маслины (мякоть)	28–50	Гречиха (зерновка)	3,8
Конопля (семена)	32–38	Просо (зерновка)	4,5
Тунг (ядро плода)	48–66	Арбуз (семена)	14–45
Рапс (семена)	45–48	Какао (бобы)	49–57
Горчица (семена)	25–49	Кедр (ядро ореха)	26–28
Клещевина (семена)	35–59	Кокосовая пальма (копра)	65–72

Весьма поучительна и представляет несомненный интерес история использования человеком основных масличных растений. Древнейшими масличными культурами земледелия Китая являются соя и конопля. Семена сои найдены в ископаемых остатках, относящихся к III тыс. до н. э. По китайским преданиям, патриарх китайского земледелия Шень–нун заложил основы растениеводства на пяти растениях (рис, соя, пшеница, просо, чумиза). Кроме Китая, соя получила затем распространение в Японии и Индии. На территории Российской Федерации она появилась только в конце XIX в. Конопля в земледелии народов Востока – китайцев, монголов, индийцев – появилась за

VIII тыс. лет до н. э. Кунжут как масличное растение был известен древнейшим народам Азии и Африки. Например, шумерийцы и вавилоняне возделывали его за IV тыс. лет до н. э. У Теофраста в *«Исследованиях о растениях»* (300 г. до н. э.) даны подробные указания о приемах возделывания этого растения. Страбон (I в. н. э.), говоря о месопотамских земледельческих очагах, писал: «А что касается масла – здесь в употреблении сезамовое масло». Хлопчатник считается древнейшим культурным растением Индии, Перу, Мексики и Ирана.

Находки мака снотворного относятся к земледелию неолита, к быту жителей свайных построек. Старейшим очагом разведения сарептской горчицы был Древний Китай, откуда она проникла в Индию. Сафлор используется народами Азии и Африки с древнейших времен. Арахис происходит из Южной Америки, возделывается во всех странах тропического и субтропического поясов земного шара. Включение подсолнечника в ассортимент возделываемых человеком растений на его родине, в Америке, произошло еще в доколумбово время. Древнейшей масличной культурой народов стран Средиземноморья следует считать также маслину.

1.5.1 Функции липидов

По физиологическому значению липиды делят на резервные и структурные. Резервные липиды депонируются в больших количествах и при необходимости расходуются для энергетических нужд организма. К резервным липидам относятся триглицериды. Все остальные липиды можно отнести к структурным липидам.

К основным биологическим функциям липидов относятся: 1) энергетическая; 2) структурная; 3) транспортная; 4) защитная; 5) регуляторная.

Энергетическая функция. Липиды служат энергетическим материалом для растительного организма. Как источник энергии, они используются растением при произрастании семян. При окислении 1 г жира выделяется 39 кДж энергии, т. е. в 2 раза больше, чем при расщеплении 1 г углеводов, поэтому отложение липидов в запас энергетически «выгодно» для растения. Одновременно липиды являются запасными веществами, в форме которых депонируется метаболическое топливо.

Структурная функция. Во всех живых клетках внутренние области клетки отделены от окружающей среды поверхностью, называемой клеточной мембраной. В растениях и бактериях после мембраны снаружи клетки имеется клеточная стенка. Для эукариотических клеток характерно образование внутри клеток нескольких компартментов. Они составляют целый ряд субклеточных органелл, ограниченных мембранами, например, ядро и митохондрии, а также другие субклеточные системы, такие, как аппарат Гольджи и эндоплазматический ретикулум, которые по своей природе являются мембранами. Однако мембраны являются не только высокоорганизованными поверхностями раздела, но и активными биологическими системами, отвечающими за такие процессы, как селективный транспорт веществ внутрь и наружу клетки и субклеточных компартментов, связывание гормонов и других регуляторных молекул, реакции, катализируемые ферментами, передача электрических импульсов и даже синтез АТФ. Наряду с белками в состав биологических мембран входят и липиды. Относительное количество каждого класса соединений существенно различается для различных мембран, варьирует от 1/5 белок + 4/5 липиды до 3/4 белок + 1/4 липиды. Углеводы в форме гликопротеинов и гликолипидов составляют 0,5–10 % вещества мембраны. Липиды биомембран расположены двумя слоями. Каждый монослой

состоит из сложных липидов, расположенных таким образом, что неполярные гидрофобные хвосты молекул находятся в тесном контакте друг с другом; в таком же контакте полярные гидрофильные элементы. Все взаимодействия имеют исключительно нековалентный характер. Два монослоя совмещаются, ориентируясь «хвост к хвосту» так, что образуется структура двойного слоя, имеющего неполярную внутреннюю часть и две полярные поверхности. Толщина липидного двойного слоя составляет 3,5–4 нм. Таким образом, липиды являются важнейшим структурным компонентом клеточных мембран.

Транспортная функция. Липиды участвуют в транспорте веществ через биомембраны. Перенос веществ сквозь двойной липидный слой осуществляется через поры в мембране, образованные разрывами в липидном слое, или через каналы, образуемые мембранными белками, пронизывающими мембрану. Вода, некоторые органические ионы и соединения типа липидов – вот примеры веществ, переносимых по этому механизму. От свойств и структуры мембранных липидов во многом зависит активность мембраносвязанных ферментов, особенности протекания процессов *окислительного фосфорилирования*¹³. Одна из наиболее важных функций липидов в мембране заключается в их способности служить «кофактором твердого состояния», обеспечивая высокоупорядоченное ориентированное гидрофобное окружение для определенных ферментных реакций.

Защитная функция. Липиды кутикулярного слоя, покрывающего клетки эпидермиса, предотвращают как избыточное поступление воды внутрь растения, так и чрезмерное испарение из растения. Кроме того, восковой налет на листьях и плодах растений защищает их от проникновения микроорганизмов. Благодаря низкой теплопроводности липиды ослабляют отрицательное влияние как высоких, так и низких температур окружающей среды на организм.

Регуляторная функция. Липиды выполняют функцию регуляции метаболизма. Многие из них являются предшественниками витаминов и фитогормонов. Как компоненты пластидных пигментов, липиды оказывают влияние на интенсивность и продуктивность фотосинтеза.

1.5.2 Структура и классификация липидов

По химическому строению липиды являются производными одноосновных высших карбоновых (жирных) кислот, спиртов, альдегидов, построенных с помощью простой эфирной, сложной эфирной, фосфоэфирной, гликозидной связей. *Жирные кислоты* – это длинные углеводородные цепи, несущие на одном из концов карбоксильную (–COOH) группу. Углеводороды могут быть насыщенными или ненасыщенными. *Насыщенные жирные кислоты* содержат концевую метильную группу (–CH₃), разное число метиленовых групп (–CH₂) и концевую карбоксильную (–COOH) группу. Длина углеводородной цепи, как правило, варьирует от C₁₄ до C₂₂. При этом чаще всего встречаются жирные кислоты C₁₆ (пальмитиновая) и C₁₈ (стеариновая). Число атомов углерода всегда четно для насыщенных жирных кислот высших растений, но может быть нечетным у некоторых морских водорослей. *Ненасыщенные жирные кислоты* содержат одну (моноеновые) или более (полиеновые) двойных связей, которые почти всегда находятся в цис-конформации. Среди мононенасыщенных кислот чаще всего встречаются C₁₆ (пальмитоолеиновая) и C₁₈ (линоленовая). Жирные кислоты с более чем одной

¹³ Окислительное фосфорилирование – процесс фосфорилирования АДФ с образованием АТФ, сопряженный с транспортом электронов от восстановленных коферментов к кислороду воздуха.

двойной связью широко распространены у растений. Если двойная связь только одна, она, как правило, расположена между 9 и 10 углеродными атомами жирной кислоты (за положение 1 принимается концевой атом углерода карбоксильной группы). Другие двойные связи располагаются между 10 атомом углерода и концом цепи, несущим метильную группу; при этом между каждой парой двойных связей находится по крайней мере одна группа $-\text{CH}_2$. Наименования наиболее распространенных в природе жирных кислот приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты

Название	Структурная формула
Насыщенные	
Уксусная (этановая)	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Пропионовая (пропановая)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Масляная (бутановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
Капроновая (гексановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
Каприловая (октановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
Каприновая (декановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$
Лауриновая (додекановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Миристиновая (тетрадекановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Пальмитиновая (гексадекановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Стеариновая (октадекановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Арахиновая (эйкозановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$
Лигноцериновая (тетракозановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CO}_2\text{H}$
Ненасыщенные	
Кротоновая	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$
Пальмитоолеиновая (гексадеценевая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Олеиновая (октадеценевая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Линолевая (октадекадиеновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Линоленовая (октадекатриеновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Арахидоновая (эйкозатетраэновая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$
Ацетэруковая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{CO}_2\text{H}$
Ксименииевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Микомицин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

Если жирные кислоты с насыщенной или ненасыщенной неразветвленной цепью, содержащей четное число атомов углерода, в природе встречаются довольно часто, то кислоты с ненасыщенной неразветвленной цепью, содержащей нечетное число атомов углерода, очень редко. У трех организмов найдены жирные кислоты, содержащие циклопропановое кольцо – лактобацилловая кислота. Жирные кислоты, содержащие циклопропеновое кольцо (стеркуловая кислота) и циклопентеновое кольцо (хаульмугровая кислота), выделены из растений.

Основная часть жирных кислот организма входит в состав сложных липидов, главным образом триглицеридов и фосфолипидов. Свободные жирные кислоты составляют лишь небольшую часть всех жирных кислот растений. Они при высоких концентрациях токсичны для организма.

Природные жирные кислоты имеют как животное, так и растительное происхождение. Животные жиры – это в основном смесь насыщенных жирных (40–60 %) и мононенасыщенных (30–50 %) кислот, в которой присутствуют следовые количества полиненасыщенных жирных кислот. Животные

жиры почти всегда находятся в форме ацилглицеролов, т. е. липидов, наиболее типичные из них – триацилглицеролы. Растительные жиры, или, точнее, масла, как правило, содержат меньше насыщенных жирных кислот (10–20 %) и много ненасыщенных (80–90 %). Состав ненасыщенной фракции зависит от вида растения. Например, оливковое масло на 79 % состоит из олеиновой кислоты, а подсолнечное – на 75 % из линолевой кислоты.

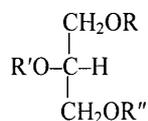
Липиды образуются в результате этерификации жирных кислот соединениями, содержащими ОН–группы; как правило, это трехатомный спирт глицерол и аминокислоты сфингозин. Помимо жирных кислот, к спиртовому компоненту могут быть присоединены и другие группы, такие, как аминокислоты, кислоты и углеводы. Благодаря этому образуется множество различных липидов с разнообразными свойствами.

Характерная особенность липидной молекулы состоит в том, что она построена из двух частей: несущей электрические заряды (полярной) «головки», на которую обычно приходится не более четверти длины всей молекулы, и длинных «хвостов», не несущих электрического заряда. Хвосты липидной молекулы – длинные цепи, построенные из атомов углерода и водорода. Связующим звеном между «хвостом» и «головкой» в липидных молекулах чаще всего служит остаток глицерина. Следует отметить, что полярные головки всех липидных молекул либо заряжены отрицательно, либо нейтральны, т. е. несут одновременно и отрицательные и положительные заряды. Положительно заряженные «головки» в природе не встречаются.

До настоящего времени единая классификация липидов не создана ввиду огромного их многообразия. При отнесении липидов к той или иной группе учитывают гидрофобность липидов или же их растворимость.

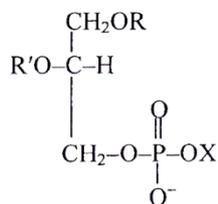
Согласно наиболее распространенной классификации Р.П. Евстигнеева и др. (1976), все липиды делятся на три группы.

1. *Нейтральные липиды*. К ним относятся производные высших жирных кислот, спиртов и альдегидов общей формулы:



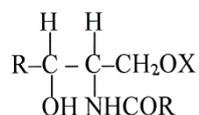
Такие соединения имеют гидрофобные свойства. Это триглицериды (R–ацил), нейтральные плазмалогены (R–OCH=CHR), алкилдиацилглицериды (R'–алкил), гликозилдиглицериды (R''–гликозильный остаток). К нейтральным липидам относятся также диольные липиды, простые и сложные эфиры холестерина, гликолипиды разнообразной природы.

2. *Фосфолипиды* (глицерофосфолипиды). Молекулы этих соединений являются производными глицерина и содержат гидрофобные остатки R и R', а также гидрофильный компонент X:

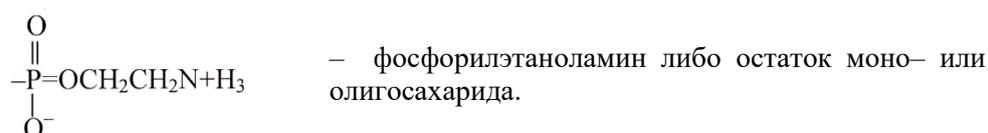
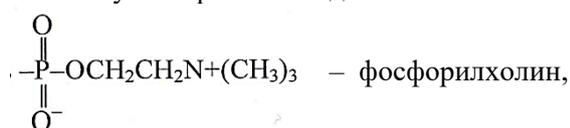


Гидрофильным компонентом фосфолипидов являются фосфорная или фосфоновая кислоты и связанные с ними спирты (холин, этаноламин), аминокислоты, многоатомные спирты.

3. *Сфинголипиды*. Отличаются содержанием в молекуле остатка аминоспирта, который называют сфингозиновым основанием. Общая формула сфинголипидов:



В молекулах сфинголипидов в качестве заместителя X может быть



Согласно классификации И.В. Савицкого (1973), липиды делят на четыре группы:

1. *Простые липиды*. Это эфиры жирных кислот с разнообразными спиртами. К ним относятся жиры – эфиры жирных кислот с глицерином (глицериды) и воски – эфиры жирных кислот с одноатомными алифатическими спиртами. К воскам относят истинные воски (эфиры цетилового или другого высшего спирта с неразветвленной цепью и пальмитиновой, стеариновой, олеиновой или другой высшей жирной кислотой), а также эфиры холестерина, витамина А, витамина D и высших жирных кислот.

2. *Сложные липиды*. Это эфиры жирных кислот со спиртами, которые содержат другие заместители по гидроксильной группе. К ним относятся:

а) фосфолипиды. Молекулы этих соединений, как правило, содержат жирные кислоты, глицерин, фосфорную кислоту и азотистые основания;

б) гликолипиды (цереброзиды). В состав их молекул не входит глицерин и фосфат, однако они содержат одновременно жирные кислоты и углеводный компонент;

в) сульфолпиды. Для них характерно наличие серы в молекуле;

г) липопротеиды – сложные соединения липидов с белками;

д) липополисахариды – сложные комплексы липидов с полисахаридами.

3. *Производные липидов*. Соединения этой группы можно получить в результате гидролиза липидов перечисленных выше групп. Производными липидов являются:

а) жирные кислоты (насыщенные и ненасыщенные);

б) моно- и диглицериды;

в) глицерин, стерины, некоторые стероиды (витамины группы D), спирты, содержащие β-иононовое кольцо (витамины группы А);

г) жирные альдегиды;

д) липидная часть липопротеидов.

4. *Различные липиды*. К этой группе следует отнести алифатические углеводороды, сквален и другие терпены, витамины Е и К, эфиры глицерина, гликозилглицерины и другие соединения.

Приводим еще одну классификацию липидов, предложенную А. Уайтом, Ф. Хендлером, Э. Смитом и др. (1981).

1. *Жирные кислоты.*

2. *Глицеринсодержащие липиды.* Это нейтральные жиры (моно-, ди- и триацилглицерины, простые эфиры холестерина, гликозилглицериды) и фосфоглицериды (фосфатиды, дифосфатидилглицериды и фосфоинозитиды).

3. *Липиды, не содержащие глицерин:* сфинголипиды (церамиды, сфингомиелины, гликоксфинголипиды), алифатические спирты и воски, терпены и стероиды.

4. *Липиды, связанные с веществами других классов:* липопротеиды, протеолипиды, фосфатидопептиды, липоаминокислоты и липополисахариды.

Липиды могут быть разделены на две группы: 1) *жиры* и 2) *жироподобные вещества*, так называемые *липоиды*.

Простые липиды включают вещества молекулы, которых состоят из остатков жирных кислот (или альдегидов) и спиртов. К ним относятся жиры (триглицериды и другие нейтральные глицериды), воски (эфиры жирных кислот и жирных спиртов) и диольные липиды (эфиры жирных кислот и этиленгликоля или других двухатомных спиртов).

Сложные липиды включают производные ортофосфорной кислоты (фосфолипиды) и липиды, содержащие остатки сахаров (гликолипиды). К липидам относят также некоторые вещества, не являющиеся производными жирных кислот, – стерины, убихиноны, терпены.

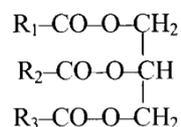
По строению и способности к гидролизу липиды разделяют на омыляемые и неомыляемые. *Омыляемые липиды* при гидролизе образуют несколько структурных компонентов, а при взаимодействии со щелочами – соли жирных кислот (мыло). К группе *неомыляемых липидов* относятся стероиды, терпеноиды – основной компонент эфирных масел (лимонного, мятного, гераниевого, скипидарного и др.), получаемых из растений.

Для липидов растений наиболее приемлема следующая классификация:

1. Жиры
2. Воска
3. Стероиды
4. Липофильные пигменты
5. Амфипатические липиды
 - 5.1. Фосфолипиды
 - 5.2. Гликолипиды
 - 5.3. Сульфолпиды
 - 5.4. Цереброзиды

1.5.2.1 Жиры

Жиры являются сложными эфирами трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот. Среди соединений этой группы различают жиры и масла: к *жирам* относятся те триацилглицеролы, которые при комнатной температуре остаются твердыми, а *маслам* – те, которые в этих условиях сохраняют жидкую консистенцию. Общая формула для масел и жиров:



где: R_1 , R_2 и R_3 – углеводородные цепочки одной и той же или разных жирных кислот.

В маслах, как правило, присутствует больше ненасыщенных жирных кислот, чем в жирах.

Жиры и масла встречаются во всех частях растений. Обычно вегетативные органы содержат жир в более низкой концентрации, чем плод и семя. Так, в вегетативных органах растений содержание жиров редко превышает 5 % сухой массы. В то же время некоторые плоды и семена могут содержать более 50 % жиров в расчете на сухую массу (табл. 21; Шеуджен А.Х., Онищенко Л.М., Дроздова В.В. и др., 2004).

Таблица 21 – Содержание масла в семенах масличных культур, % сухой массы

Культура	Содержание	Культура	Содержание
Подсолнечник	29–56	Кунжут	48–63
Сафлор	25–37	Перилла	26–49
Горчица сизая	35–47	Ляллеманция	29–37
Рапс озимый	45–49	Арахис	41–55
Рыжик	25–46	Соя	15–24
Клещевина	47–58	Лен масличный	30–49

Насыщенность жирами семян масличных культур делает их ценнейшим сырьем для производства масел, используемых в пищевых и промышленных целях. Следует отметить еще и другую полезность жиров. При их окислении высвобождается больше метаболической воды, чем при окислении других запасных веществ – углеводов, белков. Это имеет большое значение для выживания растений в условиях водного стресса.

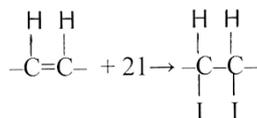
Растительные жиры не являются индивидуальными веществами, а представляют собой смеси триглицеридов; последние могут быть *одноокислотные* и *разноокислотные*. Одноокислотными глицеридами называют такие глицериды, в состав которых входит какая-либо одна кислота. Чаще всего таковыми являются олеиновая, рицинолеиновая или стериновая. Однако такие одноокислотные триглицериды в составе жиров встречаются исключительно редко, лишь в немногих растительных маслах. Подавляющее большинство растительных масел состоит из смесей разноокислотных глицеридов. Растительные масла не являются также чистыми триглицеридами, а всегда содержат некоторое количество примесей. Как правило, в масле содержится 95–98 % глицеридов, 1–2 % свободных жирных кислот, до 1–2 % фосфатидов, 0,3–0,5 % стеринов, а также карбаноиды и витамины. Состав жирных кислот, входящих в масло, относительно постоянен для каждого вида растений.

Основными показателями, характеризующими свойства жира, являются температура его плавления, кислотное число и число омыления. Температура плавления зависит от преобладания в жире тех или иных жирных кислот. Если в жирах преобладают насыщенные кислоты – пальмитиновая, стеариновая, миристиновая, с высокими температурами плавления, то жир будет твердым при комнатной температуре, а если преобладают ненасыщенные кислоты – линолевая, линоленовая, то жиры будут иметь жидкую консистенцию.

Кислотное число – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Кислотное число указывает на количество свободных жирных кислот, оставшихся неиспользованными при биосинтезе масла во время созревания семян,

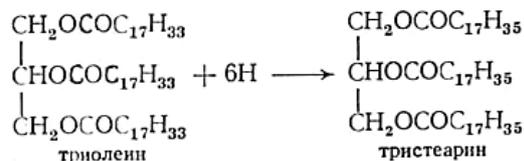
или на начавшуюся порчу масла, сопровождающуюся увеличением содержания свободных жирных кислот. Это весьма важный показатель свойств и состояния жира, так как оно может легко увеличиваться при хранении, как жира, так и богатых жиром пищевых продуктов. Для подсолнечного масла высшего сорта кислотное число (мг КОН) не должно быть более 1,3; первого – 2,2; второго – 5.

Иодное число – количество граммов иода, связываемое 100 г данного жира. Так как присоединение иода происходит по месту двойных связей, имеющихся в ненасыщенных жирных кислотах, иодное число дает представление о содержании в жире этих ненасыщенных кислот. Присоединение иода идет по схеме:



Иодные числа большинства животных жиров колеблются в пределах 30–70, а растительных – 120–160. По величине иодного числа растительные жиры делят на высыхающие – с иодным числом ≥ 130 (льняное, конопляное) и несысыхающие – с иодным числом < 85 (клевещинное, арахисовое). Чем выше иодное число, тем более жидок и легче окисляется жир, тем более он пригоден для приготовления лаков, красок и олифы.

Жидкие растительные масла превращают в твердые жиры путем гидрогенизации. Сущность процесса *гидрогенизации* заключается в том, что триацилглицерины ненасыщенных кислот, входящие в состав жидких жиров, реагируют с водородом в присутствии катализаторов и переходят в триацилглицерины насыщенных кислот. В результате реакции к каждой двойной связи присоединяются два атома водорода и жир из жидкого состояния переходит в твердое:



Гидрогенизованные растительные масла используют для изготовления маргарина.

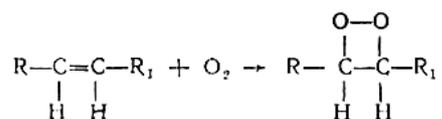
При действии кислот и щелочей на жиры происходит расщепление сложноэфирной связи – так называемое *омыление жира*, сопровождающееся образованием свободного глицерина и жирных кислот или же их солей, называемых маслами.

Число омыления – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации, как свободных, так и связанных с глицерином жирных кислот, получающихся при омылении 1 г масла. Число омыления характеризует среднюю величину молекулярной массы ацилглицеринов, которые входят в состав жира.

При длительном хранении жиры приобретают неприятный горьковатый вкус и специфический запах – портятся, прогоркают. Прогоркание жиров может вызываться чисто химическими реакциями, связанными с действием света, воздуха и воды. Это может происходить и ферментативным путем. Так, под воздействием фермента липазы может произойти разложение жира аналогично реакции омыления. Некоторые свободные жирные кислоты, которые

выделяются при таком разложении жиров, придают ему неприятный вкус и запах. Кислотное число жира при этом повышается.

Прогоркание жиров может произойти и от жизнедеятельности микроорганизмов. Однако наиболее распространенным типом прогоркания жиров является прогоркание, обусловленное окислением ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха. При этом кислород присоединяется по месту двойных связей, образуя перекиси.



В результате дальнейшего разложения образовавшихся перекисей жирных кислот получаются альдегиды, придающие жиру неприятный запах и вкус. Этот процесс ускоряется присутствием небольших количеств влаги, повышенной температурой и светом. При хранении жира без доступа воздуха, т. е. в вакууме, он не будет прогоркать. Для предотвращения окислительного прогоркания жиров к ним добавляют антиокислители. К таковым относятся витамин Е, т. е. токоферол.

1.5.2.2 Кутин, суберин и воска́

Внешняя поверхность стеблей, листьев, плодов и цветочных лепестков покрыта относительно непроницаемым для воды слоем, кутикулой. Кутикула состоит из воска и кутина и прикреплена к клеткам эпидермы слоем пектина (рис. 24; Norris R.F., Bukovac M.J., 1968).

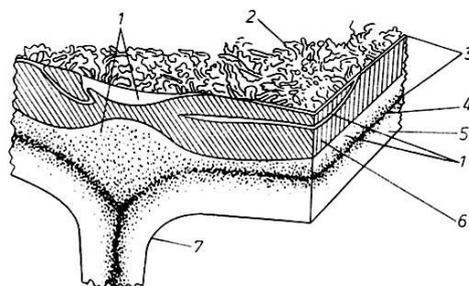


Рисунок 22 – Схема наружной клеточной стенки верхней эпидермы листа груши, демонстрирующая строение кутикулы и воска:

- 1 – матрикс из кутина; 2 – воск эпикуткулы; 3 – кутикула; 4 – пектиновые вещества;
5 – клеточная стенка из целлюлозы; 6 – двоякопреломляющий слой воска, погруженный в кутин; 7 – антиклинальная стенка

Воска́ представляют собой сложные эфиры высших моноатомных спиртов жирного (реже ароматического) ряда и высших жирных кислот. Это наиболее гидрофобные вещества из всех липидов. Помимо упомянутых эфиров, воска содержат некоторое количество свободных высших спиртов с четным числом атомов (от 22 до 32 атомов углерода), свободных высших жирных кислот с длинной цепью (от 24 до 36 атомов углерода), а также незначительное количество насыщенных углеводородов с нечетным числом углерод-

ных атомов (от 21 до 37 атомов углерода), душистых и красящих веществ. Общее количество этих примесей в восках может достигать 50 %.

Воска образуются в цитоплазме и накапливаются в виде отдельных пластинок в клеточной стенке эпидермальных клеток, откуда они выступают на поверхность в виде гранул, палочек, ячеек. Они покрывают тонким слоем листья, стебли, стволы и плоды растений. Восковой налет на плодах винограда, груш, слив и яблок предохраняет их от смачивания водой, высыхания и проникновения микроорганизмов, а также ряда вредных насекомых. В состав воска входят как обычные жирные кислоты, содержащиеся в жирах, – пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, так и жирные кислоты, характерные только для них, – карнаубовая $C_{24}H_{48}O_2$, монтановая $C_{29}H_{58}O_2$ и церотиновая $C_{27}H_{54}O_2$. Среди высокомолекулярных спиртов, входящих в состав воска, необходимо в первую очередь отметить следующие: цетиловый спирт $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$, мирициловый спирт $C_{31}H_{63}OH$, n-гексакозанол $CH_3(CH_2)_{24}CH_2OH$ n-октакозанол $CH_3(CH_2)_{26}CH_2OH$ и n-триаконтанол $CH_3(CH_2)_{28}CH_2OH$.

В семенах восков мало. Так, в оболочках семян подсолнечника содержится 0,2 %; в семенах льна 0,03 %, в семенах сои всего около 0,01 % массы оболочек. Однако листья некоторых растений выделяют так много воска, что его используют на выделку свечей.

Кутин и *суберин* – уникальные нерастворимые липидные полимеры, являющиеся важными структурными компонентами клеточных стенок многих растений. Их главная функция заключается в том, что они образуют основу, в которую погружены воска. Кутин вместе с погруженными в него восками образует кутикулу, которая покрывает наружные стенки эпидермальных клеток. Кутикула имеет сложную структуру и состоит из нескольких слоев. Наружный слой сформирован восками, отложенными на поверхности, и называется эпикутикулярным воском. Под ним расположена собственно кутикула, состоящая из кутикулярного слоя и воска. Ниже могут лежать один или более так называемых кутикулярных слоев, образованных целлюлозой, кутинном и воском. Наконец, между кутикулой и клеточной оболочкой может лежать еще слой пектина. Суберин – основной компонент клеточных стенок пробки, содержится и в поясах Каспари клеток эндодермы, и в клеточных стенках обкладок проводящих пучков и листьев злаков. Под электронным микроскопом содержащие суберин оболочки выглядят ламеллярными, т. е. слоистыми, состоящими из чередующихся светлых и темных полос. Считается, что светлые полосы состоят из восков, темные – из суберина.

1.5.2.3 Стероиды

Стероиды – производные циклопентанпергидрофенантрена, содержащие три нелинейно конденсированные насыщенные циклогексановые и одно циклопентановое кольцо. Они относятся к терпеноидам. Характерными особенностями почти всех природных стероидов является присутствие кислородсодержащего заместителя у C3, наличие метильных групп, связанных с C10 и C13 и отсутствие двойных связей в циклах.

К стероидам относятся высокомолекулярные спирты, стеролы (стерины), их сложные эфиры, называемые стеридами, сапогенины, ряд гормонов, яды и витамины группы D (эргостерол). В клетках все стероиды присутствуют в следовых количествах, за исключением стеринов (стеролов), содержание которых в отдельных случаях может превышать 2 %.

К стеролам относятся стероиды, имеющие от 8 до 10 углеродных атомов в боковой цепи у C17 и гидроксильную группу в положении C3. Стероиды, выделены из зародышей пшеницы и листьев кукурузы. Эти липиды играют важную роль в составе протоплазмы, образуя с белками сложные комплексы, участвующие в построении внутриклеточных мембран.

Стериды представляют собой сложные эфиры стеролов (стеринов) и высших жирных кислот, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой. Как правило, стериды в растениях встречаются в форме комплексов с белками. Они не растворяются в воде, но хорошо растворимы во всех жировых растворителях.

1.5.2.4 Липофильные пигменты

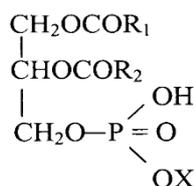
К этой группе липидов относятся растворимые в органических растворителях пигменты – хлорофиллы и каротиноиды. В настоящее время известно около 10 хлорофиллов. Они отличаются по химическому строению, окраске, распространению среди живых организмов. У всех высших зеленых растений содержатся хлорофиллы **a** и **b**. Хлорофилл **c** содержится в диатомовых водорослях, хлорофилл **d** – в красных водорослях. Кроме того, известны четыре бактериохлорофилла (**a**, **b**, **c** и **d**), содержащихся в клетках фотосинтезирующих бактерий. В клетках зеленых бактерий содержатся бактериохлорофиллы **c** и **d**; пурпурных бактерий – бактериохлорофиллы **a** и **b**. Хлорофиллы **a** и **b** различаются по цвету. Хлорофилл **a** имеет сине-зеленый оттенок, а хлорофилл **b** – желто-зеленый. Содержание хлорофилла **a** в фотосинтетическом аппарате растений примерно в три раза больше по сравнению с хлорофиллом **b**.

По химическому строению хлорофилл – это сложный эфир дикарбоновой органической кислоты, хлорофиллина и двух остатков спиртов – фитола и метилового. Хлорофиллин представляет собой азотосодержащее металлоорганическое соединение, относящееся к магнипорфиринам. Эмпирическая формула хлорофиллина следующая: $MgN_4OH_{30}C_{32}(COOH)_2$. В хлорофилле водород карбоксильных групп замещен остатками двух спиртов – метилового CH_3OH и фитола $C_{20}H_{39}OH$. Формула хлорофилла **a** – $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, хлорофилла **b** – $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, т. е. хлорофилл **b** имеет на два атома водорода меньше и на один атом кислорода больше (в структуре хлорофилла **b** одна метильная группировка заменена альдегидной).

Молекула хлорофилла полярна, ее фитольный «хвост» обладает гидрофобными, т. е. водоотталкивающими свойствами, но имеет сродство к жирам, в то время как «головка» его молекулы, ее порфириновое ядро, гидрофильно, т. е. имеет сродство к воде. Эта двойная природа важна для фиксирования молекулы хлорофилла в ламеллярной структуре хлоропласта. Молекулы хлорофилла расположены между слоями белков и липидов таким образом, что их «головки» обращены к белкам, липофильные «хвосты» закрепляются в липидном слое, где находятся также липофильные вспомогательные пигменты, каротиноиды. Все каротиноиды представляют собой производные изопрена ($CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$), состоящие из 40 углеродных атомов. Они относятся к так называемым полиеновым пигментам, которые отличаются системой конъюгированных, т. е. чередующихся связей. Ненасыщенность молекул каротиноидов обуславливает их окраску (красную, оранжевую, желтую) и высокую химическую активность. Каротиноиды делятся на каротины общего состава $C_{40}H_{56}$ и кислородсодержащие производные ксантофиллы $C_{40}H_{56}O_2$. Поглощая коротковолновые лучи, каротиноиды выполняют роль экрана, защищающего хлорофилл от витацидной радиации. Каротиноиды, как и хлорофиллы, – липофильные вещества, т. е. они хорошо растворимы в жирах.

1.5.2.5 Амфпатические липиды

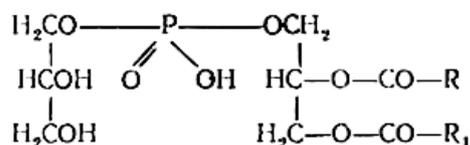
Фосфолипиды. Фосфолипиды (фосфатиды) относятся к классу сложных липидов. Отличаются от настоящих жиров тем, что в их состав входит фосфорная кислота и другие соединения, чаще всего содержащие азот. Общая формула фосфолипидов следующая:



где: R_1 и R_2 – остатки жирных кислот: линолевой, линоленовой, пальмитиновой, стеариновой и т.д.

X – остаток азотистого основания или аминокислоты серина.

Из азотистых оснований, входящих в состав фосфолипидов, наиболее распространен холин – сильное основание, легко растворимое в воде и спирте, но не растворимое в эфире. Холин под воздействием соответствующих ферментов может передавать содержащийся в нем метильные группы другим веществам, что определяет его важную роль в метаболизме. В зависимости от химической природы вещества X, входящего в состав фосфолипида, все фосфолипиды подразделяют на несколько групп. Холинфосфолипиды, или лецитины, содержат холин; коламинфосфолипиды, или кефалины – коламин; серинфосфолипиды – аминокислоту серин; инозитфосфолипиды – спирт инозит. В растениях найдены также, фосфолипиды, не содержащие азотистые основания, – фосфатидные кислоты. Они обнаружены в зародышах пшеницы, листьях капусты, а также в млечном соке каучуконосных деревьев. Фосфатидные кислоты находятся в растениях в виде кальциевых, магниевых и калиевых солей. Фосфатидные кислоты могут присоединять к себе еще один остаток глицерина, образуя фосфатидилглицерин:



Фосфатидилглицерин в значительных количествах содержится в хлоропластах, составляя до 50 % от общего количества липидов в листьях. Роль фосфолипидов в клетке очень велика, особенно – в построении клеточных мембран. Фосфорный конец молекулы фосфолипида является гидрофильным («любящий воду») и поэтому в отличие от гидрофобных жирных кислот растворим в воде. Добавленные к воде фосфолипиды стремятся образовать пленку на ее поверхности, причем их полярные головки погружаются в воду, а нерастворимые цепи жирных кислот, т. е. хвосты торчат над водой. В водной среде клеток фосфолипиды самоорганизуются в ряды, в которых нерастворимые жирные кислоты направлены друг к другу, а фосфатные концы – наружу. Такие конфигурации занимают важное место в структуре клеточных мембран.

Слоистые структуры, образованные в растворах фосфолипидами, играют важную роль в построении клеточных мембран. Фосфолипиды – при-

родные антиоксиданты, они предохраняют масла от окисления, легко окисляясь сами. Содержание фосфолипидов в растениях незначительное. Наибольшее его количество содержится в семенах сои – 1,5–2,0 %.

Гликолипиды. Гликолипиды в качестве спирта содержат или глицерол, или сфингозин, углеродный компонент, остатки жирных кислот. Они в отличие от фосфолипидов не содержат остатка фосфорной кислоты. В качестве углеводного компонента в гликолипидах могут выступать глюкоза, галактоза, глюкозамин, галактозамин и их ацетильные производные либо олигосахаридные цепи, состоящие из перечисленных моносахаридов. Высшие жирные кислоты, входящие в состав гликолипидов, весьма разнообразны. Наиболее важные представители класса гликолипидов: моногалактозилдиацилглицеролы, диогалактозилдиацилглицеролы и тригалактозилдиацилглицеролы. Первые два гликолипида были первоначально выделены из пшеницы, а третий – клубней картофеля. Основная масса клеточных гликолипидов находится в хлоропластах и лишь незначительные их количества присутствуют в митохондриях. Гликолипиды в хлоропластах локализованы в мембранах; отношение моногалактозилдиацилглицеролы : диогалактозилдиацилглицеролы в мембранах оболочки хлоропластов составляет примерно 0,9:1, тогда как в мембранах тилакоидной системы оно, как правило, 2:1.

Сульфолпиды. По строению сульфолпиды близки к гликолипидам. Единственный представитель этого класса, присутствующий в тканях растений, – это сульфолипид, часто называемый сульфолипидом. В молекуле этого соединения гликозильный остаток 6-сульфо-6-дезоксид-глюкоза соединена α -гликозидной связью с *sn*-3-положением 1,2-диацил-*sn*-глицерола. Следует отметить, что гликозильный остаток является сульфатным (связь C–S), а не сульфатным эфиром (связь C–O–S). В этом соединении преобладающая жирная кислота – α -линолевая C_{18:2}, но может быть также и пальмитиновая C_{16:0}. В растениях сульфолипид локализован в хлоропластах, преимущественно в мембранах тилакоидной системы. В меньших количествах он обнаружен в этилопластах и пропластидах. Очень небольшие количества этого липида (около 1 % от их общего количества) содержатся в клубнях картофеля и плодах яблок.

Цереброзиды. Цереброзиды состоят из остатков моносахарида-галактозы, присоединенного гликозидной связью к первому углеродному атому N-ацелированного производного сфинганина-церамида. Цереброзиды обнаружены в зерновках пшеницы, в листьях фасоли, клубнях картофеля, плодах яблони и грибах.

1.5.3 Методы определения липидов

Для экстракции и разделения липидов используются органические растворители, которые не только растворяют липиды, но и способны разрушать липопротеидные комплексы, чем достигается экстракция, как свободных липидов, так и липидов, входящих в состав этих комплексов. Степень извлечения липидов может достигать 96–98%. Чаще всего для экстракции липидов применяют петролейный эфир, диэтиловый эфир и хлороформ. Используются также смеси растворителей различной полярности, например хлороформ – метанол, этанол – диэтиловый эфир и др. Как правило, использование смесей растворителей приводит к более полной экстракции липидов из различных тканей.

Для разделения нейтральных липидов используют различные хроматографические методы. Чаще всего для разделения нейтральных липидов применяют кремниевую кислоту и силикагель. Пропитывая тонкий слой силикагеля

раствором нитрата серебра, можно повысить разрешающую способность адсорбента и получить разделение глицеридов по степени ненасыщенности.

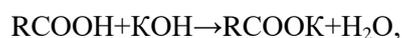
Фосфолипиды разделяют, используя их различную растворимость в органических растворителях. Выделение «лецитиновой» и «кефалиновой» фракций возможно с учетом именно этого свойства. Данные фракции не являются чистыми, а представляют собой смеси близких по физико-химическим свойствам фосфолипидов, обогащенных фосфатидилхолинами (первые) и фосфатидилэтаноламинами (вторые). Обычно фосфолипиды разделяют методом адсорбционной хроматографии на кремниевой кислоте или силикагеле (в тонком слое или колонках), используется также ДЭАЭ- и ТЭАЭ-целлюлоза. При хроматографии на колонке с кремниевой кислотой (при увеличении доли метанола в составе элюента) фосфолипиды разделяются в такой последовательности: фосфатиди-лэтаноламины, фосфатидилинозитиды, фосфатидилхолины, сфингомиелины. Полученные фракции в дальнейшем можно очистить методом ТСХ, однако, и после такой очистки каждое пятно на хроматограмме содержит фосфолипиды, которые различаются длиной цепи и степенью ненасыщенности остатков жирных кислот, а также типами связей гидрофобных компонентов с полиолом (диацильные, плазмалогенные или алкильные фосфолипиды).

Как и для нейтральных липидов, эффективным приемом разделения фосфолипидов по степени ненасыщенности остатков жирных кислот является хроматография в слоях адсорбента, пропитанного раствором нитрата серебра.

Методы определения содержания липидов основаны на их способности растворяться в различных органических растворителях. Свободные липиды экстрагируются из анализируемого материала неполярными растворителями (гексаном, диэтиловым эфиром), связанные – системами растворителей, содержащих, как правило, спирт (смесь хлороформа и метанола, взятых в объемном соотношении 2:1). Прочносвязанные липиды получают из обработанного щелочами и кислотами шрота, оставшегося после выделения связанных липидов.

Наиболее удобным для определения содержания сырого жира в семенах и вегетативных органах растений является метод, предложенный Сокслетом. Экстракцию жира производят этиловым (серным) эфиром. Извлеченный сырой жир освобождают от растворителя и взвешивают. Состав и качество жиров и масел характеризуют с помощью разнообразных аналитических «чисел», подразумевая под ними расход определенных реагентов на реакции с жиром. Наибольшее значение имеют числа: кислотное, омыление, иодное, перекисное.

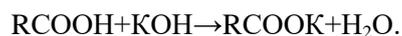
Кислотное число – показатель качества масла. Он может изменяться в процессе длительного хранения как семян масличных культур, так и масла, вследствие гидролиза жиров. Для определения кислотного числа масло нейтрализуют титрованным раствором KOH. В результате чего между гидроксидом калия и находящимися в масле свободными жирными кислотами идет следующая реакция:



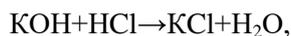
где: RCOOH – жирная кислота.

По количеству раствора KOH, затраченного на нейтрализацию кислот, судят о величине кислотного числа.

Для определения *числа омыления* жир кипятят с избытком титрованного раствора гидроксида калия, в результате чего он гидролизуется. Освободившиеся жирные кислоты реагируют с гидроксидом калия:

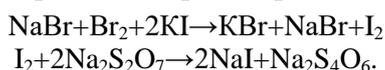


Избыток щелочи, которая не прореагировала с жирными кислотами, оттитровывают соляной кислотой:



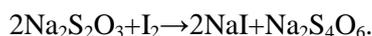
и по количеству щелочи, затраченной на связывание всех кислот жира, рассчитывают величину числа омыления.

Для установления вида жира, способности его к «высыханию», расчета потребного количества водорода на его гидрогенизацию определяют *иодное число*. Существует несколько методов определения этого показателя. Одним из наиболее распространенных является бромометрический метод. При этом применяется раствор брома в безводном метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. Бром образует непрочное комплексное соединение с бромистым натрием: $\text{NaBr} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$. Отщепляясь, бром реагирует с ненасыщенными глицеринами. Количество не прореагировавшего брома определяют иодометрически:



Зная исходное количество брома, вычисляют иодное число.

В присутствии кислорода воздуха кислоты, входящие в состав жиров, могут частично окисляться и образовывать перекиси. Это явление наблюдается при порче жиров, а также при их высыхании. Следовательно, *перекисное число* служит показателем окислительных изменений жиров. Как правило, перекисное число выражается в граммах иода, которое может прореагировать с перекисями, содержащимися в 100 г жира. Определение перекисного числа основано на том, что перекиси жирных кислот в жирной среде способны реагировать с иодистым калием, выделяя из него иод. Выделяющийся иод оттитровывают раствором гипосульфита:



По количеству гипосульфита, затраченному на связывание выделившегося иода, вычисляют перекисное число.

1.5.4 Содержание липидов в растениях в зависимости от их обеспеченности элементами питания

Липиды являются важной составной частью семян и плодов. Их содержание определяется особенностями метаболизма растительного организма, который формируется в процессе эволюции и закреплен генетически. Однако реализация потенциальных возможностей, заложенных в генотипе, зависит от условий выращивания растений, т. е. от действия факторов внешней среды, обеспечивающих рост и развитие организма в соответствии с его генетической программой. К факторам внешней среды относятся свет, температура, обеспеченность водой и питательными веществами. Последний легко регулируется внесением удобрений. С помощью удобрений можно изменить направленность процессов обмена веществ в сторону увеличения содержания в урожае веществ, определяющих его питательную ценность, в данном случае липидов.

1.5.4.1 Зерновые культуры

Липиды, которые синтезируются непосредственно в созревающих зерновках или поступают из вегетативных органов, являются важным качественным компонентом урожая зерновых культур. На первых этапах формирования зерновок образуются, как правило, структурные липиды, т. е. глико-

липиды, стеролы, фосфоглицериды, а позднее происходит накопление их запасных форм – жиров, свободных фосфатидных кислот, фитина, фосфатидилхолинов, фосфатидилэтанолламинов. Преобладающая часть запасных липидов зерновки накапливается в зародыше и алейроновом слое, а содержание их в эндосперме значительно меньше. Общее содержание структурных липидов в зерновках пшеницы, риса, ячменя составляет 0,5–0,9 %, запасных – 1,5–3,0 %, а в зерновках овса, кукурузы, проса и сорго суммарное содержание структурных и запасных липидов доходит до 4–6 %.

Важнейшими компонентами липидов зерновых культур являются линолевая и другие ненасыщенные жирные кислоты, относящиеся к незаменимым, которые не могут синтезироваться в организме человека и животных. Правильное применение удобрений способствует увеличению в урожае как структурных, так и запасных липидов. Наибольшее влияние на их количество оказывают азотные удобрения. Положительное влияние на содержание липидов в зерновках злаковых культур оказывают также фосфорные, калийные и микроудобрения. Однако применение удобрений без учета биологических особенностей растений, свойств почв, почвенно-климатических условий, свойств самих удобрений не дает должного эффекта, а иногда приводит к снижению содержания липидов в урожае. Увеличение количества запасных липидов способствует улучшению хлебопекарных качеств зерна. Фитин, содержащийся в зерне, кроме того, представляет собой важный источник органического фосфора.

1.5.4.2 Зернобобовые культуры

Липиды большинства зернобобовых культур представлены жирами и фосфоглицеридами, которые локализованы, как правило, в зародыше. В семядолях, в отличие от семян, синтезируются структурные липиды. Содержание липидов в семенах большинства зернобобовых культур составляет 2–3 %; у люпина, нута и сои их количество может быть значительно большим и достигать соответственно 6–7 %, 3–21 % и 18–27 %. У сои поступающие из вегетативных органов транспортные формы углеводов используются не на синтез крахмала, а на образование ацилглицеринов. Жиры семян бобовых, за исключением сои, относятся к группе невысыхающих или плохо высыхающих масел, так как в их состав входит значительное количество насыщенных жирных кислот с низкими иодными числами. Содержание липидов в семенах зернобобовых культур может быть в значительной степени повышено при правильном применении удобрений. В этом плане наиболее заметно положительное влияние фосфорных, калийных и микроудобрений. Азотные удобрения, как правило, повышают содержание белка, но снижают количество липидов в семенах.

1.5.4.3 Масличные культуры

Масличные культуры возделывают с целью получения растительных жиров, т. е. масел, которые синтезируются и накапливаются как запасные вещества в семенах. Содержание жиров в семенах льна, конопли, горчицы, подсолнечника составляет 30–50%, мака, клещевины – 50–60%, хлопчатника – 17–25 %. Жиры откладываются в ядрах семян, образуя упорядоченные внутриклеточные структуры – сферосомы. Кроме жиров в сферосомах содержатся фосфоглицериды, фитин и гидролитические ферменты, функциональная активность которых проявляется во время прорастания семян. Образование структурных компонентов жира, т. е. глицерина, насыщенных и не-

насыщенных (с одной двойной связью) жирных кислот – происходит в цитоплазме, а ненасыщенных жирных кислот с двумя и тремя двойными связями и ацилглицеринов – в эндоплазматическом ретикулуме. Жиры синтезируются из углеводов, поступающих в семена из вегетативных органов растения.

Применение удобрений является одним из действенных рычагов повышения содержания масла в семенах масличных культур. При их внесении увеличивается не только содержание жира в семенах, но улучшается и качественный его состав. При сбалансированном питании растений снижается содержание в жире насыщенных жирных кислот и кислот с одной двойной связью и одновременно возрастает содержание в нем полиненасыщенных жирных кислот – линолевой и линоленовой. Наибольшее влияние на количество и качество жира оказывают фосфорные и калийные удобрения. При их внесении в оптимальных нормах, обеспечивающих потребности растений в фосфоре и калии в репродуктивный период развития, масличность семян возрастает на 2–3 %. Одновременно, в масле возрастает количество полиненасыщенных жирных кислот, в результате улучшается питательная и техническая ценность масла. Азотные удобрения на содержание жира в семенах положительно сказываются при их внесении в вегетативный период роста и развития растений. При недостатке азота в этот период ослабляется рост растений, уменьшается площадь ассимиляционной поверхности листьев, снижается урожай семян и содержание в них жира.

1.5.4.4 Корнеплоды

В сахарной, кормовой и столовой свекле жиров содержится всего лишь около 0,1 %, а в моркови – 0,2–0,3 % сырой массы. Больше жиров накапливается в периферических частях корнеплодов. Жиры, выделенные из корнеплодов, характеризуются большим количеством насыщенных жирных кислот и имеют сравнительно низкие иодные числа.

Корнеплоды относятся к группе культур, требующих большого количества питательных веществ, поэтому внесение удобрений, особенно на бедных почвах, сильно влияет не только на урожай, но и на содержание углеводов, витаминов, азотистых веществ и жиров. Однако избыточные нормы минеральных удобрений, особенно азотных, могут привести к увеличению содержания в корнеплодах азотистых веществ, жиров и потере сахара при их переработке.

1.5.4.5 Кормовые травы

Липидный комплекс кормовых трав представлен структурными и запасными формами, первые из которых связаны с клеточными структурами, а вторые локализованы в сферосомах, образуя резервный и запасной фонды липидов в клетках.

Большая часть липидов находится в листьях и соцветиях, меньшая – в корнях и стеблях растений. Преобладающая часть липидов кормовых трав (75–80 % общего количества жирных кислот) представлена полиненасыщенными жирными кислотами – линолевой и линоленовой. Поэтому липиды кормовых трав обладают высокой питательной ценностью и представляют собой важный источник незаменимых жирных кислот для сельскохозяйственных животных. Правильное применение удобрений под кормовые травы не только повышает содержание в биомассе растений белкового азота, углеводов, витаминов, но и липидов.

1.5.4.6 Клубнеплоды

Липидов в картофеле содержится 0,1–0,15 % сырой массы. В составе липидов клубней картофеля обнаружены пальмитиновая, олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Две последние кислоты имеют важное значение для животных, так как не синтезируются в их организмах и должны доставляться с кормом. Липиды в клубнях картофеля распределены неравномерно: больше их в перидерме и меньше в сердцевине. Картофель предъявляет повышенные требования к режиму питания. Для получения высоких урожаев с заданным химическим составом клубней требуется обеспечение растений всеми элементами с учетом их биологических особенностей. Это способствует повышению не только крахмала в клубнях, но и увеличению количества других важнейших компонентов, определяющих хозяйственную ценность картофеля, в т. ч. и липидов.

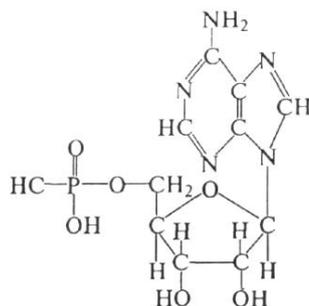
1.6 Нуклеиновые кислоты

Основные функции нуклеиновых кислот в организме — это участие в синтезе белка и в молекулярной организации живой субстанции, т. е. протоплазмы. Эти функции общебиологические и проявляются повсеместно. Через них нуклеиновые кислоты связаны со всеми важнейшими жизненными процессами в организме, как, например, деление клеток, новообразование органов в онтогенезе, воспроизведение свойств организма в потомстве.

В.Г. Конарев, 1964

Нуклеиновые кислоты – это высокомолекулярные полимеры нуклеотидов. Каждый *нуклеотид* состоит из пуринового или пиримидинового азотистого гетероциклического основания, сахара пентозы (рибозы $C_5H_{10}O_5$ или дезоксирибозы $C_5H_{10}O_4$) и остатка фосфорной кислоты. Таким образом, нуклеотид представляет собой фосфорный эфир *нуклеозида*, который является гликозидом пуринового или пиримидинового основания.

Значение нуклеотидов состоит не только в том, что из них построены молекулы нуклеиновых кислот, но и в том, что они входят в состав ряда важнейших ферментов, а некоторые являются веществами, в которых аккумулируется энергия, необходимая для процессов жизнедеятельности. Присоединение одной молекулы фосфорной кислоты к молекуле аденозина (аденин связанный с рибофуранозой) у пятого углеродного атома рибозы приводит к образованию нуклеотида, называемого аденозин-5-монофосфатом или адениловой кислотой:



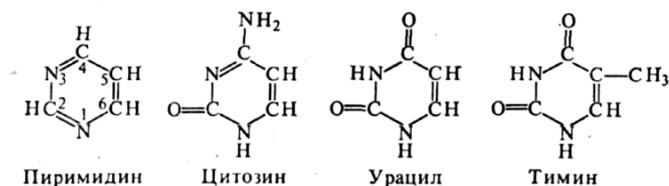
Аналогично аденозину и адениловой кислоте построены другие нуклеозиды и нуклеотиды, образующиеся при гидролизе нуклеиновых кислот. Адениловая кислота может присоединять к своему фосфатному остатку еще один или два остатка фосфорной кислоты с образованием при этом аденозиндифосфата (АДФ) или аденозинтрифосфата (АТФ). Такие соединения чрезвычайно важны в обмене веществ. В них аккумулируется энергия, освобождающаяся при различных реакциях, происходящих в процессе дыхания, брожения и фотосинтеза.

Пуриновые основания являются производными пурина. Среди них особенное значение имеют *аденин* (6-аминопурин) и *гуанин* (2-амино-6-оксипурин).



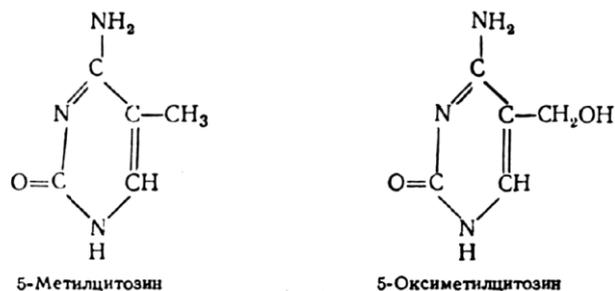
В биосинтезе пуриновых нуклеотидов исходным веществом является рибозо-5-фосфат. К этому соединению постепенно пристраиваются группы атомов, необходимые для построения гетероциклического скелета пуринового основания. Промежуточным пунктом в синтезе пуриновых оснований служит инозитовая кислота.

Пиримидиновые основания, содержащиеся в нуклеиновых кислотах, – *цитозин*, *урацил* и *тимин* – производные пиримидина:



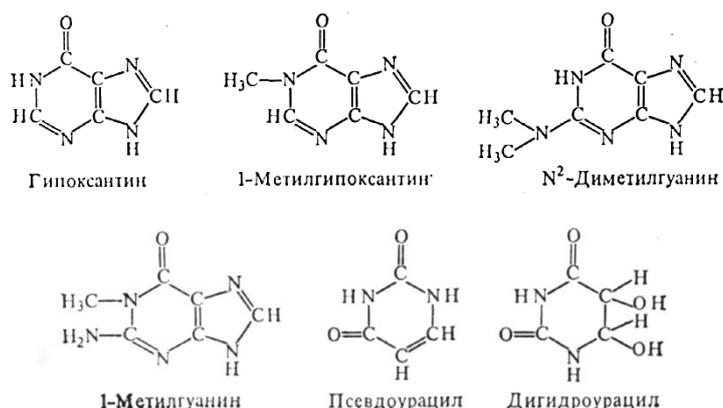
Биосинтез пиримидиновых нуклеотидов начинается с элементарных соединений – аммиака и диоксида углерода. Присоединение же рибозофосфата происходит на заключительном этапе синтеза. Промежуточный продукт – оротовая кислота. При их синтезе из свободных оснований сначала формируются молекулы нуклеозидов, фосфорилированием которых получают нуклеотиды.

В составе нуклеиновых кислот обнаружены также *5-метилцитозин* и *5-оксиметилцитозин*:



В некоторых сравнительно низкомолекулярных нуклеиновых кислотах (транспортных) в небольшом количестве содержатся так называемые ми-

норные основания – гипоксантин, 1-метилгипоксантин, N²-диметилгуанин, 1-метилгуанин, псевдоурацил, дигидроурацил:



Соседние нуклеотиды связаны друг с другом посредством фосфодиэфирной связи между пентозой одного и фосфатной группой другого нуклеотида. Азотистые основания не участвуют в образовании никаких других ковалентных связей, кроме тех, которые связывают их с остатками моносахаридов сахарофосфатной цепи.

Названия нуклеотидов происходят от названия соответствующих азотистых оснований; и те и другие обозначаются заглавными буквами: аденин–аденилат (А), гуанин–гуанилат (Г), цитозин–цитадилат (Ц), тамин–тамидилат (Т), урацил–уридилат (У).

Нуклеиновые кислоты обладают сильно выраженными кислотными свойствами и при физиологических значениях рН (6,5–7,5) несут высокий отрицательный заряд. В связи с этим в клетках организмов они легко взаимодействуют с различными катионами и прежде всего с основными белками, образуя нуклеопротеиды.

В организмах содержится два основных типа нуклеиновых кислот: *рибонуклеиновая кислота* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновая кислота* (ДНК). Как следует из названия этих кислот, в качестве углеводного компонента в состав рибонуклеиновых кислот входит рибоза, а в состав дезоксирибонуклеиновой кислоты – дезоксирибоза. «Дезокси» означает «минус один кислород», и только в этом заключается различие между двумя пентозами.

Само название нуклеиновые кислоты (от лат. *nucleus* – ядро) показывает, что открыты они были как составная часть клеточного ядра, в котором действительно присутствуют оба класса нуклеиновых кислот – ДНК и РНК. Основным местом локализации ДНК являются структуры клеточного ядра – хромосомы, в которых ДНК находится в виде комплексов с белками – дезоксирибонуклеотидов. ДНК (≈ 1% от общего количества) также обнаружена в митохондриях всех типов эукариотических клеток и в хлоропластах растительных клеток. В структуре ядерной ДНК заложена информация о видовых специфических признаках, которые определяют характер данной клетки и всего организма и передаются по наследству. В цитоплазме клеток имеются значительные количества РНК, участвующие в реализации генетической информации.

В растительной клетке, как и в животной, ДНК сосредоточена в ядре, а преобладающая часть РНК – в цитоплазме. В структурах цитоплазмы – рибосомах, митохондриях и мембранах – находится высокополимерная или структур-

ная РНК, в гомогенной части – низкополимерная, растворимая РНК. В ядре РНК содержится в ядрышке. Значительная ее часть находится также в хроматине.

В клетке существует несколько видов РНК, которые различаются по величине молекул, структуре, расположению в клетке и функциям:

1. *Информационная (матричная) РНК (иРНК)*. Этот вид наиболее разнороден по размерам и структуре. иРНК представляет собой незамкнутую полинуклеотидную цепь. Она синтезируется в ядре при участии фермента РНК-полимеразы, комплементарна участку ДНК, на котором происходит ее синтез. Несмотря на относительно низкое содержание (3–5% РНК клетки), она выполняет важнейшую функцию в клетке: служит в качестве матрицы для синтеза белков, передавая информацию об их структуре с молекул ДНК. Каждый белок клетки кодируется специфической иРНК, поэтому число их типов в клетке соответствует числу видов белков.

2. *Рибосомная РНК (рРНК)*. Это одноцепочечные нуклеиновые кислоты, образующие в комплексе с белками рибосомы – органеллы, на которых происходит синтез белка. Рибосомные РНК синтезируются в ядре. Информация об их структуре закодирована в участках ДНК, которые расположены в области вторичной перетяжки хромосом. Рибосомные РНК составляют 80% всей РНК клетки, поскольку в клетке имеется огромное количество рибосом. Рибосомные РНК обладают сложной вторичной и третичной структурой, образуя петли на комплементарных участках, что приводит к самоорганизации этих молекул в сложное по форме тело. В состав рибосом входит три типа рРНК у прокариот и четыре типа рРНК у эукариот.

3. *Транспортная (трансферная) РНК (тРНК)*. Молекула тРНК состоит в среднем из 80 нуклеотидов. Содержание тРНК в клетке – около 15% всей РНК. Функция тРНК – перенос аминокислот к месту синтеза белка.

ДНК через РНК «диктует» белкам их структуру, а, значит, и руководит всей деятельностью клетки. В таблице 22 приведены некоторые данные о нуклеотидном составе ДНК, выделенной из разных растений (Белозерский А.Н., 1976).

Таблица 22 – Нуклеотидный состав ДНК растений, % к сумме оснований

Источник ДНК	Гуанилат	Цитидилат	5-метилцитидилат	Аденилат	Тимидилат	А+Т/Г+Ц
Зерно пшеницы	22,7	16,8	6,0	27,3	27,1	1,19
Семена лука	18,4	18,2	–	31,8	31,3	1,71
Корни гороха	21,0	14,0	5,0	32,0	28,0	1,50
Листья моркови	23,2	17,3	6,0	26,7	26,8	1,15
Семена фасоли	20,6	14,9	5,2	29,7	29,6	1,45
Зародыш зерновки кукурузы	22,8	17,0	6,2	26,8	27,2	1,16
Семена сосны	20,8	14,6	4,9	29,2	30,5	1,48

У растений преобладают ДНК, относящиеся к типу АТ, то есть с преобладанием А+Т над Г+Ц. Нуклеотидный состав ДНК из разных органов того же растения одинаков, так как все клетки тела несут одинаковую генетическую информацию, закодированную в ДНК. Данные А.Н. Белозерского (1976) о составе нуклеотидов РНК, выделенной из растений, приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Нуклеотидный состав РНК растений, % к общему количеству нуклеотидов

Источник РНК	Гуанилат	Аденилат	Цитидилат	Уридилат
Семена сосны	31,3	25,1	24,3	19,3
Семена фасоли	31,4	24,9	24,1	19,6
Семена лука	29,8	24,9	24,7	20,6
Корни гороха	28,0	25,0	23,0	24,0
Листья табака	26,1	23,5	24,7	25,0
Листья кукурузы	27,9	22,8	26,0	24,4

Нуклеиновые кислоты, подобно белкам, имеют первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры. *Первичная структура* нуклеиновых кислот – это последовательность расположения нуклеозидфосфатов в линейной цепи. *Вторичная структура* – это расположение полинуклеотидных цепей ДНК или РНК в пространстве. Вторичная структура нуклеиновых кислот создается за счет взаимодействия соседних мономерных звеньев полинуклеотидной цепи, а в случае двуспиральных молекул или участков молекул также взаимодействием нуклеотидных остатков, находящихся напротив друг друга в двойной спирали.

Американский биохимик Эрвин Чаргафф сформулировал правила (*правила Чаргаффа*), которым подчиняется строение нуклеиновых кислот.

1) в молекуле ДНК молярная сумма А и Г (*пуриновых оснований*) равна молярной сумме Ц и Т (*пиримидиновых оснований*): $A+G = C+T$;

2) в молекулах ДНК число остатков А всегда равно числу остатков Т, в таком же соотношении находятся Г и Ц: $A=T, G=C$.

3) отношение молярных сумм $(G+C)/(A+T)$ в молекуле ДНК, а также $(G+C)/(A+U)$ в молекуле РНК специфично для разных организмов и поэтому может служить их важной молекулярно-биологической характеристикой. Такое соотношение получило название *коэффициента специфичности нуклеиновых кислот*. Этот показатель ученые-генетики используют для установления степени сходства и различий между организмами.

Как оказалось, у одних организмов в ДНК преобладают (А+Т) нуклеотиды. Такая ДНК характерна для человека, высших животных и растений, для большинства грибов. Поэтому ДНК таких организмов называют *ДНК АТ-типа*.

В ДНК многих микроорганизмов (одноклеточных животных, дрожжевых грибов, большинства бактерий и вирусов) преобладают (Г+Ц) нуклеотиды, то есть им свойственна *ДНК ГЦ-типа*.

ДНК многих объектов представляет собой не простую вытянутую спираль, а обладает специфической *третичной структурой*. Двухцепочная спираль ДНК на отдельных участках может подвергаться дальнейшей укладке в суперспираль, молекула может также приобретать кольцевую форму (например, в хлоропластах листьев) или свертываться в клубок.

Третичная структура тРНК представляет собой глобулу, вытянутую в форме буквы «Г». В ее основе вторичная структура «клеверный лист» свернута так, что возникают связи между азотистыми основаниями, а также между атомами азота, амино- и оксигруппами оснований, с одной стороны, и фосфатными группами, гидроксильными группами пептоз, с другой. Наконец, возникают гидрофобные взаимодействия между стопками оснований, составляющие две части буквы «Г».

Таким образом, третичная структура нуклеиновых кислот организуется за счет взаимодействия нуклеиновых остатков, принадлежащих различным элементам их вторичной структуры.

Четвертичная структура известна лишь для РНК. Она представляет собой блок из двух одинаковых субъединиц, связь между которыми поддерживается комплементарными взаимодействиями их азотистых оснований.

Нуклеиновые кислоты высших растений несколько отличаются от нуклеиновых кислот животных и микроорганизмов по составу нуклеотидов. В частности, для ДНК высших растений характерен сравнительно высокий процент 5-метилцитозина. Рибосомальная РНК растений относится к ГЦ-типу. Величина отношения $(Г+Ц) : (А+У)$ по видам растений изменяется в пределах 1,03–1,36. В РНК животных это отношение изменяется от 0,7 до 1,6. РНК растений несколько отличается от РНК животных составом дополнительных нуклеотидов воднорастворимой РНК. Содержание нуклеиновых кислот в растениях не превышает 10% от количества белка. Однако нуклеиновым кислотам принадлежит решающая роль во внутриклеточном обмене. Убедительным доказательством этого являются повсеместность распространения нуклеиновых кислот в органическом мире, сосредоточение их в наиболее ответственных структурах клетки и в местах интенсивного роста и новообразования.

В оценке места и роли нуклеиновых кислот в жизненных явлениях особенно большое значение имеет наличие постоянного взаимодействия нуклеиновых кислот с наиболее активной частью белков – с конституционными белками цитоплазмы и ядра животной и растительной клетки. Белок – основа жизни, и отношение к нему, характер взаимодействия с ним является лучшим доказательством значимости того или иного компонента клеточной структуры в жизненных процессах. Между нуклеиновыми кислотами и белками в организме известны следующие генетические и функциональные связи:

- а) продукты белкового обмена – аминокислоты и их производные – являются исходным материалом в синтезе азотистых оснований нуклеиновых кислот;
- б) нуклеиновые кислоты участвуют в синтезе молекулы белка;
- в) нуклеиновые кислоты оказывают многостороннее влияние на структуру и физико-химические свойства белковой молекулы;
- г) нуклеиновые кислоты и белки, взаимодействуя между собой, образуют нуклеопротеиды, которые составляют основу организации живой субстанции.

Взаимоотношения между белком и нуклеиновыми кислотами в организме чрезвычайно сложны и многообразны. В процессе взаимодействия между белком и нуклеиновой кислотой создается качественно новое состояние вещества, одним из замечательных свойств которого является способность к саморепродукции, что, как известно, лежит в основе таких жизненных явлений как рост, размножение, воспроизведение свойств организма.

Содержание нуклеиновых кислот и нуклеиновый обмен в растениях в значительной степени определяются их обеспеченностью элементами питания. Азот, фосфор, сера непосредственно входят в состав нуклеотидов. Магний, калий, кальций, железо и микроэлементы, являясь кофакторами ферментов, принимают участие в ферментативных реакциях, связанных с синтезом и распадом нуклеиновых кислот, пиримидиновых и пуриновых оснований. Например, магний участвует в активировании ферментов, в частности, в ферментных реакциях, где вовлекаются пирофосфатные группировки; оказывает активизирующее воздействие на некоторые специфические фосфатазы нуклеотидов (нуклеотидазы). Известно также, что синтез ДНК из нуклеозид-трифосфатов идет в присутствии

специфического фермента ДНК-полимеразы и требует присутствия магния. Обнаружено, что для включения рибонуклеотидов в РНК и для действия ДНК-затравки также необходим магний. Магнием активируется и синтез РНК-полимеразы и полинуклеотидфосфорилазы. С улучшением условий питания железом усиливается трата РНК при синтезе белка и вследствие этого происходит уменьшение содержания РНК в клетке. Марганец активирует фосфодиэстеразы, нуклеотидазы, нуклеозидкиназы и другие ферменты, участвующие в обмене нуклеиновых кислот. Ионы бария, кальция и цинка повышают активность рибонуклеазы; медь и кобальт – дезоксирибонуклеазы; молибден – ксантиноксидазы.

Значение микроэлементов в нуклеиновом обмене не ограничивается, однако, их участием в ферментативных реакциях. Они играют, кроме того, важную роль в нуклеиновом обмене благодаря их способности образовывать комплексные соединения с нуклеиновыми кислотами и их предшественниками. Тем самым микроэлементы принимают участие в сохранении конфигурации молекулы РНК и в связывании пуриновых и пиримидиновых оснований при помощи ковалентных связей.

Известно, что бор, в отличие от всех необходимых микроэлементов, не является кофактором или активатором каких-либо ферментов, в том числе и ферментов нуклеинового обмена. Однако, благодаря особому строению электронных оболочек атома, бор может вступать в соединения с атомами почти всех химических элементов, вследствие чего он участвует в образовании и поддержании структуры межмолекулярных и надмолекулярных комплексов биополимеров, прежде всего белков, полисахаридов, липидов и нуклеиновых кислот.

Таким образом, оптимизация минерального питания растений путем внесения удобрений – один из действенных факторов регулирования нуклеинового обмена и биосинтеза нуклеиновых кислот. Соответствующий подбор норм и видов удобрений с учетом химического состава почвы и биологических особенностей культуры приводит к значительному улучшению нуклеинового обмена и более полной реализации потенциальной продуктивности растений.

1.7 Витамины

С участием витаминов В₁, В₂, РР происходит расщепление углеводов и освобождение заключенной в них энергии; витамины регулируют синтез аминокислот и обмен белка (витамины В₆, В₁₂), расщепление и образование жирных кислот и жиров (В₃), синтез пуриновых и пиримидиновых оснований и обмен нуклеиновых кислот (В₉, В₁₂), образование физиологически важных соединений – ацетилхолина, глутатиона, стероидных гормонов. Жирорастворимые витамины участвуют в образовании структур организма (витамин D), развитии покровных тканей (витамин А), эмбрионов (витамины А, Е). Являясь необходимыми участниками обменных реакций, витамины оказывают воздействие на рост и развитие организма.

В. Букин, 1969

Витамины (от латинского *vita* – «жизнь» и химического обозначения одного из соединений азота – «амин») – низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, выполняющие важнейшие био-

химические и физиологические функции в живых организмах. В настоящее время известно в общей сложности около 30 витаминов, 20 из которых поступают в организм человека вместе с растительной или животной пищей.

При отсутствии или недостаточном их количестве в пище у человека и животных ослабляются биохимические процессы, нарушается обмен веществ, что приводит к тяжелым заболеваниям, а иногда и гибели организмов. Заболевания, связанные с длительным недостатком в организме витаминов называется *гипоавитаминозом*, а отсутствием или резко выраженным глубоким дефицитом – *авитаминозом*. При сильном избытке витаминов в пище также могут наблюдаться нарушения в процессах обмена веществ, в результате которых возникают заболевания – *гипервитаминозы*. Это особенно характерно для жирорастворимых витаминов.

Основная причина нехватки витаминов в организме человека – недостаточное их поступление с пищей (первичные, экзогенные авитаминозы), однако в отдельных случаях наблюдается эндогенные или вторичные авитаминозы, связанные с нарушением процессов усвоения витаминов в организме. Наиболее важными причинами гипо- и авитаминоза являются следующие:

- недостаточное поступление витаминов с пищей, связанное с их низким содержанием в рационе, снижением общего количества потребляемой пищи, потерями витаминов в ходе технологического процесса;
- угнетение кишечной микрофлоры, продуцирующей некоторые витамины;
- нарушение ассимиляции витаминов;
- повышенная потребность в витаминах, связанная с особенностями физиологического состояния организма или интенсивной физической нагрузкой, особыми климатическими условиями;
- врожденные генетически обусловленные нарушения обмена и функций витаминов.

Для нормального течения биохимических процессов растительные организмы в основном нуждаются в тех же витаминах, что и животные, но в отличие от животных они сами могут синтезировать практически все необходимые им витамины. Действие витаминов основано на том, что, поступая в организм, они превращаются в свои активные формы, которые, как правило, являются коферментами или простетическими группами, входящими в состав важнейших ферментов и ферментных систем. Из 800 известных к настоящему времени ферментов около 200 имеют в своем составе витамины или действуют при их посредстве. Поэтому при отсутствии или недостатке витаминов нарушается нормальное развитие организма и жизненно важные процессы либо приостанавливаются, либо не протекают совсем. Витамины в составе ферментов регулируют обмен веществ живых организмов.

В зависимости от растворимости витамины делятся на *жирорастворимые* и *водорастворимые*. В основу названий витаминов положена их химическая структура, однако для некоторых сохраняют и буквенные обозначения.

Жирорастворимые витамины:

- Ретинол (группа А)
- Кальциферол (группа D)
- Токоферол (группа E)
- Филлохинон (группа K)
- Комплекс ненасыщенных жирных кислот (группа F)

Водорастворимые витамины:

- Тиамин (B₁)

Рибофлавин (В₂)
Пиридоксин (В₆)
Цианокобаламин (В₁₂)
Пангамовая кислота (В₁₅)
Никотиновая кислота (РР)
Аскорбиновая кислота (С)
Цитрин (Р)
Пантотеновая кислота (пантотен, В₃)
Инозит
Биотин (Н)
Парааминобензойная кислота
Фолиевая кислота (В₉)
S-метилметионин (U)

Все витамины обладают значительной термостабильностью, за исключением аскорбиновой кислоты, которая при нагревании в присутствии кислорода разрушается. По своей химической природе витамины принадлежат к самым разным классам органических соединений. Так витамин А относится к каротиноидам, D – стероидам, С – углеводам, К – ароматическим веществам, витамины группы В (В₁, В₂, В₆, В₁₂) – гетероциклам, к ним же относятся витамин Е, биотин, никотиновая и фолиевая кислоты. К алифатическим соединениям причисляют пантотеновую кислоту. Так как каждый из витаминов играет отличную от других роль в живом организме, мы ниже приводим краткую характеристику каждого из них.

Витамин А. Встречается в качестве четырех индивидуальных предстатей: ретинол, ретинилацетат, ретиналь, ретиноевая кислота. Он имеет два витамина А₁ и А₂ (у А₂ — дополнительная двойная связь в β-ионовом кольце). Витамин А₁, как и А₂, являются 20-углеродными полипрениловыми спиртами. В растениях витамин А, как таковой, не встречается. Однако этот витамин образуется из каротиноидов, широко распространенных в растениях. Известны три типа каротиноидов: α-, β- и γ-каротины, различающиеся по химическому строению и биологической активности. Наибольшей биологической активностью обладает β-каротин, содержащий в своем составе два β-ионовых¹⁴ кольца, и при гидролитическом распаде под действием фермента каротин-диоксигеназы образующий две молекулы ретинола. Благодаря наличию в молекуле двойных связей витамин А участвует в окислительно-восстановительных реакциях, образуя при этом перекиси, которые, в свою очередь, повышают скорость окисления других соединений.

В растениях каротиноиды являются обязательным компонентом пигментного светопоглощающего комплекса. Они участвуют в процессах первичного поглощения и межпигментном переносе электромагнитной энергии, тем самым регулируя энергонасыщение хлорофилла. Кроме того, каротиноиды в растениях выполняют функции светофильтров, защищая молекулы хлорофиллов от необратимого фотоокисления и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза.

При недостатке витамина А в пище у человека и животных развивается А-авитаминоз, наиболее характерными признаками которого являются расстройство ночного зрения, — так называемая «*куриная слепота*»; появляется сухость глазных яблок, мелкая сыпь на коже, потеря блеска волос и их выпадение. Гиповитаминоз А опасен для людей некоторых профессий, связанных с работой в ночное время, таких как водители такси, трамваев, троллейбусов,

¹⁴ Ионы — ненасыщенные кетоны циклогексенового ряда.

автобусов, машинисты электровозов. В свою очередь, избыточное насыщение организма ретинолом приводит к понижению аппетита, повышению возбудимости и увеличению печени. Появляется слабость, снижается работоспособность, падает сопротивляемость простуде и инфекционным заболеваниям.

Содержание витамина А в продуктах питания выражается в так называемых интернациональных единицах (ИЕ). Одна такая единица витамина А представляет собой 0,6 микрограмма (один микрограмм (мкг) равен 0,001 мг) чистого β-каротина (провитамина А). 1 г чистого каротина содержит 1 670 000, а 1 г чистого витамина А₁ – 3 300 000 ИЕ. Ниже приведено содержание витамина А (каротина) в продуктах питания (табл. 24; Кретович В.Л., 1986).

Таблица 24 – Содержание витамина А в продуктах питания, мкг/г

Продукт	Содержание
Растительные масла	0
Картофель	0
Пшеница, пшеничная мука, хлеб	0–0,2
Мясо и птица	0,04
Рыба	следы
Молоко летнее	1
Масло сливочное	12
Абрикосы	20
Томаты	20
Салат и шпинат	25–50
Морковь красная	90
Листья люцерны	100
Жир из печени трески	300
Жир из печени акулы	750
Жир из печени морского окуня	900
Жир из печени кашалота	60000

Наиболее важными источниками витамина А в пище человека являются салат, шпинат, зеленый лук, морковь, томаты, а также сливочное масло и яичный желток. Необходимо отметить, что зимой молоко, сливочное масло и яйца во много раз беднее витамином А, чем те же продукты летом. Это объясняется высоким содержанием каротина в зеленых кормах. Отсутствует витамин в свином сале, растительных маслах и говяжьем жире. Очень важную роль в обеспечении потребностей человека в витамине А играет провитамин А – каротин (от лат. *carota* – морковь). Действительно, в моркови каротин содержится много, как и в других овощах и фруктах красного и оранжевого цвета – томатах, красном сладком перце, абрикосах и кураге, ягодах облепихи. Есть каротин и в зеленом салате, капусте, зеленом горошке, зелени петрушки, зеленом луке. Желтый пигмент – каротин, содержащийся во многих овощах и фруктах и обладающий высокой витаминной активностью, в организме человека превращается в витамин А. Именно β-каротин (витамин А), взаимодействуя с различными опсинами¹⁵, участвует в формировании зрительных пигментов, необходимых для нормального сумеречного и цветового зрения; обеспечивает целостность эпителиальных тканей, регулирует

¹⁵ Опсин – белок палочек глазной сетчатки.

формирование костей. Суточная потребность в витамине А взрослого человека – 1,0 мг, беременных женщин – 1,25 мг, а кормящих матерей – до 1,5 мг.

К витаминам группы В относятся витамин В₁ (тиамин), В₂ (рибофлавин), витамин РР (никотиновая кислота), В₆ (пиридоксин), В₉ (фолиевая кислота), витамин В₁₂ (цианкобаламин).

Витамин В₁ (тиамин, аневрин) – группа водорастворимых соединений, производных пиримидина и тиазола. Свое название получил из-за содержания в молекуле серы. Физиологическая роль витамина В₁ в растении очень велика. Он участвует в углеводном обмене и входит в состав кофермента карбоксилазы, энзима спиртового брожения, являющегося сложным эфиром тиамин и пирофосфорной кислоты. Витамин В₁ в форме тиаминпирофосфата является коферментом — протетической группой фермента пируватдекарбоксилазы, который катализирует декарбоксилирование пировиноградной кислоты СН₃—СОСООН. Пировиноградная кислота, образующаяся на первом этапе процесса дыхания — при гликолизе, является ключевым веществом диссимиляции углеводов. Витамин В₁ также входит в состав ферментного комплекса, катализирующего окислительное декарбоксилирование кетокислот в реакциях цикла Кребса, например α-кетоглутаровой.

Витамин В₁ участвует в белковом и жировом обмене, является стимулятором нервной и мышечной деятельности, оказывает благоприятное влияние на функции органов пищеварения. Симптомы гиповитаминоза В₁ – мышечная слабость, боли в ногах, ослабление внимания, повышенная раздражительность. При резко выраженной недостаточности витамина В₁ возможно множественное воспаление нервных стволов – полиневрит. Полиневрит, возникающий при длительном однообразном питании зерновыми, освобожденными от наружных оболочек, а также полированным рисом, носит название «бери-бери» и в недалеком прошлом был распространен в ряде стран. Потребность в витамине В₁ увеличивается при напряженной физической и нервно-психической деятельности.

Витаминная недостаточность В₁ встречается у людей, страдающих заболеваниями пищеварительного тракта, печени или при затяжных лихорадочных заболеваниях, или у женщин во время беременности и кормления грудью. Суточная потребность взрослого человека в витамине В₁ составляет 1,5 мг, а для беременных и кормящих женщин 1,8–2,3 мг.

Источники витамина В₁: дрожжи, внутренние органы животных (печень, почки, сердце), картофель; перец красный сладкий, горошек зеленый, щавель, лук репчатый, морковь, капуста цветная, помидоры, соя, фасоль, орехи, зерновые и бобовые культуры (табл. 25; Гребинский С.О., 1975). Источником витамина В₁ могут служить также хлебоулучшители и крупяные изделия в тех случаях, когда зерно в процессе обработки не теряет зародышей и оболочек.

Витамин В₂ (рибофлавин) — служит структурным элементом протетических групп флавиномононуклеотида [ФМН (FMN)] и флавинадениндинуклеотида [ФАД (FAD)]. ФМН и ФАД являются протетическими группами многочисленных оксидоредуктаз (дегидрогеназ), где в виде гидрид-ионов выполняют функцию переносчиков водорода.

Витамин В₂ участвует в углеводном и белковом обмене, а также в фотореакциях сетчатки глаза. Он оказывает значительное влияние на функцию органа зрения: повышает его остроту, способность различать цвета, улучшает ночное зрение.

Название происходит от «рибозы» – углевода, служащего сырьем для промышленного получения этого витамина, и группы желтых красителей –

флавинов, к которой он относится по химическому строению. При его недостатке происходит резкое уменьшение веса, растрескивание губ, появление язв в уголках рта и трещин на пальцах, резь в глазах и помутнение роговицы, выпадение волос, замедляется заживление ран.

Таблица 25 – Содержание витаминов в растениях, мкг/100 г

Растения	В ₁	В ₂	В ₃	В ₆	В ₉	С, мг/%	Е	Н	К, мг %	Р мг %	РР, мг %	Каротин	Инозит, мг %
Капуста	150	70	200	120	100	40	20	2	3	15	0,6	20	95
Салат	100	300		100	150	45	500		0,2		0,2	900	
Шпинат	100	300	170	100	20	50	200	6	4	0,1	0,8	500	2,7
Томаты	100		400	60	70	30		4	1		0,1	700	46
Огурцы	40	50	150			9		2			0,16	200	
Яблоки	50	20	8	26		18		1			0,08	100	24
Груши	70	30				5					0,2		
Сливы	120	20				10					0,8	300	
Абрикосы	60	40				9						6000	
Вишня	50					15						400	
Апельсины	90	40	340	80	80	53		2		30	0,03	100	210
Черная смородина						150						1000	
Виноград	50	20	10	10	20	3						70	12
Пшеница	350	80	1380	430	190		910	5	0,05		6	20	170
Кукуруза	580	100	500	340	20			6	0,05		3,5		45
Горох	520	260	380	300	430		3200	9			2,5		250
Редис	110	30				23					0,3		
Морковь	100	50	350	130	100	5	1200	3	2	75	0,8	12000	48
Картофель	100	50	400	20	80	21		0,6	0,1		1,0		29

Источники витамина В₂: гречневая крупа, помидоры, картофель, морковь, цветная капуста, зеленый горошек, фасоль, сладкий перец, щавель, молоко, сыр; много его в яйцах, внутренних органах животных (сердце, печень, почки), пекарских и пивных дрожжах. Суточная потребность взрослого человека в этом витамине 1,5-3,0 мг.

Витамин В₃ (пантотеновая кислота) – водорастворимое соединение группы витаминов В. Пантотеновая кислота входит в состав кофермента А, при участии которого происходят активирование и перенос образующихся в организме остатков уксусной кислоты и других кислотных остатков (ацилов), синтез лимонной кислоты, жирных кислот, стеролов, глицеридов и многих других соединений.

Витамину В₃ принадлежит важная роль в процессах распада жирных кислот, а также в синтезе аминокислот, гормонов, жирных кислот, гемоглобина, гистамина и множества других физиологически активных соединений. При недостатке витамина В₃ у человека и животных происходит нарушение обмена веществ, поражение кожных покровов (дерматиты), потеря волосяного покрова, депигментация волос поражение слизистых оболочек. Пантотеновая кислота не случайно в буквальном переводе с латыни означает «вездесущая», – она широко распространена в природе и встречается во многих продуктах животного и растительного происхождения (пивные и пекарские дрожжи, печень, почки, мясо, яйца, икра, зерновые культуры, цветная капуста, картофель, помидоры, зеленый горошек, бобы). Потребность 5–10 мг/сут.

Витамин В₅ (РР) – никотиновая кислота, ниацин. Свое название «РР» получил от первых букв слов Pellagra preventing – предотвращающий пеллагру. Витамин В₅ (РР) представлен двумя веществами: никотиновой кислотой и амидом никотиновой кислоты.

Никотинамид – составная часть многих ферментов, участвующих в биологическом окислении в качестве коферментов: никотинамид–аденин–динуклеотид–фосфата (НАДФ). Они присоединяют протон и два электрона от окисляемого субстрата и передают их другим переносчикам дыхательной цепи или транспортируют от восстановленного кофермента к субстрату. Ткани содержат НАД в 5–10 раз больше, чем НАДФ. НАД входит в состав многих ферментов гликолиза, цикла трикарбоновых кислот, β-окисления жирных кислот. НАДФ – составная часть многих дегидрогеназ. Восстановленные формы НАД и НАДФ фигурируют в клетках в качестве доноров водорода, принимая активное участие в биосинтетических процессах.

Недостаточность витамина В₅ приводит к быстрой утомляемости, слабости, раздражительности, бессоннице, а также к поражению кожных покровов. В частности, при нехватке этого витамина кожа становится шершавой, нарушается пигментный обмен, появляются язвы, наблюдаются изменения слизистых оболочек рта. Витамин В₅ способствует усвоению растительного белка, поэтому он важен для лиц, не употребляющих животные белки. Он участвует в углеводном обмене, способствует деятельности желудочно-кишечного тракта.

Потребность в ниацине покрывается за счет его поступления с пищей и образования из триптофана (из 60 мг триптофана, поступающего с пищей, образуется 1 мг ниацина). Это необходимо учитывать при оценке пищевых продуктов, как источников витамина РР. Например, в районах, в которых важным источником питания являются бедные триптофаном кукуруза и сорго, наблюдается РР-витаминная недостаточность и заболевание пеллагрой.

Витамин В₅ содержится практически в тех же продуктах, что и витамин В₁ и В₂. (мясные и молочные продукты, печень, почки, рыба, пшеничная мука, гречневая и ячневая крупы, отруби хлебных злаков, хлебобулочные и крупажные изделия, бобы, горох, фасоль, соя, чечевица, красный перец, картофель, капуста белокочанная, плоды рябины, яйца). Суточная потребность в витамине 15–20 мг, а при больших физических и чрезмерных нервно-эмоциональных нагрузках должна быть повышена до 20–25 мг.

Витамин В₆ (пиридоксин) – объединяет три вещества: пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин. Он играет важную роль в обмене веществ. Входя в состав активных групп ферментов в форме фосфорилированного производного пиридоксальфосфата, катализирует ряд важнейших процессов в азотном обмене растений – переаминирование, декарбоксилирование, рацемизация аминокислот. Недостаток в организме витамина В₆ приводит к торможению биосинтеза аминокислот и белков.

Признаками дефицита этого витамина у человека и животных может служить изменение состава крови. Недостаток его вызывает анемию, дерматит и судороги.

Источники: дрожжи, печень, рыба, свежий зеленый перец, картофель, капуста белокочанная, морковь, помидоры, бобы, арахис, горох; большое количество этого витамина обнаружено также в зародышах пшеницы. Пиридоксин имеется также в мясе, рыбе, яйцах, молоке, сыре. Потребность организма в этом витамине составляет 2-3 мг в сутки.

Витамин В₈ (инозит, миоинозит, мезоинозит). Среди изомеров инозита биологической активностью обладает лишь миоинозит. Этот изомер играет важ-

ную роль в качестве предшественника уроновых кислот, входящих в состав клеточной стенки растений. Миоинозит, соединяясь с шестью молекулами фосфорной кислоты, образует инозитфосфорную кислоту, которая в виде своей кальций-магниевого соли носит название фитина. Последний чрезвычайно широко распространен в растениях. Инозит принимает участие в образовании инозитфосфатидов, синтезе жиров. Инозитфосфатиды входят в состав клеточных мембран.

Недостаток инозита приводит к ожирению печени, нарушениям функции нервной системы, способствует развитию атеросклероза.

Наиболее богаты инозитом зерно пшеницы, а также апельсины, яблоки, груши, персики, зеленый горошек и сухой горох, зеленые бобы, дыня, цветная и белокочанная капуста, картофель, свекла, лук репчатый и зеленый, помидоры, морковь, клубника. Хотя в овощах, ягодах и плодах этого витамина содержится значительно меньше, чем в зерновых продуктах (пшеничный хлеб, мука и отруби), но в последних он находится в виде трудноращепляемого и почти неусвояемого организмом вещества – фитина. Суточная потребность в витамине 0,5–1,5 мг.

Витамин B₉ (B_c), фолиевая, птероилглутаминовая кислота, фолацин – «противоанемический» витамин. Участвует в качестве кофермента в переносе одноуглеродных фрагментов при биосинтезе пуриновых оснований, серина, метионина и других соединений, то есть при биосинтезе тех веществ, где используются одноуглеродные фрагменты: белков, ДНК, РНК.

При недостатке фолиевой кислоты в организме человека и животных наблюдается нарушение образования форменных элементов крови, возникает злокачественная «тропическая» анемия, снижается сопротивляемость организма заболеваниям.

Витамин B₉ содержится главным образом в зеленых листовых овощах (почему и назван от латинского слова *folium* – «лист»). Впервые выделен из листьев шпината; в больших количествах содержится в салате, зелени петрушки, яблоках, помидорах, картофеле, шпинате, бобах, кочанной и цветной капусте, свекле, винограде, лимонах, пшенице и ржи, а также в печени, сердце и дрожжах. Суточная потребность организма в этом витамине составляет 0,2 мг, а при беременности и вскармливании грудного ребенка – в 2 раза больше.

Витамин B₁₂ (кобаламин, цианкобаламин) принадлежит к веществам с высокой биологической активностью. Относится к группе водорастворимых соединений, производных коррина. Это единственный витамин, синтез которого осуществляется в основном микроорганизмами.

Витамин B₁₂ входит в состав ряда ферментативных систем в качестве кофермента (простетической группы). Причем, в построении этих ферментов участвует не свободный витамин B₁₂, а его производные, называемые B₁₂-коферментами: метилкобаламин в цитоплазме клетки и дезоксиаденозилкобаламин в митохондриях. Другая группа реакций, в которых участвует B₁₂-кофермент – дезоксиаденозилкобаламин, заключается в переносе водорода и образовании новой углеродной связи. Его роль заключается в метаболизме метилмалоновой кислоты, образующейся из жирных кислот с нечетным числом атомов углерода и из аминокислот с разветвленной углеродной цепью.

В организме человека витамин B₁₂ участвует в процессах кроветворения, превращениях аминокислот, биосинтезе (совместно с фолиевой кислотой) нуклеиновых кислот. При недостатке витамина B₁₂ наступает слабость, падает аппетит, развивается злокачественное малокровие, нарушается деятельность нервной системы.

В питании человека важным источником витамина B₁₂ являются печень (100 мкг на 100 г печени), почки, желтки яиц, рыба и молоко. В орга-

низме человека этот витамин накапливается в печени, в которую он поступает с животной пищей или синтезируется микрофлорой кишечника при условии, что кобальт поступает в организм человека с пищей.

Потребность взрослого человека в витамине В₁₂ составляет 2,5–5,0 мкг/сут.

Витамин В₁₃ (оротовая кислота). Принимает участие в белковом обмене, в котором играет роль стимулятора синтеза нуклеотидов, входящих в состав нуклеиновых кислот. Стимулирует рост организма.

Оротовая кислота содержится в дрожжах и печени.

Витамин В₁₅ (пангамовая кислота). Участвует в процессах переметилирования как донор метильных групп, активирует окислительно-восстановительные процессы, способствует накоплению макроэргических соединений, обезвреживанию токсикантов и повышает толерантность к кислородной недостаточности.

Витамин В₁₅ в организме человека предупреждает ожирение печени, стимулирует деятельность гипофиза и надпочечников. Повышает устойчивость организма при заболеваниях сердца и интоксикациях. Суточная потребность в пангамовой кислоте составляет около 2 мг. Содержится во всех продуктах растительного происхождения.

Холин (холинхлорид) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{OH})^-\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$. Входит в состав фосфолипида фосфатидилхолина. Биологическая роль холина: участие в синтезе фосфатидов и ацетилхолина, а также в реакциях переметилирования в качестве донора метильных групп. Участвует в биосинтезе метионина, адреналина, нуклеиновых кислот.

При авитаминозе наблюдается жировое перерождение печени, кровоизлияния во внутренних органах. Содержится в мясе, твороге, сыре, а также в рисе, овсе, ячмене, кукурузе, зародышах пшеничных зерен, соевых бобах; некоторое количество его обнаружено в шпинате и белокочанной капусте, причем в последней его содержится в 3 раза больше, чем в рыбе и мясе. Суточная потребность в витамине 500–1000 мг.

Витамин С (аскорбиновая кислота) – группа водорастворимых соединений, производных L-гулоновой кислоты. Основная функция аскорбиновой кислоты – донор водорода в окислительно-восстановительных реакциях. Отдавая два атома водорода, превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. Обратный процесс катализирует дегидроаскорбиноксидаза за счет водорода глутатиона. Аскорбиновая кислота участвует в процессе клеточного дыхания, в аминокислотном и углеводном обмене, в образовании коллоидного межклеточного вещества, в выведении из организма токсичных веществ. Влияет на защитные механизмы организма человека, усиливает сопротивляемость к инфекциям, устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды. В природных условиях встречается в виде аскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновой кислоты и аскорбигена, обладающих витаминной активностью.

Недостаток его в организме приводит к цинге (скорбуту), поражению капилляров, десен зубов, местным кровоизлияниям. Обеднение организма витамином С ведет вначале к снижению сопротивляемости к заболеваниям, повышению утомляемости, усилению сонливости, а также кровоточивости десен, боли в суставах. При полном же авитаминозе развивается цинга, множественные точечные кровоизлияния, малокровие, понижение давления. В свою очередь, избыточные дозы аскорбиновой кислоты приводят к бессоннице, чувству жара, головной боли, поносу, повышению артериального давления, прерыванию беременности.

Основным источником витамина С в пище являются овощи, плоды и ягоды: помидоры, зеленый лук, петрушка, капуста, айва, вишня, смородина черная, лимон, апельсин. Исключительно большое количество витамина С содержится в сладком («болгарском») перце, еще больше – в плодах шиповника. Но даже шиповник не является абсолютным «рекордсменом» в этом отношении, – в незрелых (зеленых) плодах грецкого ореха витамина С содержится до 3500 мг %, что намного превышает его содержание в шиповнике, черной смородине и в 50 раз – цитрусовые. Картофель, несмотря на то, что в нем гораздо меньше витамина С, является одним из основных источников этого витамина для человека, т. к. он занимает значительный удельный вес в питании населения. Человеческий организм лишен способности как вырабатывать, так и накапливать аскорбиновую кислоту (витамин С), и поэтому нуждается в ежедневном его пополнении.

Суточная потребность в этом витамине в зависимости от интенсивности труда и возраста составляет: у мужчин от 50-100 мг, у женщин 48-80 мг, у беременных – 72 мг, у кормящих грудью – 80 мг.

Витамин D (кальциферол) – группа жирорастворимых соединений, производных стероидов. Эта группа витаминов представлена в виде нескольких соединений, отличающихся по строению и биологической активности. Для человека и животных активными препаратами являются витамины D₂ — эргокальциферол и D₃ — холекальциферол. В растениях содержатся провитамины витаминов группы D — фитостерины — метиленициклоартенол, кампестерин, ситостерин, стигмастерин, которые под действием ультрафиолетовых лучей с длиной волны 280--310 нм в организме животных и человека превращаются в витамины группы D.

С химической точки зрения фитостерины представляют собой одноатомные ненасыщенные циклические спирты, в основе структуры которых лежит кольцо фенантрена. Эти витамины образуются в коже человека под действием света.

Витамин D регулирует транспорт ионов кальция и фосфора через клеточные мембраны. В организме человека и животных витамин D регулирует содержание кальция и неорганического фосфора в крови, участвует в минерализации костей и зубов. Этим и объясняется его второе название: кальциферол, или несущий кальций.

Отсутствие или недостаток витамина D является причиной возникновения рахита, внешне проявляющегося деформацией костей. Потребность в этом витамине особенно велика у детей до 3-4 лет, а также у женщин в период беременности и кормления ребенка. Взрослым витамин D нужен, чтобы предохранить от размягчения и ломкости костей. Наиболее богата этим витамином печень рыб и животных (табл. 26; Кретович В.Л., 1986). Витамин D содержится также в рыбьем жире, дрожжах, яичном желтке, жирных сырах, сливочном масле, молоке, яйцах; обнаружен в некоторых растительных продуктах (морковь, шпинат, малина, лимон, семена подсолнечника). Содержание витамина D в продуктах увеличивается в весенний и летний периоды и уменьшается в осенне-зимнее время. Обеднению организма витамином D способствуют недостаточное ультрафиолетовое облучение, нарушение процессов всасывания в кишечнике и снижение содержания витамина в пище. Минимальная норма витамина D для детей разных возрастов колеблется от 0,0025 до 0,01 мг. Такая же доза может быть рекомендована беременным женщинам и кормящим матерям.

Таблица 26 – Содержание витамина D в продуктах питания, мкг/100 г

Продукт	Содержание
Жир из печени трески	125
Печень животных	0,2—1,2
Масло сливочное (летом)	1—2
Масло сливочное (зимой)	0,3—0,5
Молоко	0,02—0,1
Яичный желток (зимой)	3,5
Яичный желток (летом)	12,5
Масло растительное	25—50
Пивные дрожжи	12500—25000

Витамин E (токоферол) – группа жирорастворимых соединений, производных хромана; объединяет группу из семи витаминов-токоферолов. Токоферолы регулируют интенсивность свободно-радикальных реакций в живых клетках, предотвращают окисление ненасыщенных жирных кислот в липидах мембран, влияют на биосинтез ферментов.

При недостатке этого витамина нарушаются окислительные процессы и минеральный обмен, особенно кальция и фосфора, а также половая деятельность мужского и женского организмов; развивается дистрофия мускулатуры. Важнейшее свойство витамина E – способность повышать накопление во внутренних органах жирорастворимых витаминов.

Витамин E обладает антиоксидантными свойствами; участвует в формировании межклеточного вещества, коллагеновых и эластичных волокон соединительной ткани, гладкой мускулатуры сосудов, пищеварительного тракта.

Витамин E содержится главным образом в зеленых овощах – салате, шпинате, зеленом горошке, бобовых, в зерне овса, пшеничных и кукурузных зародышах, а также в очень малых количествах – в животных тканях (печени). Наиболее богаты им растительные жиры, например, кукурузное, подсолнечное, соевое, хлопковое, облепиховое масло; есть также в молоке, молочных продуктах, яйцах. Суточная потребность в витамине 20-30 мг. В день 1,5-2 столовые ложки растительного масла полностью обеспечивают взрослого человека суточной дозой токоферола.

Витамин F (незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты). Главные из этих кислот – линолевая, линоленовая и арахидоновая, предотвращающие избыточное накопление холестерина в стенках кровеносных сосудов.

При недостатке в организме этого витамина происходит поражение кожных покровов: образуются язвы, некрозы, изменяется пигментация; наблюдается ломкость и выпадение волос, ломкость и расслоение ногтей. Витамин F укрепляет организм, способствует нормализации обмена веществ, задерживает развитие склеротических процессов, в частности, препятствует атеросклерозу, эффективен при лечении ран и язв, повышает сопротивляемость организма к экземам и воздействию радиоактивных элементов, влияет на процессы лактации и размножения.

Содержится в сливочном масле, мясе, растительных и животных жирах. Суточная потребность в витамине 2000-4000 мг, для чего достаточно ежедневно потреблять 20-30 г любого растительного масла. Из растительных масел наиболее богаты этим витамином льняное, конопляное, кукурузное, соевое, хлопковое и ореховое.

Витамин Н (биотин) – водорастворимый витамин, являющийся коферментом карбоксилазы и принимающий участие в биосинтезе дикарбоновых органических кислот из монокарбоновых.

При недостатке витамина Н в организме возникают нарушения обменных процессов кожи человека: дерматит, экзема, себорея. Принимает участие в жировом обмене; регулирует нервную систему. Источники: молоко, мясо, яйца; из растительных пищевых продуктов витамином Н богаты пшеница, рис, соя, молодые бобы фасоли, арахис, миндаль, грецкие орехи, плоды черной смородины и малины, чай, зеленый горошек, помидоры, зеленый лук, картофель, цветная капуста. Суточная потребность в витамине 0,15-0,30 мг.

Витамин К (филлохинон, викасол) – группа жирорастворимых соединений, производных нафтохинона; функционирует как переносчик электронов в дыхательной цепи.

При отсутствии в пище витамина К или нарушении его всасывания и усвоения организмом возникает кровоточивость. Витамин принимает участие в процессах свертывания крови, – он крайне необходим для образования протромбина и для превращения последнего в тромбин (не случайно витамин К получил свое название от латинского слова «коагуляция», что означает «свертывание крови»). В животных продуктах содержится витамин К₂, а в растительных – К₁ (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон), который в организме человека и животных превращается в витамин К₂.

Витамин К₁ содержится в салате, петрушке, шпинате, кочанной и листовой капусте, моркови, картофеле, помидорах, соевом масле, бобовых, печени, орехах. Наиболее высокое содержание этого витамина отмечено в плодах шиповника, листьях крапивы и люцерны. Продукты животного происхождения, кроме печени, содержат незначительное количество витамина К. Кроме продуктов питания, источниками витамина К являются бактерии, которые вырабатывают его в кишечнике человека. Суточная потребность организма человека в этом витамине 0,2-3,0 мг.

Витамин Р (рутин) – водорастворимый витамин, входящий в состав ферментных систем, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, в частности при окислении и восстановлении аскорбиновой кислоты и адреналина, регулирующий проницаемость сосудистых стенок.

Витамин Р входит в группу биологически активных веществ, оказывает капилляроукрепляющее действие, уменьшает проницаемость сосудистой стенки. Р-гиповитаминоз обычно сочетается с недостаточностью аскорбиновой кислоты. При этом возможны хрупкость стенок мелких сосудов, точечные кровоизлияния, быстрая утомляемость. Оказывает укрепляющее действие на прочность стенок капилляров кровеносных сосудов; помогает организму усваивать и накапливать аскорбиновую кислоту. Витамин Р оказывает положительное действие на пищеварение, работу печени и желчного пузыря.

Витамин Р впервые выделен из красного стручкового перца («Р» – от венгерского слова «paprika»). Наиболее высокое содержание биофлавоноидов отмечено, кроме перца, в шиповнике, гречихе, щавеле кислом, петрушке листовой, сельдерее, моркови, свекле, белокочанной капусте, сливе, черноплодной рябине, ягодах черной смородины, красном виноградном вине, плодах цитрусовых, хурме, чае. Имеются различные препараты витамина Р: цитрин, выделенный из лимонного сока; катехины – из зеленых листьев чая и из плодов цитрусовых растений; рутин – из чайного листа, листьев гречихи и японской софоры. Последний препарат обладает выраженным капилляроукреп-

ляющим действием, способствует более эффективному использованию организмом аскорбиновой кислоты. Суточная потребность в витамине Р 25-35 мг.

Витамин Q (убихинон) – производное хинона, у которого в кольце есть метоксильные группы, а в боковой цепи – изопреноидная группировка, состоящая из опреновых остатков; участвует в процессах окислительного фосфорилирования в качестве переносчиков электронов между флавопротеидами и цитохромом. Синтезируется из тирозина или фенилаланина. Этого витамина много содержится в сердечной мышце.

Витамин U (метилметионинсульфоний). Этот витамин (метилметионинсульфония хлорид) – активированная форма метионина. Стимулирует заживление повреждений оболочки желудочно-кишечного тракта, способствует синтезу холина, креатина и других важных для организма соединений. Кроме того, этот витамин оказывает влияние на жировой обмен, улучшает мозговое и коронарное кровообращение при атеросклерозе, ускоряет лечение болезней кожи. Витамин U не только обладает противосклеротическим и противоаллергическим действием, но и предотвращает развитие язвенной болезни желудка и 12-перстной кишки, за что этот витамин и получил название: «противоязвенный». Впервые обнаружен в соке белокочанной капусты; также содержится в сельдерее, свекле, томатах, зеленом чае, в соках из сырых овощей и плодов.

Липоевая кислота – относится к группе витаминов. Эффективна для нормализации обмена углеводов, – принимает участие в превращении пировиноградной кислоты в кофермент А, который играет важную роль в углеводном обмене, а превращениях белков и жиров. Незаменимый фактор роста для микроорганизмов, в том числе молочнокислых бактерий. Предупреждает ожирение печени; нормализует жировой и холестериновый обмен, оказывает детоксицирующее действие при отравлении солями тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий) и при других интоксикациях. Особенно много липоевой кислоты накапливается в таких органах, как печень, почки, сердце. Липоевая кислота содержится в большинстве пищевых продуктов. Из растительных продуктов особенно богаты ею рис и белокочанная капуста. Суточная потребность человека в липоевой кислоте 1,0-2,0 мг (Махов А.А., 1989).

Парааминобензойная кислота (ПАБК) – относится к группе витаминов. Эффективно способствует нормализации функций щитовидной железы; с лечебной целью применяется при некоторых кожных заболеваниях. В значительных количествах содержится в дрожжах, печени, пшеничных зародышах, шпинате и других растениях.

Карнитин – также относится к группе витаминов. Переносчик жирных кислот из цитоплазмы клеток в митохондрии, в которых он окисляется. В организме человека синтезируется из лизина. Нормализует функцию мышц. Карнитин – фактор роста человеческого организма.

В организмы животных витамины поступают главным образом из растений: у травоядных – непосредственно, у хищных – в результате питания травоядными. Следовательно, потребность человека и животных в витаминах может удовлетворяться исключительно за счет растений. Одним из важнейших условий образования витаминов является нормальное обеспечение растений минеральным питанием, которое используется ими для построения своего тела и для биосинтеза витаминов. Корни – не только поставщики минеральных элементов, но они и сами непосредственно синтезируют многие жизненно необходимые соединения, в т. ч. и витамины. Зависимость содержания витаминов от обеспечения растений питательными веществами обусловлена как непосредственным участием некоторых элементов (азота, серы,

кобальта) в образовании витаминов, так и активированием ферментных систем (P, K, Mg, Ca, Fe, микроэлементы), осуществляющих биосинтез.

Азотное питание усиливает образование витаминов В₁, В₂, В₆, аскорбиновой кислоты и каротина. При внесении фосфорных и калийных удобрений создаются благоприятные условия для образования этих витаминов. При недостатке калия в питательной среде сильно задерживается биосинтез витамина тиамин и каротина, фосфора и серы – тиамин, биотин, пантотеновой и фолиевой кислот. Без бора резко понижается содержание в растениях аскорбиновой кислоты. Цинк, марганец, медь, кобальт и молибден усиливают накопление в растениях аскорбиновой кислоты и каротина. Медь необходима для образования витамина РР, марганец – тиамин, кобальт – витамина В₁₂.

Медь, цинк, бор, магний, железо и молибден не только усиливают биосинтез витаминов, но, вступая в реакцию с последними, образуют комплексные соединения, в т. ч. и ферменты, обладающие высокой физиологической активностью. В связи с этим становится понятной причина ускоренного образования углеводов и белков, наблюдаемая при удобрении растений микроэлементами. Это результат действия микроэлементов на активность ферментов и ферментативных систем, в состав которых входят витамины. Если растения не обеспечены всеми необходимыми элементами минерального питания, биосинтез витаминов задерживается. Это может привести к нарушению обмена веществ, в т. ч. корневого питания растений, в котором витамины принимают непосредственное и разностороннее участие. Растения, хорошо обеспеченные элементами минерального питания, как правило, богаче витаминами. Однако повышенная концентрация солей в почве тормозит их образование.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково содержание воды и сухого вещества в различных видах сельскохозяйственной продукции?
2. В каких формах представлена вода в растениях?
3. Какие функции выполняет вода в растительном организме?
4. Охарактеризуйте органические соединения, определяющие качество сельскохозяйственной продукции.
5. Какие химические элементы входят в состав растений?
6. Какие элементы называются органогенными и почему?
7. Опишите влияние удобрений на водный режим растений.
8. Какие химические элементы являются необходимыми и незаменимыми для жизнедеятельности растений?
9. Какой принцип положен в основу агробиохимической классификации химических элементов?
10. Какие элементы относятся к макро-, мезо-, микро- и ультрамикроэлементам?
11. Инертные и техногенные элементы. По какому признаку химические элементы относят к этим группам?
12. Перечислите функции белков в растительном организме.
13. Охарактеризуйте содержание в растениях и состав растительных белков.
14. Перечислите основные углеводы и назовите их функции в растениях.
15. Что такое липиды и каково их содержание в плодах и семенах?
16. Какие функции выполняют нуклеиновые кислоты в организме растений?
17. Для чего нужны витамины растительной клетке? Как удобрения влияют на биосинтез витаминов в растениях?
18. Содержание в товарной части урожая сельскохозяйственных культур органических соединений, определяющих его качество.
19. Напишите по группам химические элементы, необходимые растениям.

2 РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ РАСТЕНИЙ

Между живой и неживой природой существует материальная общность: химическая основа живых существ сформирована элементами, которые присутствуют в окружающей среде.

Б.А. Ягодин, 2002

2.1 Макроэлементы

Углерод. Среди биогенных элементов углерод занимает уникальное положение; жизнь на нашей планете имеет углеродную основу. Так было и в далеком прошлом: горючие ископаемые – газ, нефть, сланцы, торф – это углеродистые вещества. Особенно богат этим элементом каменный уголь. Углерод может принимать степени окисления от +4 (CO₂) до –4 (CH₄), причем в составе одной и той же молекулы могут находиться атомы углерода с разными степенями окисления. Это определяет существование большого количества органических соединений и богатство превращений. В отличие от других химических элементов, атомы углерода могут соединяться одинарными, двойными и тройными связями как между собой, так и с атомами многих других элементов, формируя при этом углеродные цепи практически любой длины. Эти цепи способны ветвиться, а также замыкаться в кольца различного строения и размера. На углеродном «скелете» могут прочно «крепиться» самые разнообразные функциональные группировки, создавая поистине неисчерпаемое богатство органических соединений.

Углерод является универсальным компонентом всех без исключения живых организмов. На долю этого элемента приходится 45 % массы растения. Он входит в состав: углеводов, выполняющих роль молекулярного «топлива» клетки; белков, играющих роль «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны; нуклеиновых кислот, которые программируют работу всей клетки и, в первую очередь, работу механизмов сборки белков; липидов, образующих мембраны клетки.

При дыхании растений, как и других живых организмов, в результате биологического окисления углеводов, липидов, белков выделяется CO₂:



Этот процесс служит основным источником энергии для организмов, а также механизмом, благодаря которому углерод из «царства» органических соединений переходит в «царство» минеральных. Причем, выделение диоксида углерода может происходить не только в присутствии кислорода при дыхании, но и в анаэробных условиях – в процессе брожения. Растворяясь в воде, диоксид углерода образует угольную кислоту, которая диссоциирует с образованием карбонат-иона CO₃²⁻ и гидрокарбонат-иона HCO₃⁻. В совокупности эти ионы образуют гидрокарбонатную буферную систему организма. Анион HCO₃⁻, кроме того, играет исключительно важную роль в корневом питании растений. Поглощая из почвы элементы минерального питания, растение совершает своеобразный обмен с почвенным поглощающим комплексом: отдает HCO₃⁻, а забирает анионы других биогенных элементов.

Автотрофные организмы в процессе эволюции «научились» усваивать предельно окисленное соединение углерода – CO_2 , восстанавливая его до полисахаридов, например, до глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или более простого метана CH_4 . Углерод, поглощенный растениями в виде CO_2 , является основным субстратом фотосинтеза. Растения способны воспринимать углекислоту как через корни, так и через листья. Как показали исследования, 75–80 % диоксида углерода растения ассимилируют из воздуха через листья и только 20–25 % поглощают корневой системой из почвы в форме аниона HCO_3^- . Следовательно, преобладающим компонентом в углеродном питании растений является углекислота. Ее содержание в обычном воздухе не превышает 0,03 %. Вместе с тем установлено, что для большинства культурных растений оптимальная концентрация CO_2 составляет 0,3–0,6 %, т. е. многократно превышает его концентрацию в атмосфере.

Посевы зерновых культур связывают около 15 кг $\text{CO}_2/\text{га}\cdot\text{ч}$. Чем выше формирующийся урожай сельскохозяйственных культур, тем больше требуется диоксида углерода. На удобренных органическими удобрениями полях при интенсивном связывании CO_2 в ярусе растений часто наблюдается дефицит углерода. Внесение органических удобрений резко увеличивает концентрацию диоксида углерода в почвенном и надпочвенном воздухе. Минеральные удобрения в зависимости от содержания гумуса и других органических веществ в почве увеличивают продуцирование CO_2 на 20–120 %. В защищенном грунте для обеспечения растений углеродом применяют воздушную подкормку CO_2 . Припочвенный слой воздуха может также обогащаться диоксидом углерода за счет извести при известковании кислых почв, при внесении мочевины и удобрений, содержащих карбонаты.

Кислород входит в состав всех без исключения важнейших макромолекул клетки: углеводов, белков, липидов, нуклеиновых и аденозинфосфорных кислот. Однако роль кислорода не ограничивается лишь тем, что он входит в состав почти всех органических и неорганических соединений растительного организма. На его долю приходится 42 % сухого вещества растений. Такие фундаментальные процессы, как фотосинтез и дыхание, совершаются с вовлечением в биологический обмен и круговорот веществ на Земле не связанного, а свободного кислорода.

Кислород отличается высокой реакционной способностью и легко вступает в соединения с различными элементами. В результате биологического окисления углеводов, жиров и белков кислородом растения получают необходимую для жизнедеятельности энергию.

В растениях кислород поступает при дыхании преимущественно в молекулярной форме, в составе воды и диоксида углерода. У водных растений кислород поступает в ткани путем диффузии из окружающей их воды. У наземных – газообмен с атмосферой происходит также за счет диффузии. *Диффузия* – физический процесс, при котором молекулы перемещаются из области высокой концентрации данного вещества в область низкой его концентрации до тех пор, пока их распределение не станет равномерным. Высшие растения все без исключения являются аэробными организмами, т. е. они нуждаются в непрерывном снабжении кислородом извне. Если концентрация кислорода в тканях данного организма ниже, чем в окружающей среде, то кислород диффундирует в ткани. Поскольку растения постоянно расходуют кислород в процессе дыхательного обмена, то его содержание в организме остается на низком уровне, что и обуславливает его непрерывную диффузию в ткани. В целом растения малочувствительны к понижению парциального

давления кислорода, и при этом их дыхание заметно не замедляется. Однако при недостатке кислорода поглощение питательных веществ корнями растений ослабевает быстрее, чем дыхание. Питание растений аммонийным азотом усиливает в них восстановительные процессы, содействует накоплению более восстановленных продуктов. Нитратная (окисленная) форма азота, усиливая окислительные процессы, действует в обратном направлении. Интенсивностью дыхания определяются процессы цикла взаимосвязанного превращения азотистых веществ, углеводов и органических кислот в растениях. С участием кислорода происходит минерализация органических веществ, которая завершает биологический круговорот элементов питания, переводя их в доступное для растений состояние.

По устойчивости к анаэробным условиям среды все растения делятся на три группы: 1) истинно устойчивые; 2) кажущиеся устойчивыми и 3) неустойчивые. К *первой группе* относятся растения, устойчивые к аноксии¹⁶, поскольку их резистентность проявляется в условиях полного исключения атмосферного кислорода из среды обитания и реализуется на молекулярном уровне. Ко *второй группе* относятся растения, клетки и ткани которых не обладают молекулярными механизмами адаптации к аноксии, довольно чувствительные к отсутствию молекулярного кислорода в среде обитания. В анаэробной среде они избегают анаэробноза благодаря транспорту кислорода из аэрируемых надземных органов. Наконец, к *третьей группе* относятся мезофиты, у которых признаки истинной или кажущейся устойчивости либо не выражены, либо выражены слабо.

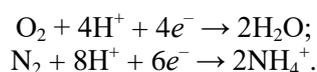
Несмотря на то, что кислород является одним из продуктов процесса фотосинтеза, в условиях полного анаэробноза процесс фотосинтеза останавливается. Это связано с торможением процесса дыхания и накоплением продуктов неполного окисления, в частности органических кислот. Необходимо отметить также, что процесс фотосинтеза тормозится и при возрастании концентрации кислорода в атмосфере до 25 %. Данное явление получило название «эффект Варбурга». Тормозящее влияние высоких концентраций кислорода на фотосинтез проявляется особенно резко при повышенной интенсивности света. Происходящее в растительных клетках индуцированное светом поглощение кислорода и выделение диоксида углерода с использованием в качестве субстрата промежуточных продуктов цикла Кальвина называется *фотодыханием*. Выделение диоксида углерода при фотодыхании может достигать 50 % от всего CO₂, усвоенного в процессе фотосинтеза. Фотодыхание представляет как бы короткозамкнутую цепь фотосинтеза, в которой образовавшаяся «восстановительная сила» используется не на восстановление диоксида углерода до углеводов, а для восстановления молекулярного кислорода, и не сопровождается окислительным фосфорилированием аденозиндифосфорной кислоты. Одна из концепций значения фотодыхания предполагает его защитную роль. Сброс избыточной энергии позволяет предотвратить деструкцию фотосистем, избежать прекращения фотохимических процессов при высокой освещенности и недостатке диоксида углерода. Фотодыхание обеспечивает сбалансированность световой и темновой фаз фотосинтеза, их зависимость от потребности в продуктах фотосинтеза.

Водород является органогенным элементом, на долю которого приходится 6,5 % сухой массы растения. В растениях водород присутствует обычно

¹⁶ Аноксия – отсутствие кислорода в отдельных органах, тканях и в организме в целом.

либо в виде катиона (H^+), либо в форме соединений с биогенными элементами (C, O, N, S). В последнем случае степень полярности связи «элемент–водород» обуславливает важнейшие свойства таких соединений; например, неполярная связь C–H сообщает гидрофобный, т. е. «водоотталкивающий» характер тем участкам молекул, в которых они находятся. Широко представлены в биомолекулах и полярные связи O–H, N–H, S–H, причем величина положительного заряда на атоме водорода придает спиртовой группе, аминогруппе или сульфгидрильной группе различную кислотность. Водород наряду с кислородом принимает активное участие в сопряженных биологических процессах гидролиза и синтеза, окисления и восстановления. Он входит в состав углеводов, липидов, нуклеиновых кислот, белков и других азотистых соединений. Наконец, водород – составляет часть воды, которая является одним из важнейших соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и биологическими функциями. Содержание его в углеводах, жирах и белках составляет соответственно 6,48; 12,13 и 7,00 %; вода содержит 11,11 % связанного водорода. Из 1000 г воды, поглощенной растениями, приблизительно 990 г испаряется, а 10 г задерживается в растении. Из них химически связывается около 1–2 г, а 8–9 г закрепляется осмотическим и коллоидно-химическим путями.

К числу кислот важнейших биоорганических соединений относятся фосфорная кислота в составе ДНК, РНК и АТФ, молочная, аскорбиновая, никотиновая, лимонная и многие другие кислоты; их физиологическая активность определяется концентрацией протонов [H^+]. Именно концентрация ионов водорода непосредственно влияет на прохождение в биологических средах окислительно-восстановительных реакций. К их числу относятся важные превращения, как, например, восстановление кислорода в процессе биологического окисления (дыхания) или ассимиляции молекулярного азота азотфиксирующими бактериями:



Катионам водорода свойственна высокая каталитическая активность. Катализ ионами водорода (кислотный катализ) важен, например, при гидролитическом распаде белков, липидов и углеводов. Говоря о роли водорода, нельзя не упомянуть и о значении водородных связей, образующихся в белках. Все макромолекулы белков и нуклеиновых кислот, а также клеточные мембраны могут сохранять свою структуру и функциональную активность только при наличии водородных связей с водным матриксом. Нельзя не отметить и тот факт, что конечные продукты дыхания – ионы H^+ и HCO_3^- – являются обменным фондом, непрерывно образующимся в организме, на которые и обмениваются в эквивалентных количествах анионы и катионы почвенного раствора. Ионы водорода по своей подвижности значительно превосходят ионы других элементов. С этим связано активное участие водорода в обмене веществ в клетках, в процессе поступления анионов и катионов различных солей из питательной среды в растения. Растения воспринимают водород преимущественно в составе воды, катиона аммония и аниона фосфорной кислоты. Однако основным источником этого элемента для растений является вода. Подавляющая масса воды поступает в растения через корни, т. е. из почвы.

В заключение уместно вспомнить, что для всех живущих на Земле организмов источником существования служит энергия солнца. Не будем при

этом забывать, что первооснова этой энергии – термоядерная реакция, протекающая с участием протонов водорода, который в виде плазмы составляет около половины массы Солнца:



Азот. Роль азота в жизни растений и в природе чрезвычайно велика. По биофильности¹⁷ этот элемент (160) занимает второе место после углерода (7800). Несмотря на то, что содержание азота в недрах Земли весьма не велико и составляет всего лишь 0,04 % от массы земной коры, в почвах наблюдается значительная концентрация этого элемента – в среднем 0,1 %. В живом веществе содержание азота по отношению к почве резко увеличивается. В среднем его содержится 1–3 % от массы сухого вещества растений. Азот составляет основную массу атмосферы – 78 %, т.е. над каждым метром поверхности Земли находится около 8 т азота, а общее количество этого элемента, находящегося над земной поверхностью, равно $4 \cdot 10^{15}$ т. История азота атмосферы тесно связана с растениями, животными и почвой. Этот элемент входит в состав любой аминокислоты и, следовательно, в состав всех без исключения белков, являющихся важнейшей частью протоплазмы и компонентом любой мембраны – универсальной структурной единицы клетки. Белки находятся также в межфибрилярных полостях клеточных стенок. Азот служит строительным материалом органелл клетки. Он входит в состав нуклеиновых кислот, являющихся носителями наследственных свойств растительного организма. Азот – обязательный компонент хлорофилла, без которого немислим процесс фотосинтеза. Этот элемент положительно влияет на размеры и ультраструктуру хлоропластов, увеличивая количество гран¹⁸; повышает содержание белков – переносчиков электронтранспортной цепи фотосинтеза, увеличивает интенсивность фотосинтеза и коэффициент полезного действия фотосинтетически активной радиации. Азот – составная часть ростовых веществ, алкалоидов и витаминов; участвует в образовании путресцина, спермидина, спермина, кадаверина и других полиаминов, которые влияют на структуру хроматина нуклеиновых кислот и рибосом, а также регулируют процессы деления клеток и обладают протекторными (защитными) свойствами. Наконец, этот элемент входит в состав ферментов – биологических катализаторов, под влиянием которых происходят все без исключения физиолого-биохимические процессы в растительном организме.

Азот поступает в растения в виде ионов аммония, нитрата и нитрита. Но в естественных условиях последний редко бывает источником питания, поскольку его содержание в почве незначительное. Аммоний поступает в растения в форме катиона по механизму унипорта или электрогенного антипорта при участии сопутствующего аниона. Поглощение нитрата корнями растений обусловлено соотношением скоростей одновременно протекающих притока и оттока аниона NO_3^- . Система поглощения нитрата вполне автономна и прямо не связана с его восстановлением. В последнее время в связи с развитием хемиосмотических и котранспортных концепций большое признание получила гипотеза обменного $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ – антипорта. В ее пользу свиде-

¹⁷ Биофильность – кларк концентрации элемента в живом веществе.

¹⁸ Граны – основные элементы внутренней структуры хлоропласта. Представляют собой локальные, упорядоченно сгруппированные пачки тилакоидов – замкнутые уплощенные мембранные структуры хлоропластов.

тельствует факт быстрого подщелачивания среды при поглощении нитрата корнями, а также прямое сопряжение процесса редукции нитрата в растении с образованием гидроксильных ионов ($\text{NO}_3^- + 6\text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$) и появление OH^- -градиента на плазмалемме. Кроме перечисленных минеральных форм азота растения способны усваивать аминокислоты, амиды, полипептиды и другие водорастворимые азотсодержащие органические соединения. Использовать в качестве источника питания свободный азот высшие растения непосредственно не способны, поскольку они не в состоянии преодолеть силы сцепления атомов в его молекуле.

Эффективность использования растениями различных форм азота зависит от температуры и реакции среды. В слабокислой среде, при $\text{pH}=5$, лучше поглощаются нитрат-анионы. Наоборот, в нейтральной среде, при $\text{pH}=7$, преимущество имеют катионы аммония. Если в почвенном растворе присутствуют оба иона, при низких положительных температурах порядка $+10^\circ\text{C}$ NH_4^+ поглощается сильнее, чем NO_3^- ; наибольшей величины поступление NH_4^+ достигает при температуре 25°C . Поглощение растениями NO_3^- также усиливается с увеличением температуры, опережает поглощение NH_4^+ при 23°C и продолжает нарастать, достигая максимума при 35°C .

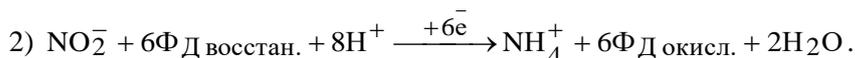
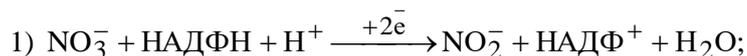
Из всех поступивших из почвы в растения соединений азота только аммоний метаболизируется непосредственно в корнях, превращаясь в азот аминокислот и амидов. Образование аминокислот путем присоединения аммиака к кетокислотам с участием соответствующих ферментов называется *прямым аминированием*. Азот в аминокислотах содержится в виде аминогруппы NH_2 . С участием соответствующих ферментов аланин, аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты могут передавать свои аминогруппы другим кетокислотам, в результате чего возникают новые аминокислоты. В этом случае идет *реакция переаминирования*, т.е. такой процесс, когда осуществляется перенос аминогруппы аминокислоты на кетокислоту и в результате образуются новые аминокислоты. Переаминирование особенно важно для синтеза белков, а также для процесса дезаминирования аминокислот, когда идет образование кетокислот и аммиака. Полученные при этом кетокислоты преимущественно служат для образования углеводов и липидов. Аммиак же идет на образование аминокислот в результате прямого аминирования кетокислот, которые получают из углеводов. Реакция переноса аминогруппы осуществляется с участием фермента аминотрансферазы.

Аммиак в свободном виде содержится в тканях растений в незначительных количествах. Накопление его, особенно при недостатке кетокислот – щавелевоуксусной, кетоглутаровой или фумаровой, являющихся продуктом неполного окисления углеводов, может привести к аммиачному отравлению растений. Однако растения способны связывать избыток свободного аммиака. Значительная часть его вступает во взаимодействие с ранее синтезированными аспарагиновой и глутаминовой аминокислотами с образованием соответствующих амидов – аспарагина и глутамина. Процесс образования амидов позволяет растениям избежать аммиачного отравления, создать резерв аммиака, который может быть использован ими в дальнейшем по мере необходимости. Кроме того, амиды играют важную роль в синтезе белков. Более простым способом связывания аммиака является образование аммонийных солей органических кислот. У растений с кислым клеточным соком (щавель, осоки, хвощи, бегония) содержание аммонийного азота в десятки раз превосходит количество амидного азота. Аммиак в растениях обезвреживается и при обра-

зовании мочевины. Исходным продуктом для синтеза мочевины служит аминокислота орнитин, которая, присоединяя аммиак и углекислоту, превращается в цитруллин. Последний, в свою очередь, присоединяет еще одну молекулу аммиака и образует аргинин. Аргинин под действием фермента аргиназы с участием воды расщепляется на орнитин и мочевину. Мочевина не токсична для растений, и после расщепления ферментом уреазой служит источником азота для синтетических процессов. Предотвращение нарушения обмена веществ, сохранение минерального азота для дальнейшего использования в процессах ассимиляции возможно и путем непосредственного окисления избыточного количества аммония в растениях до нитратов.

Нитратный азот может накапливаться в растениях в значительных количествах, не причиняя им вреда. Поступившие в растения ионы NO_3^- запасаются либо в вакуолях, либо в цитоплазме. Вакуолярный фонд, составляющий большую часть нитратов в клетке, является запасным компартментом и медленно взаимодействует с цитоплазматическим активным фондом. Это связано с тем, что нитратредуктаза, определяющая восстановление нитратов, находится в клетке вне вакуоли.

Азот входит в состав органических соединений исключительно в восстановленной форме. Поэтому включение нитратов в обмен веществ начинается с их восстановления, которое может происходить как в корнях, так и в листьях. Относительная доля участия этих органов в редукции нитратов является видовым признаком. Превращение нитрата в аммиак осуществляется в две стадии: первая из которых катализируется нитратредуктазой, а вторая – нитритредуктазой:



Фермент нитратредуктаза локализован в цитозоле клеток корня и листа, где и протекает процесс восстановления нитратов до нитритов. Нитритредуктаза локализована в хлоропластах листьев или пропластидах корней. Донором электронов в листьях служит восстановленный ферредоксин (Ф_d), который образуется при функционировании на свету фотосистемы I (ФС I). В корнях NO_2^- восстанавливается в пропластидах с использованием НАДФН, образующегося в пентозофосфатном цикле дыхания.

Использование различных источников восстановителя приводит к существенной разнице в энергозатратах на превращение NO_3^- в NH_4^+ в корнях и надземных органах растений. Если привести затраты к одному эквиваленту, то в листьях на восстановление 14 г азота нитрата расходуется 15 г глюкозы, а в корнях 60 г, т. е. в 4 раза больше. Такое преимущество перед корнями в энергетических расходах листья имеют лишь на свету.

Нитриты, образующиеся на первом этапе редукции нитратов, быстро усваиваются растительными клетками и не накапливаются, что связано с их высокой токсичностью и более высокой (в 5–20 раз) активностью нитритредуктазы по сравнению с нитратредуктазой. Поэтому в процессе восстановления нитратов до аммиака лимитирующей стадией является процесс редукции нитрата до нитрита.

Аммиак, поступивший в растение извне, образовавшийся при восстановлении нитратов или в процессе фиксации молекулярного азота, далее усваивается растениями в результате восстановительного аминирования ке-

токислот, поставляемых дыханием. Первичная ассимиляция аммиака происходит с участием таких ферментов, как глутаматдегидрогеназа, аспаратдегидрогеназа, глутаминсинтетаза, аланиндегидрогеназа, глициндегидрогеназа и карбомилфосфатсинтетаза. Включившись в аминокислоты и амиды, азот далее может переходить в другие углеродсодержащие вещества. Наиболее активно участвуют в метаболизации аммиака глутаминовая и аспарагиновая кислоты, их амиды, а также карбомилфосфат. Эти соединения образуют пул¹⁹ азотсодержащих веществ, из которых этот элемент может расходоваться на нужды растительного организма.

Азот для растений является лимитирующим элементом. В метаболизме он постоянно обновляется в составе конституционных и запасных веществ. Потребность в этом элементе растения испытывают с момента прорастания семян, образования корешка и ростка. Азот регулирует толщину клеточных стенок, продолжительность фаз клеточного деления и характер их дифференциации, а также жизненно важные физиолого-биохимические процессы. В онтогенезе растительного организма содержание азота в вегетативной массе увеличивается до фазы цветения, а затем уменьшается за счет оттока в формирующиеся генеративные органы. Максимальное количество азота содержится в товарной части урожая, несколько меньше его в листьях, а минимум – в стеблях.

При недостатке азота тормозится рост, ослабляется образование боковых побегов и кущение у злаков, уменьшается площадь листьев, интенсивность наступления фаз развития увеличивается, растения «торопятся» зацвести и дать урожай в ущерб количеству и качеству. Все это приводит к сокращению периода вегетативного роста, снижению фотосинтетического потенциала растения и чистой продуктивности фотосинтеза. Одновременно при этом уменьшается масса корней, но соотношение корней и надземной части при этом может несколько возрастать. Одно из ранних проявлений азотного дефицита – бледно-зеленая окраска листьев нижнего яруса, вызванная ослаблением синтеза пигмента хлорофилла. В молодых листьях такие симптомы появляются позже, поскольку азот может поступать из более старых листьев. Пожелтение нижних листьев указывает на то, что происходит реутилизация²⁰ данного элемента.

При недостатке азота накапливаются углеводы, которые не могут быть использованы для синтеза аминокислот и других азотных соединений. В этом случае углеводы используются для синтеза антоцианов, поэтому листья краснеют. Длительное азотное голодание растений ведет к разрушению хлорофилла и серьезному нарушению энергетического обмена растительного организма. Растения слабее используют световую энергию, раньше наступает световое насыщение, а компенсационная точка достигается при более высокой интенсивности света. Интенсивность дыхания несколько возрастает, но уменьшаются сопряженность окисления с фосфорилированием и выработка аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Кроме того, при азотном голодании растений энергетические затраты на поддержание структуры протоплазмы значительно возрастают. У растений, испытывающих дефицит азота, увеличивается интенсивность транспирации, т. к. в клетках уменьшается количество связывающих воду белков. В результате в клетках возрастает относи-

¹⁹ Пул — англ. pool буквально общий котел.

²⁰ Реутилизация – вторичное использование растениями элемента минерального питания, т. е. содержащиеся недостающий элемент вещества в старых листьях разрушаются, образующиеся продукты транспортируются в меристемы и там используются при образовании новых органов.

тельное количество воды, что и вызывает усиление транспирации. Свободные аминокислоты, входящие в состав клеточного сока, влияют на его осмотический потенциал, а значит и на поступление воды в клетку. Следовательно, обеспеченность растений азотом влияет на оводненность тканей. Все это приводит к снижению продуктивности.

Избыточное количество азота в почве также приводит к отрицательным последствиям, в частности, израстанию вегетативной массы, увеличению продолжительности вегетационного периода, снижению устойчивости растений к болезням и вредителям. Все это приводит к снижению урожая и ухудшению его качества.

Фосфор так же, как и азот, относится к наиболее дефицитным элементам. Его биофильность (0,75) приближается к биофильности серы (1,00). Несмотря на малое содержание в земной коре и в почве, его роль на Земле чрезвычайно велика. Без фосфора нет жизни. Фосфор входит в состав известной агрохимической триады – «азот, фосфор, калий». Содержание этого элемента в растениях колеблется в пределах 0,2–1,3 % от массы сухого вещества.

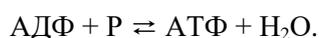
Фосфор поглощается корнями в виде окисленных соединений, главным образом остатка ортофосфорной кислоты – H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} . Ион PO_4^{3-} не имеет практического значения в питании растений, т.к. при величине рН, при которой развивается корневая система, его почти нет в почвенном растворе. В связи с этим источником фосфорного питания растений могут быть соли как ортофосфорной, так и пиррофосфорной кислоты. Среди солей ортофосфорной кислоты на первом месте стоят кальций-фосфаты, затем калий-фосфаты и магний-фосфаты. Для риса и других растений, принадлежащих к группе гигрофитов, наиболее существенным источником фосфорного питания служат железофосфаты. Кроме того, растения могут использовать и органические фосфаты – сахарофосфаты, фитин. Но доступность растениям этих соединений невелика и зависит от скорости их гидролиза в почве до поступления в растение. Последняя в значительной степени зависит от интенсивности выделения корнями растений фермента фосфатазы, осуществляющего непосредственное отщепление фосфорной кислоты от органических соединений.

Находящиеся в почвенном растворе фосфат-ионы благодаря диффузии и обменной адсорбции попадают в свободное пространство корня и проникают через клеточные стенки до плазмалеммы. Близ плазмалеммы они соединяются со специфичными для них носителями и проникают через мембрану в цитоплазму. Радиальное передвижение фосфат-иона в зоне поглощения корня до ксилемы происходит по симпласту, причем его концентрация в клетках корня в десятки-сотни раз превышает концентрацию в почвенном растворе. Транспорт по ксилеме осуществляется в основном или полностью в форме неорганического фосфата; в том же виде он достигает листьев и зон роста. Фосфор легко перераспределяется между органами; из клеток листьев он поступает в ситовидные трубки и по флоэме транспортируется в другие части растения, особенно в конусы нарастания и в развивающиеся плоды. При всех превращениях в растительном организме фосфор сохраняет степень окисленности. Собственно фосфорный обмен сводится лишь к присоединению или переносу остатка фосфорной кислоты, т. е. к *фосфорилированию*²¹ или *трансфосфорилированию*²².

²¹ *Фосфорилирование* – это присоединение остатка фосфорной кислоты к какому-либо органическому соединению с образованием эфирной связи.

В растениях фосфор находится в органических и минеральных соединениях. Небольшое количество этого элемента присутствует в клеточном соке в ионной форме. Минеральные соединения фосфора в основном представлены солями калия, кальция и магния. Они являются запасными фосфорсодержащими веществами и используются по мере надобности растительному организму на построение органических соединений. К важнейшим фосфорорганическим соединениям в растениях относятся нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, сахарофосфаты, фосфатиды, фосфопротеиды, фосфолипиды и фитин.

Роль фосфора в метаболизме растений разнообразна и чрезвычайно велика. Нуклеопротеиды участвуют в построении клеточных ядер. Фосфатиды контролируют проникновение и обмен веществ в клетках. Аденозинтрифосфорная кислота принимает участие в переносе, накоплении и трансформации химической энергии, необходимой для метаболических превращений. АТФ состоит из пуринового основания аденина, углевода рибозы и трех «остатков» фосфорной кислоты. В энергетическом обмене постоянно происходят превращения АДФ в АТФ и обратно по схеме:



Присоединяя фосфат и превращаясь в АТФ, аденозиндифосфорная кислота обогащается энергией. Переход АТФ в АДФ, наоборот, сопровождается выделением запасенной энергии. В разнообразных реакциях передачи энергии важная роль принадлежит и другой группе фосфорсодержащих соединений – ацилфосфатам. К ним относятся ацетилфосфат и 1,3-дифосфоглицериновая кислота. Из ацетилфосфата в растении синтезируется АТФ, а 1,3-дифосфоглицериновая кислота может передавать свою богатую энергией фосфатную группу АДФ, переводя последнюю в АТФ. Биологическая роль нуклеиновых кислот состоит в хранении, реализации и передаче генетической информации. Входя в состав витаминов, гормонов и коферментов (НАД, НАДФ, ФАД, КоА), фосфорные соединения выступают в качестве регулятора интенсивности биохимических процессов в растениях. Фосфорсодержащие коферменты принимают участие в различных метаболических реакциях. Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ), входя в состав различных дегидрогеназ, активирует водород (электрон) дыхательного субстрата и передает его акцептору. Передачу электронов по цепи в процессе окисления дыхательного субстрата осуществляют ферменты флавопротеиновой природы. Их коферментами являются флавиннуклеотиды (ФАД), содержащие фосфатную группу. Далек не полный ряд перечисленных процессов, в которых задействован фосфор, свидетельствует о его исключительной роли в обмене веществ растения.

Большая часть фосфора находится в репродуктивных органах и молодых интенсивно растущих частях растений. Фосфор ускоряет формирование корневой системы растений, она сильнее ветвится и глубже проникает в почву. Основное количество фосфора растения потребляют в первые фазы роста и развития, создавая его определенные запасы. В дальнейшем он легко реутилизируется. Хорошая обеспеченность растений фосфором способствует более экономному расходованию ими воды и повышению засухоустойчивости. Фосфор, улучшая углеводный обмен, способствует увеличению содержания сахаров в узлах кущения злаков и тканях многолетних трав, в результате чего повышается их

²² *Трансфосфорилирование* – это процесс, при котором остаток фосфорной кислоты, включенный в состав одного органического вещества, переносится на другое органическое вещество.

морозоустойчивость. Этот элемент также повышает устойчивость растений к болезням и вредителям. Оптимальное питание растений фосфором стимулирует процессы оплодотворения цветков, образования завязей и созревания плодов, а также ускоряет развитие растений, повышает урожай и его качество. Однако избыток этого элемента приводит к чрезмерно быстрому развитию растений и раннему созреванию плодов, в результате чего их урожай снижается.

При недостатке фосфора задерживается рост надземных органов и формирование плодов, т. к. нарушаются дыхание и фотосинтез, образуются более мелкие листья, молодые листья становятся сине-зелеными, а старые начинают желтеть от краев к центру, появляются небольшие некротические пятна. Постепенно листья засыхают. Как и при недостатке азота, корни сначала растут в длину быстрее, потом их рост замедляется, и они буреют. Из-за торможения гликолиза и цикла Кребса в клетках корней образуется меньше аденозинтрифосфорной кислоты и кетокислот, являющихся акцепторами аммиака, поэтому уменьшается поглощение растениями азота. В результате снижается синтез аминокислот и белков, что вызывает торможение роста. Уменьшение количества кетокислот тормозит и темновое поглощение диоксида углерода корнями, т. к. кетокислоты являются его акцепторами. Недостаток фосфора снижает интенсивность фотосинтеза сильнее, чем недостаток других элементов минерального питания. При недостатке фосфора наблюдается аномальный круговорот сахаров в растении: возникающие в процессе фотосинтеза углеводы сначала транспортируются в корень, а потом возвращаются обратно в лист, т. к. без фосфора в корнях не происходит гликолиз. Фосфорная недостаточность у растений особенно остро проявляется при холодной дождливой погоде.

Калий является столь же незаменимым элементом в жизни растений, как азот и фосфор, причем из всех катионов калий необходим растениям в наибольшем количестве. Содержание этого элемента в растениях колеблется в пределах 0,5–3,5 % сухой массы. Калий поглощается корнями в форме катиона K^+ и остается в растении как свободный заряженный ион, образуя лишь слабые связи с протоплазмой. Примерно 79 % этого элемента в виде ионов находится в клеточном соке, 20 % – в цитоплазме и лишь 1 % — в необменно-поглощенном состоянии коллоидами клетки. В тканях растений образуется особый класс циклических пептидов – дипептиды, которые способствуют проницаемости клеточных мембран для калия. С дипептидом калий может комплексоваться, легко преодолевать мембранный барьер и поступать в клетку против градиента концентрации. Этим объясняется превышение содержания калия в растениях над его количеством в почвенном растворе.

А.И. Перельман (1972), используя показатели биофильности – отношение среднего содержания элемента в живом веществе к среднему содержанию его в литосфере, объединил все химические элементы в так называемый ряд биофильности: N – 106; S – 1; B – 0,83; P – 0,75; Ca – 0,17; K – 0,12; Mo – 0,09; Mg – 0,02; Co – 0,01; Zn – 0,006; Cu – 0,004; Fe – 0,002. Согласно предложенной им классификации, первые места в этом ряду, как биофильные занимают азот, сера, бор, фосфор и кальций. Калий наряду с такими элементами, как молибден, магний, кобальт, цинк, медь и железо, относится к группе среднего и интенсивного биологического накопления. По мнению В.Б.Ильина (1982), суждение о биофильности химических элементов более верно при сопоставлении их концентраций в растительной ткани. В этом случае последовательное, в порядке убывания, расположение концентраций образует следующий ряд биофильности элементов: калий – азот – кальций – магний – фосфор.

Источником калия для растений являются, прежде всего, водорастворимые и обменно-поглощенные формы элемента. В растительных клетках калий высокоподвижен и легко реутилизируется. В растениях этот элемент в основном сосредоточен в молодых растущих тканях, характеризующихся высоким уровнем обмена веществ: меристемах, камбии, молодых листьях, побегах, почках. Передвижению калия из старых листьев в молодые способствует натрий, который может замещать его в тканях растений, завершивших свой рост.

Калиевые насосы – главный механизм устьичных движений. Устьица открываются и закрываются при изменении тургора, вызванного интенсивным транспортом ионов калия между замыкающими клетками устьиц и примыкающими к ним клетками эпидермиса. Когда устьица открыты, замыкающие клетки содержат больше ионов калия.

Величины корневого давления и осмотического потенциала клеточного сока зависят от концентрации ионов калия. Следовательно, для поступления воды растению нужно поглотить значительное количество калия.

Калий играет в клетке регуляторную роль, изменяя конформацию белковых молекул в мембране и белков-ферментов. Он служит основным противоионом для нейтрализации отрицательных зарядов неорганических и органических анионов. Именно присутствие калия в значительной степени определяет коллоидно-химические свойства цитоплазмы, что существенно влияет на все физиолого-биохимические процессы, происходящие в клетке. Он способствует поддержанию состояния гидратации коллоидов цитоплазмы, регулируя ее вододерживающую способность. Калий стимулирует процесс фотосинтеза, усиливая отток углеводов из мест их образования к местам отложения и превращения моносахаров в ди- и полисахариды. Не входя непосредственно в состав ферментов, этот элемент активизирует их работу. Калий необходим для включения фосфора в органические соединения, реакций переноса фосфорных групп, синтеза белков и полисахаридов. Он участвует в синтезе рибофлавина, стимулирует ряд ферментов цикла Кребса. Многие ферменты, участвующие в синтезе белка, так же требуют его присутствия. Калий способствует лучшему использованию железа при синтезе хлорофилла, снижает транспирацию, тем самым поддерживая тургорное состояние клеток. Он влияет на образование клеточных оболочек, в результате чего повышается прочность стеблей и их устойчивость к полеганию. При достаточном обеспечении калием у растений повышается устойчивость к болезням и вредителям. Этот элемент является стабилизатором урожая. В тех регионах, где метеорологические условия подвержены значительным изменениям по годам, обильное удобрение калием способствует меньшей зависимости урожая от погоды.

Критический период в потребности калия приходится на ранние стадии роста и развития растений. Наибольшее же его количество поглощается в период интенсивного нарастания вегетативной массы. Калий присутствует в почве в больших количествах, однако, получение высоких урожаев невозможно без дополнительного внесения калийных удобрений.

При недостатке калия резко снижается содержание макроэргических соединений, подавляется синтез сахарозы и ее транспорт по флоэме, замедляется синтез белка. Последнее приводит к торможению роста побегов и к накоплению аммиачного азота в листьях, что может быть причиной аммиачного отравления. При дефиците калия снижается функционирование камбия, нарушаются процессы деления и растяжения клеток, а также развития сосудистых тканей и уменьшается толщина клеточных оболочек у эпидермиса.

Недостаток калия снижает интенсивность фотосинтеза из-за уменьшения скорости оттока ассимилятов из листьев. При исключении калия из питательной смеси в хлоропластах не образуются тилакоиды, приостанавливается рост растений, и они погибают. При значительном недостатке калия листья желтеют с краев. В дальнейшем их края и верхушки приобретают бурую окраску, иногда с красными «ржавыми» пятнами, а затем происходит отмирание и разрушение этих участков. Листья при этом выглядят как бы обожженными (краевой ожог листа).

Избыток калия в почве препятствует поглощению растениями ионов кальция и магния.

Кремний необходим для роста и развития растений. Среднее содержание его в растениях составляет 0,5 % и изменяется в диапазоне от 0,2 до 20 % сухой массы. Растения поглощают этот элемент в виде иона силиката и в форме монокремниевой кислоты. Поступивший в растения кремний в форме монокремниевой кислоты аккумулируется и полимеризуется либо в эпидермальных тканях, образуя двойной кутикулярный слой, либо трансформируется в различные виды фитолитов. Кремний используется растениями для построения клеточных стенок, формирования прочных тканей и скелета. Особенно много его в клеточных стенках. Поглощение кремния растениями селективно и не зависит от транспирационного тока, но связано с аэробным дыханием и процессами гликолиза в корнях. В растениях этот элемент присутствует в трех формах: ионной, коллоидной, труднорастворимой. При этом на долю труднорастворимого кремния приходится 90 % от общего его количества в растении. Содержание ионного кремния в зависимости от культуры колеблется от 0,5 до 8 %. Коллоидная кремниевая кислота в растении может составлять до 2 % массы сухого вещества. У ряда растений этот элемент находится в виде биогенного опада.

Кремнию принадлежит важная роль в обмене веществ. Наряду с фосфором он является основой биосинтеза макроэнергических соединений. Кремний входит в состав макроэнергических силикатофосфатов, что обуславливает большую эффективность биоэнергетики кремниевых растений. Этот элемент может входить в состав нуклеотидов и тем самым образовывать в скелете нуклеиновых кислот сахаросиликатные участки, придавая им повышенную прочность. В растениях функционирует специфический фермент силикатаза, осуществляющий включение неорганического кремния в органические соединения. Кремний влияет на активность нитратредуктазы, пероксидазы, инвертазы и фосфатазы.

Оптимизация кремниевого питания растений приводит к увеличению массы корней, их объема, общей адсорбирующей и активно поглощающей поверхности. Кремний стимулирует дыхание корней, в результате чего создаются благоприятные условия для поглощения растениями элементов минерального питания из почвы. Под его воздействием у растений увеличивается количество вторичных корешков, что создает благоприятные условия для поглощения воды и элементов минерального питания. Кремний является одним из основных компонентов коронарных клеток корневого чехлика. Он способствует реализации функций корневого чехлика: а) предохранение растущей зоны, в первую очередь апикальной меристемы, от повреждения при соприкосновении с почвой; б) облегчение продвижения кончика корня в почве; в) восприятие геотропического стимула, обеспечивающее правильную ориентацию корней в пространстве.

Хорошая обеспеченность растений кремнием приводит к увеличению площади листьев и создает благоприятные условия для биосинтеза необходимого количества фотосинтетических пигментов. У таких растений эффективнее

работают светособирающие комплексы, расположенные в тилакоидах хлоропластов, что приводит к усилению интенсивности фотосинтеза. Кремний влияет на механическую прочность тканей, что препятствует полеганию растений и способствует выпрямлению листьев. Вследствие этого растения и отдельные листья не затеняют друг друга, снижается их конкуренция за свет и возрастает продуктивность фотосинтеза. Таким образом, существует связь между обеспеченностью растений кремнием и его фотосинтетической деятельностью.

Кремний повышает устойчивость растений к полеганию и засолению, частично нейтрализует токсическое действие тяжелых металлов, повышает доступность фосфатов почвы и удобрений. Под воздействием этого элемента повышается стойкость растений к болезням и повреждению насекомыми. Кремний, локализуясь под кутикулой в виде тонкого слоя кремний-целлюлозной мембраны, предохраняет растение от излишнего испарения, тем самым снижает интенсивность транспирации. Кроме того, усвоение кремния сопряжено с поглощением натрия и калия. Поэтому в условиях почвенного засоления растения способны накапливать повышенные количества кремния, что, в свою очередь, увеличивает устойчивость их к засолению.

Недостаток кремния задерживает рост растений и повышает их восприимчивость к болезням и вредителям. Исключение его из питательной среды в период репродуктивной стадии развития вызывает уменьшение урожая и ухудшение качества продукции. При отсутствии в питательной среде кремния нарушается ультраструктура и функции клеточных органелл, что приводит к гибели растения.

2.2 Мезоэлементы

Сера. Содержание серы в растениях составляет 0,005–1 % сухой массы. В растения она поступает через корни в форме иона SO_4^{2-} , а также поглощается листьями из атмосферы в виде SO_2 . Трансмембранный перенос сульфата осуществляется в котранспорте с ионом H^+ или в обмен на ионы HCO_3^- . Источником серы для питания растений являются сульфаты кальция, магния, калия, а на солонцах и сульфаты натрия. В растениях этот элемент содержится в окисленной и восстановленной формах. Содержание и соотношение этих форм в растениях зависят как от активности процессов редукции и ассимиляции сульфата, так и от концентрации SO_4^{2-} в питательной среде. Окисленная форма серы – исходный продукт для синтеза белков. Она же является и конечным продуктом при их распаде. В молодых активно растущих органах растений, где преобладают синтетические процессы, сера находится преимущественно в восстановленной форме – в составе сульфгидрильных групп и дисульфидных связей. По мере завершения онтогенеза растений, когда начинают преобладать процессы гидролиза над синтезом, в них возрастает количество окисленных соединений серы.

Сера является составной частью трех важнейших аминокислот – цистина, цистеина и метионина, которые могут находиться в растениях как в свободном виде, так и в составе белков. Протеин хлоропластов и цитоплазмы богат серой, что определяет ее непосредственное участие в фотосинтезе. Входя в состав биотина, тиамина, коэнзима А, глутатиона и других коферментов, сера принимает участие в аэробной фазе дыхания и синтезе жиров. Серосодержащая пара цистин-цистеин, а также присутствующий в любой клетке олигопептид-глутатион, имеющий группу SH, участвуют в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в растительном организме. Коферменты

НАД, НАДФ, ФАД, присоединяясь через сульфгидрильную группу к белкам, выполняющим роль ферментов, участвуют в процессах, связанных с отщеплением и передачей ионов водорода. Через тиофильную связь (C~S~C) в коферменте тиаминпирофосфате сера усиливает процесс дыхания. Входя в состав ферредоксинов, этот элемент контролирует обмен негеминового железа. Наконец, сера в виде аниона SO_4^{2-} участвует в общих процессах ионного равновесия в клетках растений. Эти редокс-системы могут связывать или освобождать атомы водорода в зависимости от преобладающих условий в клетке.

Недостаточное снабжение растений серой тормозит синтез серосодержащих аминокислот и белков, снижает фотосинтез и подавляет рост растений, особенно надземных органов. При серном голодании у растений нарушается формирование хлоропластов и возможен их распад. Внешнее проявление серного голодания напоминает недостаток азота: листья растений становятся светло-зелеными, а позднее желтыми, частично с красным оттенком. Однако, если недостаток азота сначала проявляется на старых листьях, то признаки серного голодания – на молодых; стебли становятся тонкими, одревесневшими, жесткими и хрупкими. Это показывает, что отток серы из более старых листьев не может компенсировать недостаточное снабжение ею растений через корни. Поскольку сера входит в состав витамина **В₁** (тиамина), сильно влияющего на рост корней, то при ее недостатке быстро снижается интенсивность роста корней.

Кальций. Содержание кальция в растениях составляет 0,05–0,5 % в расчете на сухую массу. В растениях этот элемент находится как в свободном, так и в адсорбированном состоянии в виде различных солей, которые сосредотачиваются в вакуолях или в клеточных стенках в форме фосфатов кальция, карбонатов и особенно оксалата кальция. Источником для питания растений служат карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты и другие неорганические соли кальция, а также гумат кальция. Поступает он в растение в виде катиона Ca^{2+} с транспирационным потоком. Этот элемент необходим растению уже в фазе прорастания семян. Роль кальция в развитии растения многосторонняя. Он входит в состав ядра, митохондрий, рибосом, пластид, цитоплазмы, клеточной стенки и других органоидов и включений клетки и необходим для поддержания их структуры. Кальций входит в состав мембран, соединяя отрицательно заряженные «головки» фосфо- и гликолипидных молекул с отрицательно заряженными радикалами белковых глобул. Так, кальций стабилизирует структуру мембран, поэтому его присутствие необходимо для их нормального функционирования. При выращивании растений в среде с недостатком кальция увеличивается проницаемость мембран, и они перестают быть барьером, препятствующим свободной диффузии ионов. Кальций является также составной частью пектиновых веществ, соединяющих стенки клеток друг с другом, без него не образуется плазмалемма. Кальций усиливает обмен веществ, играет важную роль в фотосинтезе и передвижении углеводов, в процессах усвоения азота растениями, ускоряет распад запасных белков семени при прорастании. Он регулирует кислотно-щелочное равновесие в клетке, изменяет коллоидное состояние цитоплазмы, увеличивая вязкость и снижая оводненность. Кальций принимает участие в поддержании структуры хромосом, являясь связующим звеном между ДНК и белком. Будучи вторичным мессенджером, кальций участвует в передаче сигнала, полученного клеткой, к геному. В результате активируются многие ферменты – дегидрогеназы, амилазы, фосфатазы, киназы, липазы. Его действие основано на участии в образовании четвертичной структуры белка, создании мостиков

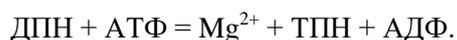
в фермент-субстратных комплексах, влиянии на состояние аллостерических центров. Регулирующее влияние кальция на обмен веществ зависит также от его взаимодействия с кальциевым внутриклеточным рецептором – белком кальмодулином. Комплекс кальций-кальмодулин активирует протеинкиназы, транспортную Са-АТФ-азу, АТФ-азу актомиозина, фосфодиэстеразу и другие ферментные системы клетки. С участием кальцийсодержащего фермента – кальмодулина регулируется концентрация внутриклеточного кальция. Кроме того, комплекс Са-кальмодулин контролирует сборку микротрубочек ахроматинного веретена, образование цитоскелета клетки и формирование клеточной стенки. Влиянием ионов кальция на сборку-разборку элементов цитоскелета объясняется его необходимостью для нормального течения митоза. Кальций участвует в слиянии везикул аппарата Гольджи при формировании фрагмопласта²³ и новой клеточной стенки. За кальцием признают функцию обезвреживания в растениях щавелевой кислоты. Велика роль этого элемента как антагониста других катионов. Задерживая избыточное поступление в клетку одних элементов, он в то же время стимулирует поглощение других.

Кальцию принадлежит важная роль в восстановлении и поддержании уравниваемости почвенного раствора, чем обеспечивается нормальное поступление элементов минерального питания в корневую систему. При недостатке кальция, в первую очередь, страдают молодые меристематические ткани и корневая система растения. У делящихся клеток не образуются новые клеточные стенки и в результате возникают многоядерные клетки. Недостаток кальция приводит к набуханию пектиновых веществ, что вызывает ослизнение клеточных стенок и разрушение клеток. В результате корни, листья и отдельные участки стебля загнивают и отмирают. У растений, испытывающих кальциевое голодание, снижается устойчивость к неблагоприятным условиям внешней среды. Недостаток этого элемента при возделывании сельскохозяйственных культур чаще может наблюдаться на солонцеватых почвах и почвах легкого гранулометрического состава.

Магний. Общее содержание магния в растениях в расчете на сухую массу составляет 0,05–0,5 %. Содержится в клетке в виде свободных или адсорбированных ионов, а также в хелатной форме. Всего в прочносвязанном состоянии может находиться до 50 % элемента. Роль магния в питании растений определяется, в первую очередь, его присутствием в составе молекулы хлорофилла в количестве около 3 % от массы. Магний находится также в составе основного фосфорсодержащего запасного органического соединения – фитина, обнаружен в пектиновых веществах. Немного магния содержится в клеточном соке. Он является структурообразователем, входя в состав оргanelл клеток и клеточных стенок. Магний поддерживает структуру мембран, соединяя, как и ионы кальция, отрицательно заряженные белковые молекулы с «головками» мембранных липидов. Этот элемент выполняет важную функциональную роль в составе большого числа ферментов. Магний активирует рибулезодифосфат карбоксилазу, фосфокиназу, АТФ-азу, енолазу, ферменты цикла Кребса, пентозофосфатного пути, спиртового и молочного брожения и целый ряд других ферментативных систем. Он также активирует ДНК- и

²³ Фрагмопласт – характерная фигура (структура) в экваториальной плоскости делящейся клетки, образуемая остатками соединительных тканей митотического веретена между двумя ядрами в телофазе митоза. Является основой формирования клеточной стенки между дочерними клетками.

РНК-полимеразы и процессы транспорта электронов при фосфорилировании. Как основной атом молекулы хлорофилла, магний играет решающую роль в фотосинтезе и не может быть заменен никаким другим элементом. Он необходим для синтеза каротиноидов и протопорфирина IX – непосредственного предшественника хлорофилла. Этот элемент принимает участие в реакции фотохимического разложения воды при фотосинтезе с выделением кислорода и переводом водорода к акцептору – трифосфопиридиннуклеотиду (ТПН), который образуется при участии аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Магний катализирует образование АТФ, способствуя сохранению энергии, и активизирует киназу дифосфопиридиннуклеотида (ДПН), участвуя, таким образом, в образовании акцептора водорода:



Помимо всего этого, магний регулирует перенос поглощенной энергии между фотосистемами I и II. Этот элемент участвует в создании необходимого ионного равновесия в цитоплазме, обеспечивающего функционирование коллоидов клетки. Магний – необходимый элемент в процессах трансформации фосфорных соединений, тесно связанных с дыханием и энергетическими преобразованиями. Он поддерживает структуру рибосом, связывая РНК и белок. Большая и малая субъединицы рибосом ассоциируются вместе лишь в присутствии магния, поэтому синтез белка не идет при недостатке магния, а тем более в его отсутствие. Без магния не могут образовываться и функционировать митохондрии. При его недостатке накапливаются моносахариды, тормозится превращение их в полисахариды, слабо функционирует аппарат синтеза белка, рибосомы диссоциируют на субъединицы, нарушается процесс формирования пластид. При недостатке магния увеличивается активность пероксидазы, усиливаются процессы окисления в растениях, а содержание аскорбиновой кислоты и инвертного сахара снижаются.

Магниевое голодание приводит к изменению окраски листьев: она становится более светлой, даже желтоватой, при этом жилки остаются зелеными, а поверхность листа между ними светлеет. Постепенно пожелтевшая часть листа буреет и ткань отмирает. Признаки магниевое голодания проявляются прежде всего на старых листьях растений. Острый дефицит магния вызывает «мраморность» листьев, их скручивание и пожелтение. Недостаток этого элемента, как правило, может наблюдаться на солонцеватых почвах, переудобренных калием или аммонийными формами азота, а также почвах легкого гранулометрического состава, которые слабо удерживают соли магния и легче теряют их с фильтрационными водами. Поглощение магния растениями зависит и от концентрации иона Ca^{2+} в почвенном растворе. Растения могут страдать от недостатка магния даже при высоком содержании его в почве, если отношение $\text{Ca}:\text{Mg}$ в почвенном растворе больше 11. При недостатке магния он накапливается в основном в репродуктивных органах. Дефицит магния усиливает окислительные процессы в растениях, что обуславливает меньшее образование женских цветков у раздельнополых растений. У растений, испытывающих недостаток магния, задерживается цветение, а сами цветки менее интенсивно окрашены.

Железо. Содержание железа в растениях составляет 0,01–0,08 % сухого вещества. Поступает оно в растение в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также в незначительных количествах в форме молекул хелатных соединений. Лишь небольшая часть поглощенных растением ионов железа остается в растворен-

ной или связанной форме. Основное количество этого элемента сосредотачивается в белке хлоропластов. В растительном организме участие железа в процессах обмена веществ чрезвычайно обширно и отражается на активности и характере метаболизма потребляемых растением элементов питания. Железо входит в состав цитохромов – переносчиков электронов, участвующих в процессе дыхания, а также окислительных ферментов цитохромоксидазы, пероксидазы и каталазы. Во всех этих ферментах железо присутствует в протетической группе в виде гема, в котором центральный атом железа связан с четырьмя пиррольными кольцами, соединенными в большую циклическую структуру. В таких ферментах железо функционирует благодаря своей способности обратимо окисляться и восстанавливаться ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$). Аналогичным образом может действовать и негеминовое железо. Железо является составной частью ферредоксина – соединения, функционирующего в качестве переносчика электронов в процессе фотосинтеза. В отличие от цитохромов, ферредоксин содержит железо, лабильно связанное с серой по типу сульфида. С помощью ферредоксина осуществляется фосфорилирование, при котором энергия света превращается в химическую, накапливаемую в АТФ и НАДФН. Железо является составной частью ферментов, катализирующих синтез предшественников хлорофилла – протопорфиринов, аминолевулиновой кислоты. Предполагают, что железо участвует в образовании белков хлоропластов. Оно входит в состав леггемоглобина – железосодержащего белка корневых клубеньков бобовых растений, фиксирующих атмосферный азот. Негеминовое железо обнаружено в составе активного центра фермента нитрогеназы, катализирующего азотфиксацию в бактериоиде корневых клубеньков.

Растения могут включать железо в негеминовой форме в запасные вещества. В частности, оно обнаружено в ферритине, который находится в хлоропластах и представляет собой железосодержащий белок. Основное назначение ферритина – снабжение клетки железом.

Недостаток железа тормозит два важнейших процесса энергообмена растения – фотосинтез и дыхание, и вызывает глубокий хлороз развивающихся листьев. При остром дефиците железа листья могут стать белыми. Дефицит железа является проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку большая часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для роста растений форм этого элемента. В то же время растения могут страдать от избытка железа в питательной среде. На почве, обогащенной растворимыми формами железа, чрезмерное его поглощение может привести к токсическому воздействию на растения. Наиболее вероятно это имеет место на кислых сульфатных, пойменных почвах, сильноокислых почвах – ультисолях, оксисолях. Критический уровень железной недостаточности, оптимум и уровень токсической концентрации для большинства растений находится соответственно в пределах значений: 10–115, 30–250 и 250–500 мг/кг сухой массы.

Натрий. Среднее содержание натрия в растениях 0,02 % сухой массы, а обычный диапазон концентраций его колеблется от 0,008 до 2,5 %. В растениях натрий поступает в виде катиона Na^+ . Для большого числа растений отмечено весьма неравномерное распределение этого элемента по отдельным тканям и органам. Как правило, избыток поглощенного натрия аккумулируется в корнях, тогда как в побегах, особенно в листьях и генеративных органах, содержание его длительное время сохраняется практически неизменным. Натрия много в растениях-галофитах, растущих на засоленных почвах. У

этих растений он играет важную роль в поддержании кислотно-щелочного равновесия, регулирует осмотическое давление и влияет на содержание воды в тканях. Натрий выполняет роль кофактора в процессах фотофосфорилирования, тем самым способствует повышению интенсивности и чистой продуктивности фотосинтеза. Положительное влияние натрия на жизнедеятельность растений в основном зависит от их биологических особенностей и обеспеченности калием. Различают четыре группы растений: 1) растения, требующие натрия при недостатке калия в почвенном растворе (люцерна, ячмень, овес, томаты, капуста брюссельская, морковь); 2) растения, испытывающие малую потребность в натрии при недостатке калия в почвенном растворе (кукуруза, клевер красный, латук, лук, картофель); 3) растения, испытывающие небольшую потребность в натрии при достаточном количестве калия (горох, пшеница, крестоцветные); 4) растения, сильно нуждающиеся в натрии при достаточном количестве калия (сельдерей, свекла, турнепс).

Предполагается существование в растительных клетках мембранной Na,K-АТФ-азы и участие натрия в работе ионных насосов. У натриефильных растений этот элемент усиливает отток углеводов из листьев в генеративные органы. При повышенном содержании в питательной среде нитратов растения испытывают большую потребность в натрии. При его недостатке в растениях накапливаются нитраты.

Натрий оказывает положительное влияние на активность фермента нитратредуктазы. Недостаток этого элемента ограничивает фиксацию атмосферного азота свободноживущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями бобовых культур. В незначительных концентрациях он может оказать положительное воздействие на почву. Например, натрий может вытеснить из почвенного поглощающего комплекса калий и другие необходимые элементы и делать их более доступными для питания растений, тем самым оказывая на растения опосредованное положительное влияние. Однако излишнее количество натрия в почве приводит к образованию вредной для растений соды и ухудшению физических свойств почв.

Хлор. Среднее содержание хлора в растениях составляет 0,01 % сухой массы. Источником доступного растениям хлора в почве могут быть осадки, морские брызги, почвенные минералы, удобрения и растительные остатки. Этот элемент поступает в растение с транспирационным током в виде ионов и сосредотачивается, главным образом, в клеточном соке. Хлор в организме растений не встречается в каких-либо прочных соединениях, а находится в ионной форме, и только небольшая часть этого элемента находится в непрочной адсорбированной связи с протоплазмой клетки. Хлор положительно влияет на оводненность тканей и набухаемость протоплазмы клеток. Перемещаясь вместе с калием, он поддерживает в клетках электронейтральность. Хлор участвует в регуляции тургора в тех случаях, когда он доступен, но не является абсолютно необходимым для этого процесса. В процессе фотосинтеза хлор воздействует на активность ферментов, причастных к фотолизу. Он участвует в энергетическом обмене у растений, активизируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование. Хлор необходим для активации и выделения кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В пользу участия этого элемента в фотосинтезе свидетельствует также факт его необходимости при автотрофном питании хлореллы и почти полной ненужности при гетеротрофном. Хлор положительно влияет на поглощение кислорода корнями, что важно для нормального хода процессов окисления углеводов при

дыхании. Имеются данные в пользу причастности хлора к азотному обмену растений; под влиянием хлорид-анионов ускоряется включение минеральных форм азота в органические соединения и биосинтез аминокислот.

Признаком дефицита хлора является хлороз листьев, но он заметен только в строго контролируемых опытных условиях с водными культурами. Капуста, свекла, морковь, салат, помидоры не могут нормально развиваться при полном исключении хлора из питания. Однако в практике чаще приходится сталкиваться с избытком хлора, особенно в засушливых условиях. К хлорофобным растениям, отрицательно реагирующим на повышение концентрации в почвенном растворе хлора, относятся земляника, картофель, крыжовник, помидоры, смородина и фасоль. При его избытке наблюдается хлорный токсикоз, который у чувствительных к этому элементу культур вызывает ожог листьев. Избыток хлора нарушает обмен веществ в растениях, в частности, ухудшает углеводный обмен, тормозя превращение простых углеводов в ди- и полисахариды, о чем свидетельствуют повышение содержания моносахаридов и низкий уровень сахарозы в листьях. Повышенное поступление хлора в растение снижает содержание белкового азота в листьях. Его избыток, наряду с угнетением синтеза белков, тормозит и образование аминокислот. В условиях повышенной концентрации хлора в питательной среде у растений возрастает интенсивность дыхания, что отрицательно сказывается на их жизнедеятельности, поскольку способствует большему расходу органического вещества при пониженном уровне фотосинтеза.

Алюминий. Среднее содержание алюминия в растениях 0,02 % сухой массы. Поступает он в растения в виде ионов. Поглощение алюминия из почвенного раствора корнями проходит в два этапа: в начале происходит накопление ионов алюминия в свободном пространстве корня, затем – внутри клеток. Поступая с свободное пространство, алюминий активно взаимодействует с клеточными стенками, поверхностью протопластов, осаждается в виде гидроокиси или фосфатов. Часть ионов, преодолев мембранный барьер, поступает внутрь клетки. Это приводит к их взаимодействию непосредственно с протоплазмой, накоплению в ядрах и митохондриях.

Алюминий – необходимый элемент для растений, нужный в очень малых количествах, выше которых он ядовит. В пользу необходимости его говорят следующие факты. Алюминий, хотя и не входит в состав аскорбиноксидазы, является специфическим активатором этого фермента. Обнаружено, что этот элемент – специфический активатор сукцинатдегидрогеназы и пектинполигалактуроназы, и наряду с медью и железом активирует деятельность пиридоксалевого ферментов. Алюминий обнаружен в высокоочищенных препаратах РНК, ДНК и в фитохроме. Это указывает на возможность участия его в сохранении необходимой конфигурации молекул нуклеиновых кислот. Концентрации алюминия в почвенном растворе порядка $1 \cdot 10^{-4}$ М стимулируют рост корней и надземных органов, оказывают положительное влияние на размеры ассимиляционного аппарата и повышают интенсивность фотосинтеза. Алюминий, способствуя увеличению числа и размеров клубеньков, оказывает положительное влияние на симбиотическую азотфиксацию бобовыми культурами. Особенно велико его значение в обмене веществ у гидрофитов. У представителей этой группы растений алюминий стимулирует завязывание семян. При отсутствии этого элемента в питательной среде поры папоротника не способны образовывать нормальный гаметофит. Больше всего в нем нуждаются растения – аккумуляторы алюминия. При недо-

статке алюминия у отдельных растений наблюдается хлороз листьев. Это особенно ярко проявляется у чая. Однако высокие концентрации этого элемента в питательной среде токсичны для всех без исключения растений. При поглощении растениями больших количеств алюминия он связывается с фосфором, что в итоге приводит к фосфорному голоданию.

2.3 Микроэлементы

Бор. Содержание бора в растениях составляет 1–20 мг/кг сухого вещества. Поступает он в растения в форме аниона. Поглощение бора возможно как в результате пассивного диффузного поступления в корни, так и под метаболическим контролем. Перемещение его из корней в надземные органы совершается исключительно пассивно вместе с транспирационным потоком.

Бор, благодаря особому строению электронной оболочки атома, может легко вступать в соединения почти со всеми химическими элементами, вследствие чего он участвует в образовании и поддержании структуры межмолекулярных и надмолекулярных комплексов биополимеров, прежде всего, белков, нуклеиновых кислот, липидов и полисахаридов. Комплексы перечисленных биополимеров лежат в основе важнейших компонентов клетки – рибосом, мембранного аппарата, хроматина и клеточных стенок. О значении бора в формировании клеточных стенок растений свидетельствует содержание ксиланы и арабинозы – составных компонентов гемицеллюлоз в проводящей системе, только у растений получивших дополнительно бор. Бор в растениях образует комплексы с такими органическими соединениями, как *d*-фруктоза, α -галактоза, α - и *d*-глюкоза, глицерин, α -маннит, пиридоксин и салициловая кислота. Этот элемент легко взаимодействует с метиловым спиртом – одним из компонентов пектиновых веществ.

Функции бора в растительном организме, прежде всего, связаны с метаболизмом углеводов; переносом сахаров через мембраны; синтезом ДНК, РНК и фитогормонов; образованием клеточных стенок и развитием тканей. Образование комплексов бора с углеводами влияет на направление расположения мицелл целлюлозы в клеточной стенке, что увеличивает его эластичность. Его роль особенно существенна в переносе сахаров через мембраны, поскольку боратнополисахаридный комплекс более подвижен, нежели полярные молекулы сахаров. Значительное влияние бор оказывает на фотосинтетическую деятельность растений: способствует увеличению количества и размеров хлоропластов, содержания хлорофиллов и каротиноидов в листьях, интенсивности фотосинтеза в утренние и вечерние часы и снижению полуденной ее депрессии, что связано с повышением водоудерживающей силы клеток. Бор принимает участие в процессах оплодотворения и плодоношения: необходим для формирования жизнеспособной пыльцы и способствует быстрому ее прорастанию и росту пыльцевых трубок. Важная роль этому элементу отводится в фенольном обмене. Бор, как хороший комплексообразователь, связывает фенол в нетоксичное соединение. Этот элемент не входит в состав ферментов, но благодаря способности образовывать комплексы с полигидроксильными соединениями, влияет на скорость и направленность ферментативных реакций. В частности, бор воздействует на активность каталазы, инвертазы, оксидазы индолилуксусной кислоты, пероксидазы, полифенолоксидазы, пектазы и глюкозидазы. Бор стимулирует образование клубеньков на корнях бобовых растений. Под его воздействием повышается фиксация атмосферного азота этими растениями.

При недостатке бора нарушаются синтез нуклеиновых кислот, а также образование, превращение и транспорт углеводов, формирование репродуктивных органов, происходят гибель меристематических клеток и деградация проводящей системы растений. Бор не может реутилизироваться, так как он не поступает из старых органов растения в молодые.

Характерным признаком борного голодания является появление черных некротических пятен на молодых листьях и верхушечных почках. У растений, испытывающих недостаток бора, накапливаются кофейная и хлорогеновая кислоты, ингибирующие рост; клетки плохо дифференцируются, нарушается развитие проводящей системы, листья становятся тонкими, цветки не образуются. В ситовидных трубках коагулирует цитоплазма, поэтому отток сахаров по флоэме резко тормозится, и они накапливаются в листьях. При недостатке бора искривляются и сжимаются сосуды, что нарушает транспорт воды и элементов минерального питания в клетки роста. Недостаток углеводов, воды и минеральных солей вызывает отмирание точек роста стеблей и корней. У растений, испытывающих недостаток бора, корни плохо снабжаются кислородом, снижается иммунитет.

Симптомы борного голодания для отдельных сельскохозяйственных культур следующие: сахарная и кормовая свекла заболевают гнилью сердечка, столовая свекла – внутренней черной пятнистостью, у льна отмирает точка роста вследствие поражения его бактериозом, у подсолнечника наблюдается побурение верхушки и прекращение роста молодых листьев, у картофеля отмечается повышенная заболеваемость клубней поршой, у табака наблюдается усыхание верхушки, у плодовых культур под кожицей мелких плодов проявляются пробковые пятна, у косточковых плоды поражаются гуммозом и опробковением, у виноградных саженцев наблюдается некроз сосудов древесины. Эти болезни особенно проявляются в жаркие засушливые годы.

Кобальт. Содержание кобальта в растениях составляет 0,02–12 мг/кг сухой массы. Он поступает в растения в форме катиона, хелатных соединений и витамина **B₁₂**. В растительном организме 50 % кобальта находится в ионной форме, 20 % – в форме кобамидных соединений и в составе витамина **B₁₂**, 30 % приходится на неидентифицированные высокостабильные органические соединения. Кобальт в органическом комплексе – витамине **B₁₂** – в 100000 раз активнее неорганического кобальта.

Физиологическая роль кобальта в растениях, в первую очередь, связана с его участием в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в клетке. Кобальт участвует в реакциях изомеризации. В частности, он катализирует превращение глутамина в метиласпарагиновую кислоту и метил-малонил-коэнзим. Кроме того, кобамидные коэнзимы принимают участие в миграции водородных радикалов в пределах пиррольных ядер и в реакциях внутримолекулярного переноса водорода при превращении диолов в альдегиды. В форме катиона кобальт катализирует окисление каротина, органических и ненасыщенных жирных кислот. Он участвует в таких ферментативных реакциях как карбоксилирование и декарбоксилирование, гидролиз пептидных связей и фосфорных эфиров, перенос фосфорных групп. Кобальт повышает активность ферментов фосфатазы, аргиназы, лецитиназы, аминоксипептидазы, нитратредуктазы, гидрогеназы, аскорбиноксидазы, каталазы и пероксидазы. Аргиназа, аминоксипептидаза, лецитиназа и нитратредуктаза относятся к ферментам азотного обмена, что предопределяет влияние кобальта на этот важнейший процесс метаболизма. Изменяя активность каталазы, перок-

сидазы, полифенолоксидазы и щелочной фосфатазы, он в определенной степени регулирует интенсивность дыхания растений. Кобальт, влияя на активность гидролитических ферментов протеазы и липазы, стимулирует физиолого-биохимические процессы в прорастающих семенах.

Установлено, что кобальт в определенной степени оказывает стимулирующее действие на ДНК, участвуя в процессах спирализации и деспирализации ее молекул. Одновременно этот элемент влияет на разрушение перекисей в процессе их формирования, активизирует синтез рибонуклеиновых кислот в растениях и участвует в изменении проницаемости плазмалеммы, тем самым способствуя избирательному поглощению корневой системой ионов из внешней среды. Кобальт способствует насыщению листа хлоропластами. Он положительно влияет на содержание хлорофилла и повышает его устойчивость. Действие кобальта на накопление хлорофилла обусловлено положительным его влиянием на устойчивость хлорофилл-белково-липидного комплекса. Увеличивая количество хлорофилла и его фотосинтетическую активность, кобальт повышает в целом интенсивность фотосинтеза. Он способствует более интенсивному оттоку ассимилятов из листьев и проводящей системы в стебли, корни и репродуктивные органы. Кобальт оказывает положительное влияние на рост надземных органов и корневой системы растения. При этом он способствует более раннему цветению и сокращению продолжительности вегетационного периода растений. В основе механизма влияния кобальта на рост и развитие растений лежит его связь с гормональным балансом клетки, преимущественно в звене ауксин-этилен.

Кобальт способствует более интенсивному поглощению растениями азота, фосфора, калия и марганца. Необходимость кобальта для азотфиксации связана с положительным влиянием витамина B_{12} на количество и качество леггемоглобина, содержащегося в клубеньках бобовых растений. С помощью кобамидных коферментов в клубеньках активизируется биосинтез белковых соединений вообще и синтез азотфиксирующего фермента нитрогеназы в частности, что в итоге усиливает процесс азотфиксации. Усиление азотфиксации кобальтом может происходить и путем его положительного влияния на гидрогеназу. Она, как известно, является ферментом, осуществляющим активацию водорода. Кобальт играет важную роль в энергетическом обмене, под его влиянием возрастает количество АТФ.

При недостатке кобальта ослабляются физиолого-биохимические процессы и рост растений; снижается продуктивность и ухудшается качество урожая. Основные симптомы его недостатка у растений: слабый рост, межжилковый хлороз листьев, высокая стерильность цветков и низкая продуктивность растений. Симптомы недостатка кобальта у растений сходны с признаками азотного голодания. Внешние признаки кобальтовой недостаточности четко проявляются в основном у бобовых растений. При избытке кобальта в питательной среде рост корневой системы резко ограничивается, а листья становятся хлоротичными.

Марганец. Среднее содержание марганца в растениях составляет 0,001 % или 10 мг/кг сухой массы, а обычный диапазон концентраций его колеблется от 2 до 400 мг/кг. Марганец поступает в растения в форме катиона и аниона манганатов. Его передвижение по проводящим путям является активным процессом, так как по ксилемным элементам передвигается меньше марганца, нежели по флоэмным. В растениях этот элемент находится главным образом в виде свободных катионов, однако, возможны и его комплексные соединения с органическими молекулами.

Физиологическая роль марганца в жизни растений определяется в значительной степени его участием в деятельности ферментов. Этот элемент входит в состав активных групп ряда ферментов, катализирующих различные звенья обменных реакций в клетках растений, где он выполняет роль связующего звена между коферментом, пирофосфатом и субстратом. Известно около 25 металлоферментных комплексов, активируемых марганцем. Этот элемент повышает активность окислительных ферментов аскорбино-ксидазы и пероксидазы; играет важную роль в активировании реакций цикла Кребса; участвует в реакциях дегидрогенизации и декарбоксилирования. Фосфорилирование сахаров и их последующее расщепление до пировиноградной кислоты также не обходится без его участия. Велико значение марганца и для деятельности фермента малатдегидрогеназы, осуществляющего окисление яблочной кислоты до щавелевоуксусной, катализирующей выделение диоксида углерода из щавелевоуксусной кислоты с образованием пировиноградной. Марганец является также активатором декарбоксилазы щавелевоянтарной кислоты с образованием α -кетоглутаровой. Значительна потребность в нем дегидрогеназы изолимонной кислоты, участвующей в превращении изолимонной кислоты в щавелевоянтарную. К ферментам, зависящим в своем действии от марганца, относится декарбоксилаза пировиноградной кислоты, которая катализирует реакцию образования ацетальдегида при анаэробном дыхании. Марганец принимает участие в реакциях конденсации, в частности, превращении щавелевоуксусной кислоты в лимонную, изолимонной в щавелевоянтарную, α -кетоглутаровой в янтарную. Нуждаются в марганце и ферменты гликолитической фазы дыхания. Он непосредственно входит в состав аргиназы, фосфотрансферазы и гидроксилламинредуктазы.

Марганец является регулятором активности железа и способствует переходу закисного железа в окисное и обратно. Способствуя реоксидации активного двухвалентного железа в трехвалентное, марганец тем самым предохраняет клетку от отравления. Он принимает участие в процессе восстановления нитратов до аммиака. Этот элемент способен регулировать направленность окислительно-восстановительных процессов в растениях в зависимости от условий азотного питания: при аммиачном питании он действует как окислитель, при нитратном – как восстановитель. Марганец необходим для фотолиза воды и восстановления CO_2 при фотосинтезе. Этот элемент играет специфическую роль в поддержании структуры хлоропластов: в его отсутствие хлорофилл быстро разрушается на свету. Ионы марганца принимают активное участие в окислении продуктов карбоновых кислот и, как следствие, в процессе дыхания растений. Марганец усиливает гидролитические процессы, в результате чего возрастает количество аминокислот, способствует оттоку ассимилятов из листьев к корням, стеблям и репродуктивным органам. Наличие марганца является необходимым условием для образования аскорбиновой кислоты. Он выполняет ключевую функцию в биосинтезе и поддержании структуры ДНК в ядре, причастен и к биосинтезу РНК. Он активизирует влияние индолилуксусной кислоты на ростовые процессы за счет ослабления ингибирующего действия яблочной и янтарной кислот. Марганец, усиливая синтез аминокислот, полипептидов, белков и аскорбиновой кислоты, оказывает существенное влияние на азотный обмен растения. Данный элемент принимает участие в процессах как фотосинтетического фосфорилирования в хлоропластах, так и в окислительном фосфорилировании в митохондриях, являющихся одним из источников энергии для различных биосинтезов.

Определенное влияние марганец оказывает на поглощение и включение в обмен веществ элементов минерального питания. При исключении его из питательной среды в растениях возрастает содержание других элементов минерального питания, нарушается их соотношение. Характерный симптом марганцевого голодания растений – точечный хлороз листьев: между жилками появляются желтые пятна, позже в этих местах ткани отмирают. Избыточное поступление марганца также может вызвать хлороз старых листьев, у которых вокруг жилок образуются зеленовато-коричневые мелкие пятна.

Медь. Содержание меди в растениях составляет 2–20 мг/кг сухого вещества. Этот элемент поступает в растения в форме катиона или хелатных соединений. В растительном организме она присутствует в виде ионов и в составе комплексных органических соединений, доля последних составляет примерно 2/3 общего количества меди, содержащегося в растении. В организме растений медь, чаще всего, связана с митохондриями и играет существенную роль в биохимических процессах. Этот элемент непосредственно входит в состав фермента лакказы, катализирующего окисление гидрохинона и его производных. Свое название этот фермент получил вследствие того, что катализирует окисление ортодифенола лаккола, найденного в большом количестве в соке лаковых деревьев. Медь входит в состав ферментов аскорбиноксидазы, катализирующей окисление аскорбиновой кислоты, и полифенолоксидазы – фермента, участвующего в присоединении электрона к фенолам. Аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза и лакказы осуществляют реакции окисления путем переноса электронов с субстрата к молекулярному кислороду, являющемуся акцептором электронов. Все три фермента участвуют в темновых реакциях фотосинтеза и реакциях дыхания, что определяет важное значение этих катализаторов для биосинтетических функций растения в целом. Физиологическая роль меди в значительной степени определяется также ее вхождением в состав урикооксидазы – фермента, производящего окисление мочевой кислоты. К медьсодержащим ферментам относится и тирозиназа – фермент, осуществляющий синтез пигмента меланина за счет окисления аминокислоты тирозина. Отсутствие данного фермента вызывает альбинизм – отсутствие у растений зеленой окраски. Помимо всего этого, медь входит и в состав низкомолекулярного белка пластоцианина. Последний осуществляет перенос электронов между ФС II и ФС I. В связи с этим медь имеет большое значение для фотосинтеза. Кроме того, медь повышает активность ферментов каталазы, нитратредуктазы, пероксидазы, карбоангидразы, гексокиназы, альдолазы, фосфорилазы и фосфоглюкомутаза. Благодаря способности меди переходить из двухвалентного состояния в одновалентное, она служит как донором, так и акцептором электронов и тем самым выполняет функции окислителя и восстановителя.

Около 75 % меди в листьях растений локализовано в хлоропластах. При этом более 20 % общего ее содержания в хлоропластах сосредоточено во фракции полярных липидов, то есть в веществах, принимающих участие в окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза. Медь положительно влияет на содержание в листьях хлорофиллов и каротиноидов. Следовательно, участвуя в построении и функционировании фотосинтетического аппарата и в первичных фотохимических реакциях, она способствует повышению интенсивности фотосинтеза.

Значительная роль принадлежит меди в азотном обмене растений. Она участвует в окислительном дезаминировании аминокислот. Доказана ее причастность к первичным звеньям усвоения минерального азота через регулирование деятельности ферментов нитрит- и нитратредуктазы, а также к биосинтезу аминокислот и синтезу белков через участие в нуклеиновом обмене.

Установлена роль меди и в фосфорном обмене. Этот элемент оказывает положительное действие на накопление фосфорных эфиров сахаров в растениях на начальных фазах их развития. Это является следствием положительного влияния микроэлемента на активность фосфорилазы. Медь способствует более интенсивному включению минерального фосфора в органические соединения и синтезу фосфолипидов и нуклеотидов. Медь, изменяя активность и направленность ферментов фосфорного и углеводного обмена, оказывает положительное влияние на биосинтез углеводов и их передвижение; усиливая интенсивность дыхания и фотосинтеза растений, активизирует поступление питательных элементов через корневую систему. В частности, имеются данные о положительном влиянии ее на поступление азота, фосфора и калия. Особая роль принадлежит меди в фиксации атмосферного азота. Об участии микроэлемента в этом процессе свидетельствует ее положительное влияние на синтез леггемоглобина и содержание аспарагина в растениях. Последний, как известно, является тем соединением, в форме которого первоначально связывается фиксированный азот.

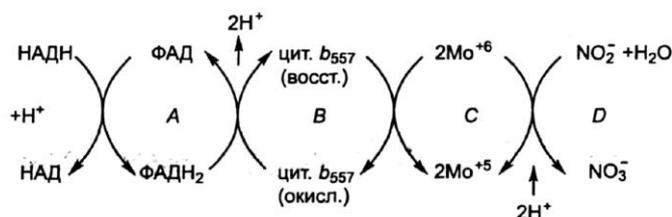
Необходимо отметить также участие меди в гормональной регуляции в растении. Медьсодержащий фермент полифенолоксидаза регулирует содержание и активность в растениях ауксинов и ингибиторов роста фенольной природы. Это лежит в основе способности меди повышать устойчивость растений к полеганию и неблагоприятным условиям среды.

При дефиците меди задерживается образование углеводов и белков и происходит торможение роста растений. Общий симптом дефицита – побеление самых молодых листьев и скручивание их с последующим увяданием и отмиранием. У зерновых культур наблюдается уродливость развития соцветия. Недостаток ее у плодовых деревьев проявляется в виде неравномерных некротических пятен на верхушечных листьях растущих побегов. У citrusовых культур при медном голодании на плодах появляются темно-коричневые клейкие выделения. Часто клейкие натёки бывают и у молодых ветвей между корой и древесиной.

Растения также чувствительны к высоким концентрациям меди в питательной среде. Избыток элемента тормозит усвоение растениями фосфора и биосинтез его органических соединений, отрицательно влияет на фотохимическую активность хлоропластов и ослабляет интенсивность фотосинтеза, что особенно заметно в условиях высокой освещенности. При избыточном поступлении меди в растении нарушается механизм избирательного поглощения корневой системой ионов.

Молибден. Содержание молибдена в растениях составляет 0,2–2 мг/кг сухого вещества. Он поступает в растения в виде аниона молибдата или хелатных соединений и локализуется преимущественно во флоэме и васкулярной паренхиме. Его поглощение и транспорт являются активными энергозависимыми процессами, осуществляемыми против градиента концентрации. В отличие от других микроэлементов, молибден может накапливаться в растениях в довольно значительных количествах, не оказывая токсического действия. Молибден очень слабо реутилизируется. В растениях выделено три молибденсодержащих фермента: нитратредуктаза, ксантиндегидрогеназа и формиатдегидрогеназа.

Нитратредуктаза высших растений — это флавопротеид с молекулярной массой около 200–300 кДа, содержащий гем и молибден. Она представляет собой димер, т. е. состоит из двух полипептидных цепей (субъединиц), последовательно переносящих электрон от НАДН (или НАДФН) к NO_3^- . Роль молибдена в этом процессе иллюстрирует следующая схема:



Первая субъединица содержит в качестве простетической группы ФАД и катализирует перенос электрона от НАДН к гему, т. е. реакции *A* и *B*. Вторая субъединица, содержащая в качестве кофактора молибден, участвует в связывании нитрата и переносе на него электрона от гема, т. е. она катализирует реакции *C* и *D*. Молибден при этом изменяет свою валентность.

Помимо названных ферментов, молибден входит в состав нитрогеназы, принимающей активное участие в восстановлении молекулярного азота микроорганизмами. Кроме того, этот элемент оказывает положительное влияние на активность ферментов малатдегидрогеназы и сукцинатдегидрогеназы. Биохимические функции молибдена связаны с восстановлением нитратов до аммиака и биосинтезом аминокислот, фиксацией молекулярного азота свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями в симбиозе с бобовыми культурами, с биосинтезом нуклеиновых кислот и белков. Предполагается, что только в присутствии молибдена возможен разрыв тройных связей в молекуле азота. При нитратном питании растения испытывают большую потребность в молибдене, чем при аммонийном питании или использовании мочевины.

Исключительное действие молибден оказывает на образование и содержание аскорбиновой кислоты в растениях. Он, изменяя свою валентность, участвует в окислительно-восстановительных реакциях и является важным звеном в цепи переноса электронов от окисляемого субстрата к веществу, которое восстанавливается. Молибдат-ионы могут выступать в роли регуляторов химических реакций за счет изменения стехиометрии и окружения реагирующих молекул, вызванного локальными изменениями рН среды. Молибден оказывает ингибирующее воздействие на кислую фосфатазу, тем самым предохраняя фосфорилированные соединения от преждевременного гидролиза. Он выполняет защитную функцию в отношении токсического влияния на растения подвижного алюминия. Молибден усиливает поступление азота в растения и ускоряет синтез амидов, аминокислот и белков. Способствуя синтезу белков и повышая их устойчивость, он увеличивает содержание хлорофилла в листьях, тем самым усиливая интенсивность фотосинтеза. Молибден оказывает положительное влияние на морозостойкость и засухоустойчивость растений.

При недостатке молибдена в питательной среде происходят нарушения синтеза хлорофилла, задержка фотосинтеза и накопления нитратов. Растения при этом выглядят слаборазвитыми и имеют бледно-желтую окраску. Дефицит молибдена также ограничивает развитие клубеньков на корнях бобовых культур. Избыток молибдена оказывает неблагоприятное влияние на растения. Симптомы избытка молибдена у злаков: хлороз листьев, угнетение роста корней, слабое кущение.

Селен. Среднее содержание селена в растениях находится в пределах 0,01–10,0 мг/кг сухой массы. Максимальное количество этого элемента содержится в растениях зерновых культур, меньше его в корне- и клубнеплодах. Основным источником селена для питания растений служит почва. Но

некоторые растения, выращиваемые в питательном растворе с низким содержанием элемента, могут поглощать его непосредственно из атмосферы. В процессе поглощения селена корневой системой растений важную роль играют ионообменные процессы. Тем не менее, экспериментальные данные указывают и на активное всасывание корнями соединений селена из почвы или питательного раствора. При этом избыток соединений селена связывается органическими кислотами и выводится из растений. Этот элемент в растениях находится в виде следующих соединений: элементарного селена, селенатов, селенитов, аналогов серосодержащих аминокислот и селенопептидов. Селен выполняет жизненно важные функции растительного организма. В частности, этот элемент влияет на ряд гликолитических и дыхательных ферментов. Наличие селена в среде является необходимым условием биосинтеза формиатдегидрогеназы. Этот элемент активизирует также фермент фумаразу. Имеются данные о его положительном влиянии на активность нитратредуктазы. Селен снижает частоту мутаций у растений и стимулирует деление клеток. Этот элемент может замещать серу в метионине и цистеине. При этом первоначально синтезируется селенометионин, который далее преобразуется в селеноцистеин, селеноцистатин, или при демитилировании в селенометилселеноцистеин. Последний, взаимодействуя с глутамином, образует глутамилселенометионинселеноцистеин. Активный синтез этих небелковых аминокислот наиболее характерен для растений-аккумуляторов селена. В растениях, накапливающих сверхвысокое количество селена, кроме пречисленных выше аминокислот обнаружены селенометилцистеин, селеногомоцистеин, глутамин-селенометилселеноцистеин, диметилдиселенид. Большинство растений синтезируют селеноцистеин, селенометионин, селенометионинселеноксид, селенометилселенометатин, селеноцистеин-селенистую кислоту селенопропенилселеноцистеинселеноксил.

Селен может замещать серу и у некоторых ферментов. К ним относится *p*-галактозидаза, окситоцид и специфический железосерный белок – путидаредоксин. Этот белок необычен тем, что его сера не входит в состав полипептидной цепи, а представлена двумя атомами кислотолabileй серы, которые легко заменяются двумя атомами селена. Соединения селена активируют папаин и дегидрогеназу 3-фосфоглицеринового альдегида. Это служит указанием на влияние селеноорганических соединений на процессы гликолиза и гидролиза белков в растениях. Селен участвует в реакциях образования хлорофилла, синтезе трикарбоновых кислот, а также в метаболизме длинноцепочных жирных кислот. Все это, а также присутствие в растительных клетках ферродоксинов, содержащих вместо серы селен, свидетельствует об участии этого элемента в процессах фотосинтеза. Селен оказывает антагонистическое влияние на поглощение и транспорт тяжелых металлов растениями, повышает устойчивость к водному стрессу, соле- и засухоустойчивости. Как избыток, так и недостаток селена в питательной среде одинаково отрицательно сказываются на росте и развитии растений. При избытке селена наблюдается накопление свободных растворимых аминокислот и торможение синтеза белка.

Цинк. Содержание цинка в растениях составляет 15–60 мг/кг сухой массы. Этот элемент поступает в растения в форме катионов и хелатных соединений. Поглощение его корнями может быть пассивным и активным. Физиологическая роль цинка в жизнедеятельности растений в значительной степени определяется его присутствием в составе многих ферментов. Цинк входит в состав карбоангидразы и карбоксилазы, участвующих в процессе дыха-

ния. Он активирует энлазу, под действием которой происходит образование фосфоэнолпирувата из фосфоглицериновой кислоты. Цинк входит в состав и активирует щавелевоуксусную дегидрогеназу, которая ответственна за образование пировиноградной кислоты и отщепление диоксида углерода от щавелевоуксусной кислоты. Поскольку пировиноградная кислота является основным звеном метаболизма в растительной клетке, то можно полагать, что цинк влияет на образование пировиноградной кислоты, поэтому имеет важное значение для процессов обмена веществ в растительных организмах. Другой цинксодержащий фермент – триозофосфатдегидрогеназа, участвует в окислении и фосфорилировании фосфоглицеринового альдегида с образованием дифосфоглицериновой кислоты и регулирует поступление фосфора в растения. Одновременно цинк является компонентом алкогольдегидрогеназы, принимающей участие в образовании пигментного аппарата растений. Он входит в состав активного центра щелочной фосфатазы. Кроме того, цинк активирует глутаматдегидрогеназу, лактатдегидрогеназу, полифенолоксидазу, пероксидазу, каталазу, гексокиназу и альдолазу. Важна роль микроэлемента в окислительно-восстановительных процессах растений. В частности, установлено усиление восстановительных процессов под его воздействием. Цинк принимает активное участие в азотном обмене растений: недостаток его приводит к значительному накоплению небелковых соединений азота – амидов, аминокислот. Улучшение снабжения растений цинком, наоборот, усиливает синтез белковых веществ. Имеются данные о положительном влиянии его на конформацию белков. Цинк принимает активное участие в синтезе ДНК и обеспечивает прочность связи хлорофилла с белком, предохраняя его от преждевременного распада, что приводит к увеличению содержания хлорофилла в листьях и усилению интенсивности фотосинтеза. Цинк участвует в процессах оплодотворения и развития зародыша.

Одной из важнейших функций цинка является его причастность к биосинтезу фитогормонов. В частности, при недостатке этого элемента заметно снижается содержание ауксинов. Это вызвано как ухудшением биосинтеза индолилуксусной кислоты (ИУК) из-за нарушений в образовании ее предшественника – триптофана, снижения активности триптофансинтетазы и содержания витамина **В₆**, связанного с синтезом триптофана, так и с усилением окислительного декарбоксилирования, ведущего к разрушению ИУК.

Цинк оказывает существенное влияние на поступление и обмен фосфора в растения. При недостатке цинка усиливается поступление в растения и транспорт фосфора из корней в надземные органы, где он накапливается в больших количествах в виде неорганических соединений. Улучшение питания растений этим микроэлементом ограничивает избыточное поступление в них фосфора и оказывает положительное влияние на его утилизацию. Цинк оказывает существенное влияние на поступление и содержание в растениях и других элементах минерального питания. Он повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды. В частности, имеются данные о положительном влиянии его на засухоустойчивость и зимостойкость растений, а также их устойчивость к грибковым и бактериальным заболеваниям.

Симптомом цинкового голодания у растений является возникновение хлоротичных пятен между жилками листьев, преждевременное созревание растений и резкое снижение их продуктивности. Цинковая недостаточность проявляется в виде ослабления роста, побледнения окраски верхних листьев и появления бурых пятен, напоминающих ржавчину, на нижних листьях. Из-

быточное содержание цинка в питательной среде подавляет рост и развитие растений, вызывает хлороз листьев и нарушает механизм избирательного поглощения корневой системой питательных элементов.

Ванадий. Высшие растения содержат ванадия в среднем около 1,0 мг/кг сухой массы. Пределы же его накопления в растениях значительно колеблются и обусловлены, главным образом, видовой принадлежностью и общей экологической обстановкой. Наиболее богаты этим элементом бобовые растения, наименее – плодово-ягодные культуры, злаковые занимают промежуточное положение между ними. Больше ванадия содержится в корнях и листьях, меньше – в стеблях и семенах. Богаты этим элементом клубеньки бобовых растений; содержание ванадия в них достигает 3–4 мг/кг сухой массы вещества.

Ванадий относится к числу жизненно важных элементов для растений. Функции этого элемента прежде всего связаны с фиксацией атмосферного азота, дыхательным газообменом, фотосинтетической деятельностью, липидным, нуклеиновым и углеводным обменами растения. Он участвует в синтезе нуклеотидов, повышает интенсивность фотосинтеза, увеличивает содержание хлорофилла и фотосинтетическую активность хлорофилла. Ванадий ингибирует рибонуклеазу, тем самым тормозит разрушающее действие этого фермента на генетическую структуру клетки. Он активирует процесс удаления гистонов из хроматина ядер клеток, что создает благоприятные условия для активного течения биохимических процессов при прорастании семян.

Ванадий положительно влияет на активность нитратредуктазы и накопление белка в растениях. Он необходим почвенным свободноживущим микроорганизмам и клубеньковым бактериям, таким образом принимая непосредственное участие в фиксации ими молекулярного азота.

Иод. Среднее содержание иода в растениях составляет 0,42 мг/кг сухой массы, а колебания достигают величин порядка 0,01–2,50 мг/кг, т.е. различаются в 250 раз. Наибольшие количества иода концентрируются в подземных органах – корнях и корневищах. Из надземных органов растения наивысшим содержанием микроэлемента характеризуются листья по сравнению со стеблями и зерном. Иод в растениях входит в состав структурных компонентов клетки и принимает непосредственное участие в важнейших метаболических процессах. Он присутствует в составе аминокислот, пептидов, полипептидов и белков. Кроме того, иод является компонентом биологически высокоактивного соединения – гормона тироксина (тетраиодтиронина). Являясь активным донором или акцептором электронов и создавая сильное электромагнитное возмущение, ионы иода могут оказывать косвенное, неспецифическое воздействие на активность ферментов и на связанные с их деятельностью окислительно-восстановительные, транспортные или гидролитические и синтетические процессы метаболизма растений. Иод изменяет вязкость протоплазмы, количество белков, их структурные и конформационные свойства, а вместе с этим и водный режим растений. Этот элемент оказывает воздействие и на продуктивность фотосинтеза, изменяя состояние воды в растениях и активируя биосинтез пластидных пигментов, основу которых составляют белковые соединения. Кроме того, не исключено и прямое действие ионов иода, обладающих сильными физическими характеристиками и переменной валентностью, на реакции фотосинтеза, связанные с переносом электронов. Иод, участвуя непосредственно в азотном обмене и окислительно-восстановительных процессах, оказывает влияние на углеводный обмен и интенсивность фотосинтеза. Повышая общий уровень фотосинтетической активности растений, он усиливает ростовые процессы и продуктивность.

2.4 Ультрамикроэлементы

Барий. Фоновое содержание бария в растениях варьирует в пределах 0,01–250 мг/кг сухой массы, достигая наибольших значений в листьях злаков и бобовых и наименьшее – в зерне и фруктах. Поглощение этого элемента корневой системой связано как с конвективным переносом, так и с обменной диффузией. Его потребление во многом зависит от реакции среды: с подкислением этот процесс возрастает, а подщелачивание, наоборот, ограничивает его.

В процессах метаболизма барий ведет себя подобно кальцию. При очень низких концентрациях этот элемент повышает энергию прорастания и всхожесть семян, урожай плодов, их сахаристость и содержание аскорбиновой кислоты. Однако при избыточном поступлении бария в растения, порядка 220–250 мг/кг золы, наблюдается бариевый токсикоз: растения становятся карликовыми, листья приобретают светло-бледную окраску, урожай снижается.

Бериллий входит в состав сухого вещества как высших, так и низших растений. В естественных условиях его содержание в растениях колеблется в пределах 0,001–0,4 мг/кг сухой массы. Бериллий поступает в растение в ионной форме через корни и диффундирует латерально по апопласту. Преобладающую часть этого элемента корневая система поглощает пассивно, но при низких его концентрациях в почвенном растворе поглощение носит активный характер. Установлено положительное влияние микроколичеств бериллия на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, а также рост и развитие растений. Стимулирующее действие бериллия усиливается, когда в среде не хватает магния. Это дает основание предполагать, что этот элемент частично выполняет биологические функции магния. Концентрации бериллия в питательном растворе порядка $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М уже ядовиты для большинства растений. При таких количествах бериллий тормозит прорастание семян и потребление кальция и магния корнями, нарушает фосфорный обмен растений и разрушает некоторые протеины и ферменты. Симптомы бериллиевого токсикоза у растений: бурые недоразвитые корни и чахлая листва.

Бром. Содержание брома в растениях колеблется в пределах 0,004–40 мг/кг сухой массы. Содержание этого элемента в растениях не всегда коррелирует с его концентрацией в почвенном растворе, а также не зависит от типа почв, степени их дренированности или величины рН. Однако известно, что растения легко извлекают бром из почв, если последние обогащены им. Брома требуется высшим растениям примерно в 10 раз меньше, чем хлора. Этот элемент может частично замещать необходимый растениям хлор, поэтому его избыток токсичен для них. Микродозы брома стимулируют поглощение растениями элементов минерального питания, оказывают положительное влияние на интенсивность фотосинтеза и активность окислительных ферментов. Этот элемент принимает непосредственное участие в процессе высвобождения кислорода хлоропластами. Симптомы токсикоза, вызванного бромом, сходны с влиянием избытка солей; в частности, типичен хлороз с последующим некрозом листьев.

Висмут. Среднее содержание висмута в растениях не превышает 0,02 мг/кг сухой массы. Преобладающая часть – до 80 % поглощенного растениями висмута, – остается в самих корнях. Меньше его содержание в стеблях, листьях и еще меньше в генеративных органах. Физиологические функции висмута в растениях в настоящее время не выяснены. Установлено положительное влияние этого элемента на прорастание семян, площадь листьев, чистую продуктивность фотосинтеза и величину урожая.

Вольфрам. Содержание вольфрама в растениях колеблется от 0,001 до 100 мг/кг и в среднем составляет 0,15 мг/кг сухой массы. Растения легко усваивают этот элемент из почвенного раствора. Поэтому концентрации вольфрама повышены в растениях, произрастающих на обогащенных этим элементом почвах. Растения способны поглощать вольфрам как в виде катиона, так и в форме аниона (WO_4^{2-}), последнее имеет место на кислых почвах. Примерно 1/3 поглощенного корневой системой вольфрама перемещается в надземные органы растений и депонируется в стеблях и листьях. Вольфрам принимает участие в процессах циклического и нециклического фосфорилирования, оказывает положительное влияние на интенсивность фотосинтеза, биосинтез пластидных пигментов и участвует в функционировании электрон-транспортной цепи хлоропластов.

Кадмий. Содержание кадмия в растениях составляет 0,001–0,1 мг/кг сухой массы. В растениях, произрастающих на загрязненной этим элементом почвах, его содержание может возрастать в 100–400 раз. Кадмий поглощается как корневой системой, так и листьями. Свыше 90 % поступившего в корни кадмия транспортируется в надземную часть в катионной форме и лишь около 10 % – по ксилеме в виде органических комплексов. Кадмий входит в состав наиболее быстро разрушающихся тканей и структурных элементов клеток растения. Он, имея сильное сродство к сульфгидрильным и фосфатным группам, оказывает непосредственное влияние на обмен веществ. Под его влиянием усиливается синтез серосодержащих аминокислот цистина, цистеина и метионина. В то же время кадмий относится к исключительно токсичным элементам. При систематическом поступлении он накапливается в растениях и вызывает нарушения в обмене веществ, выражающиеся в том, что процессы распада начинают преобладать над процессами биосинтеза. Токсичность элемента не противоречит его биологической необходимости. Кадмий, как и любой другой элемент, имеет «концентрационное окно», внутри которого он становится необходимым. Стимулирующий эффект кадмия наблюдается при его концентрации в питательном растворе 10^{-5} М. Такие низкие концентрации данного элемента стимулируют всхожесть, энергию прорастания и повышают силу роста семян и благотворно влияют на рост, развитие и продуктивность растений.

Литий. Среднее содержание лития у двудольных растений равно 1,33 мг/кг, у однодольных – 0,85 мг/кг сухой массы. Максимальное содержание этого элемента установлено у растений, произрастающих на солонцах, солончаках и других почвах с повышенным содержанием щелочных металлов. В то же время следует отметить, что литий относится к элементам, имеющим барьер поглощения. Стимулирующие воздействия этого элемента на различные растения проявляются при его содержании в питательном растворе в количестве 0,018–1,18 ммоль-эк/л, а угнетающие – 1,43–11,8 ммоль-эк/л.

Литий структурно не входит в состав каких-либо биологических соединений, однако он является активным регулятором метаболических процессов. Важнейшей стороной физиологической роли лития является его участие в метаболизме азотсодержащих веществ, в т. ч. белков и генетически связанных с ними нуклеиновых кислот. Литий оказывает влияние на содержание и гетерогенный состав белков и нуклеиновых кислот, ферментативную активность важнейших энзимов, связанных с белково-нуклеиновым обменом – глутамат-дегидрогеназы, аминоксил-т-РНК-синтетазы, рибонуклеазы. Под воздействием лития значительно возрастает активность нитратредуктазы – ключевого фермента азотного обмена растений. Литий положительно влияет на структуру нуклеиновых кислот благодаря его способности образовывать с

ними комплексные соединения. Нейтрализуя отрицательный заряд фосфатных групп ДНК, он способствует стабилизации вторичной ее структуры. Одновременно литий упорядочивает и стабилизирует структуру транспортной РНК, тем самым защищая его от гидролитического действия нуклеаз. Следовательно, одной из возможных причин воздействия этого элемента на нуклеиновый обмен является его влияние на активность ферментов, связанных с распадом и синтезом нуклеиновых кислот. Одной из важнейших специфических сторон физиологической роли лития является его способность регулировать биосинтез алкалоидов и их предшественников. В частности, под воздействием этого элемента в растениях повышается содержание никотина и алкалоидов – атропина, гиосциамина. В пользу участия лития в биосинтезе алкалоидов свидетельствует также тот факт, что многие литиефилы относятся к алкалоидным растениям. Имеются сведения о положительной роли лития в углеводном обмене растений. В частности, под воздействием этого элемента повышается активность фермента сахарозсинтазы в направлении расщепления сахарозы и образования уридиндифосфатглюкозы и аденозиндифосфатглюкозы. Под влиянием лития усиливается фосфорилитическое расщепление крахмала с участием фермента фосфорилазы. Литий повышает фотохимическую активность хлоропластов, интенсивность дыхания и положительно влияет на накопление в растениях аскорбиновой кислоты.

Ион лития имеет наименьший радиус среди всех щелочных металлов, однако в результате сильной гидратации радиус его увеличивается. Поглощение таких гидратированных ионов ведет к увеличению количества свободной и связанной воды в клетках растений. Под влиянием сильно гидратированного иона лития изменяются коллоидно-химические свойства протоплазмы, повышается водоудерживающая способность внутриклеточной жидкости, возрастает засухо- и жароустойчивость растений.

Мышьяк. Содержание мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязненных почвах, изменяется в пределах 0,009–1,5 мг/кг сухой массы. На загрязненных почвах растения могут накапливать экстремально высокие количества этого элемента свыше 6000 мг/кг сухой массы. В объяснении механизма положительного действия мышьяка на растения существуют два взгляда. Первый – соединения этого элемента, обладая свойствами восстановителей, повышают активность окислительных ферментов в клетках растений, что создает благоприятные условия для роста и развития. Другое объяснение стимулирующего действия мышьяка на жизнедеятельность растений выражается в том, что он усиливает или задерживает развитие болезнетворных микроорганизмов в почве. По отношению к высоким концентрациям мышьяка растения классифицируют на три группы: 1) очень устойчивые (аспарагус, картофель, томаты, морковь, табак, ежевика, виноград, малина); 2) среднеустойчивые (земляника, кукуруза, свекла, тыква, кабачок); 3) слабоустойчивые (лук, горох, огурцы, люцерна). Наибольшей резистентностью обладают бесхлорофильные растения. Систематическое применение соединений мышьяка вызывает угнетение роста и развития растений.

Никель широко распространен в растительном царстве. Причем, содержание его в растениях, растущих даже на незагрязненных почвах, может существенно изменяться, поскольку зависит как от вида, так и от экологических условий. Но все же количество никеля в большинстве культурных растений приблизительно одинаковое. Среднее его содержание в растениях, принадлежащих к семейству мятликовых, изменяется от 0,1 до 0,7 мг/кг; бо-

бовых – от 1,2 до 2,7 мг/кг сухой массы. Большинство овощных культур, употребляемых в пищу человеком, содержат его от 0,2 до 4,0 мг/кг сухой массы. В среднем содержание никеля в овощах оценивается в 0,50 мг/кг сухой массы. Никель выводит растения из состояния покоя, регулирует образование гистонов, способствует перемещению азота и прорастанию семян. Под влиянием этого элемента изменяется активность фермента уреазы, катализирующей гидролиз мочевины, аргиназы, оксалоацетатдекарбоксилазы, пептидазы, енолфосфопируват-аденозин-трифосфатпиролазы, нитратредуктазы и гидратазы. Никель является стабилизирующим фактором для антоциановых ферментов, действие которого связано с резким активированием аскорбинат- и фенолоксидаз. Этот элемент ингибирует в определенных условиях кислую фосфатазу. Никель участвует в процессе трансаминирования, ускоряет окисление гидрильных групп в дисульфидные. Входя в состав полярных липидов, никель стимулирует процесс фотосинтеза.

Рубидий. Содержание рубидия колеблется от $0,8 \cdot 10^{-2}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ % сухой массы. Преобладающая часть этого элемента находится в вегетативных органах растения. Как правило, содержание рубидия в растениях выше, чем в почвах, на которых они произрастают. Это хотя и косвенно, но все же указывает на необходимость рубидия для роста и развития растений. Рубидий, изменяя коллоидное состояние цитоплазмы, регулирует интенсивность фотосинтеза, биосинтез углеводов и белка. Этот элемент может отчасти замещать позиции ионов калия во многих соединениях, но не может замещать его в процессах метаболизма.

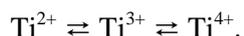
Свинец. Природное содержание свинца в растениях колеблется в пределах 0,001–10,0 мг/кг сухой массы. Зерновые могут содержать этот элемент в количестве 0,01–7,50 мг/кг; фрукты – 0,03–0,4; овощи – 0,01–1,3 мг/кг. В растениях, выращенных на почвах с избытком свинца, его содержание в 2–5, а иногда и в 10 раз превышает фоновое. Содержание свинца в растениях зависит от множества факторов: систематического положения растений; условий среды обитания; фазы развития; возраста. Концентрация этого элемента в растениях носит акропетальный характер. Она убывает в рядах: корни > листья > стебли > плоды (семена) для травянистых растений; корни > кора > листья > древесина > плоды (семена) для древесных растений. Наименьшее содержание свинца отмечается в репродуктивных органах растений (плоды, семена), что связано с деятельностью защитных механизмов, препятствующих поступлению тяжелых металлов в эти органы.

Основная часть свинца поступает в растения в результате пассивного поглощения корнями. Свинец, поглощенный корнями, откладывается в клеточной стенке в виде кристаллов нерастворимых фосфатных комплексов. Из корневой системы в надземные органы поступает лишь незначительное количество этого элемента – не более 3–5 %.

Хотя нет достоверных данных о необходимости свинца для жизнедеятельности растений, однако имеется значительное количество сообщений о стимулирующем действии на их рост низких концентраций этого элемента в питательной среде. Более того, описаны эффекты торможения метаболизма растений, возникающие из-за низких уровней содержания свинца. В большинстве случаев свинец ускоряет прорастание семян и синтез углеводов в растениях.

Титан. Содержание титана в растениях в большинстве случаев колеблется от 0,05 до 5000 мг/кг сухой массы. Коэффициент биологического поглощения, вычисленный из соотношения титана в золе надземной массы растений к содержанию в почвах, как правило, меньше единицы.

Двух-, трех- и четырехвалентные ионы титана легко переходят друг в друга:



Особый интерес представляют соединения Ti^{3+} , для которых в зависимости от условий среды наблюдается как понижение, так и повышение валентности. Вследствие этого возможно участие титана в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в организме. Экспериментально установлено положительное влияние этого элемента на биосинтез и фотосинтетическую активность хлорофилла в листьях растений. Входя в состав липидов растительных клеток, титан играет важную роль в процессе фотосинтеза. Титан оказывает положительное влияние на интенсивность циклического и нециклического фотофосфорилирования в листьях растений. Под воздействием этого элемента также ускоряются процессы фотовосстановления, т. е. реакции переноса электрона по электрон-транспортной цепи. Все это приводит к большому накоплению в листьях восстановленных интермедиатов и макроэргических фосфатов, что в свою очередь благотворно влияет на продуктивность растений.

Фтор. Содержание фтора в растениях колеблется от 0,001 мг до нескольких сот миллиграммов на кг сухой массы. К растениям, отличающимся особенно большим накоплением этого элемента, относятся чай, содержащий фтор в количестве 75–100 мг/кг, и петрушка – 30–35 мг/кг сухой массы. Фтор поглощается как корневой системой, так и листьями. Растворимые формы этого элемента поглощаются из почвы корнями растений пассивно и легко переносятся в растительных тканях. В газообразной форме (HF) он поступает в растения через устьица листьев, а фториды, находящиеся в виде твердых частиц, поглощаются всей поверхностью надземных органов.

Фтор для растений является типичным ультрамикроэлементом. В низких концентрациях он оказывает положительное влияние на рост, развитие и продуктивность растений. Фтор регулирует ряд ферментов азотного и углеводного обменов. Как компонент фторацетата, этот элемент принимает участие в конверсии²⁴ цитрата. В то же время соединения фтора чрезвычайно токсичны для растений. Наиболее значительное их влияние на метаболизм растений проявляется в снижении темпов поглощения кислорода и ассимиляции элементов питания, уменьшении содержания хлорофилла и каротиноидов; ингибировании синтеза углеводов; подавлении функции пиррофосфатазы, изменении метаболизма клеточных органелл, повреждении ДНК и РНК, синтезе фторацетата – наиболее токсичного соединения фтора.

Хром. Содержание хрома в растениях изменяется от 0,005 до 0,3 мг/кг сухой массы. Преобладающая часть этого элемента, содержащегося в растениях, поглощается корневой системой, и определяется в основном содержанием его растворимых соединений в почвах. Хром может поступать и через листовую поверхность. При этом основная часть его остается в листе, а незначительная – транспортируется и в корни. Хром усиливает активность кислой фосфатазы, участвует в транспорте электронов и в метаболизме глюкозы. Небольшие концентрации этого элемента положительно влияют на рост, развитие и продуктивность растений.

²⁴ Конверсия – обмен, изменение, превращение.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте роль макроэлементов в жизнедеятельности растений.
2. Перечислите мезоэлементы, входящие в состав растений, и их роль в жизнедеятельности растений.
3. Назовите необходимые растениям микроэлементы и их физиологические функции.
4. Какие макро-, мезо- и микроэлементы способны к реутилизации?
5. От чего зависит стимулирующий или ингибирующий эффект от ультрамикроэлементов?
6. Что означает физиологическая равнозначность всех элементов питания растений?
7. Назовите основные органические соединения, в состав которых входит азот, и охарактеризуйте симптомы его недостатка у растений.
8. Опишите признаки фосфорного и калийного голодания у растений.
9. Как визуально диагностируется недостаток серы в питании растений?
10. В каких процессах участвуют кальций и магний в растениях, и к чему приводит их недостаток?
11. Перечислите основные физиологические функции микроэлементов в растениях. Назовите недостаток, оптимум и избыток их содержания в питательной среде.
12. Назовите симптомы дефицита микроэлементов для отдельных сельскохозяйственных культур.
13. На листьях какого яруса, в первую очередь, обнаруживаются симптомы недостатка азота, фосфора и калия?
14. Какие функциональные нарушения наблюдаются при избыточном и несбалансированном питании растений?
15. Какие приемы используют для повышения накопления в зерне запасных белков и улучшения их состава?
16. Как влияют различные виды удобрений на накопление и качественный состав жира?
17. Как изменяется питательная ценность зеленой массы трав в зависимости от особенностей питания растений?
18. Укажите физиологические функции необходимых элементов.
19. Перечислите наиболее дефицитные макро- и микроэлементы.

3 АГРОХИМИЯ И ФИЗИОЛОГИЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ

Высшие растения относятся к автотрофным организмам, т. е. они сами синтезируют органические вещества за счет минеральных соединений, в то время как для животных и подавляющего большинства микроорганизмов характерен гетеротрофный тип питания – использование органических веществ, ранее синтезированных другими организмами. Накопление сухого вещества растений происходит благодаря усвоению диоксида углерода через листья (воздушное питание), а воды, азота и зольных элементов через корни (корневое питание).

Э.А. Муравин, 2003

Питание растений – это процесс поглощения, передвижения и усвоения питательных элементов и энергии в виде фотосинтетически активной радиации (ФАР) из окружающей среды. Оно является важнейшей составной частью обмена веществ. Пространственное разделение двух питательных сред, в которых обитают растения, привело к возникновению у них двух органов питания: корня, предназначенного для поглощения элементов минерального питания и воды из почвы, и листа, приспособленного к ассимиляции диоксида углерода и энергии ФАР из атмосферы. Механическая и функциональная связь между ними осуществляется стеблем. Корень, стебель и лист пронизаны непрерывной системой проводящих пучков, состоящих из ситовидных трубок флоэмы, по которым идет нисходящий транспорт ассимилятов из листа в корень, и сосудов ксилемы, по которым вода и элементы минерального питания поднимаются из корня в лист. Первичное включение диоксида углерода в органические соединения происходит преимущественно в листьях, воды и элементов минерального питания – во всех органах растения. Эти два вида питания растений взаимосвязаны между собой.

Важнейшие элементы минерального питания – азот, фосфор, сера и магний – являются строительным материалом для фотосинтетического аппарата; калий, железо, марганец, медь и другие элементы, хотя непосредственно не входят в состав хлоропластов, влияют на биосинтез пластидных пигментов, а следовательно, и на фотосинтез. Азот, являясь составной частью белка и хлорофилла, усиливает их синтез, обеспечивает образование аминокислот и органических кислот. Калий и кальций, изменяя коллоидное состояние цитоплазмы, оказывают влияние на интенсивность фотосинтеза, накопление хлорофилла, углеводов и белков. Фосфор входит в состав фосфорилированных соединений, принимающих участие в ассимиляции углекислого газа, регенерации пентозофосфатов и аккумуляции химической энергии в фосфорных связях аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Бор, образуя комплексные соединения с сахарами, усиливает их отток в процессе фотосинтеза. При недостатке магния, железа, цинка, марганца, меди и кобальта снижается ассимиляция углекислого газа и появляется заболевание растений – хлороз листьев. Избыток натрия, алюминия, фтора и хлора отрицательно влияет на биосинтез пластидных пигментов и ингибирует процесс фотосинтеза. Следовательно, сбалансированное минеральное питание растений является необходимой предпосылкой для их активной фотосинтетической дея-

тельности, что, в свою очередь, положительно влияет на поглотительную активность корневой системы. Сущность влияния фотосинтетической активности листьев на усвоение элементов минерального питания состоит в том, что ассимиляты, поступившие из листьев в корни через проводящую систему, превращаются в органические кислоты, аминокислоты и другие вещества ионного типа, участвующие в первичном связывании элементов корневого питания. Снабжение корневой системы ассимилятами – не единственная сторона механизма связи фотосинтеза и корневого питания. Образующаяся в процессе фотосинтеза АТФ может быть использована в восстановлении нитратов и сульфатов. Таким образом, питание является единым процессом жизнедеятельности растительного организма.

3.1 Фотосинтез

Догадка о существовании фотосинтеза опередила экспериментальные доказательства. Так, еще в 1727 г. С. Гейлес предположил, что свет необходим для процессов, при которых растение получает пищу из воздуха. Несколько позже, в 1753 г. аналогичную мысль высказал М.В. Ломоносов в работе «Слово о явлениях воздушных». Это было очень важно, т.к. прежде думали, что растения получают необходимые субстраты из воды и почвы.

П.С. Беликов, Г.А. Дмитриева, 1922

Природа поставила перед собой задачу: как уловить потоки света, льющиеся на Землю, и как хранить в твердой форме этот самый неуловимый из всех видов энергии? Каков механизм улавливания этой самой энергии?

Л. Страйер, 1985

3.1.1 Физиология и биохимия фотосинтеза

Слово «*фотосинтез*» буквально означает создание или сборку чего-то под действием света. Этот термин был предложен в 1877 г. известным немецким физиологом растений Вильгельмом Пфедфером. Обычно, говоря о фотосинтезе, имеют в виду процесс, при котором происходят аккумуляция электромагнитной энергии Солнца пластидными пигментами и превращение ее в химическую энергию, поглощение диоксида углерода из атмосферы, восстановление его в органические соединения и выделение кислорода в окружающую среду. Суммарную реакцию фотосинтеза можно описать уравнением:



Углеводы, образующиеся в результате этой реакции, содержат больше энергии, чем исходные вещества – диоксид углерода и вода. Таким образом, за счет энергии Солнца энергетически бедные вещества CO_2 и H_2O превращаются в богатые энергией продукты – углеводы и кислород.

Фотосинтез – единственный процесс в биосфере, ведущий к увеличению ее свободной энергии за счет внешнего источника. Ежегодно в результате фотосинтеза на Земле образуется 150 млрд. т органического вещества, вы-

деляется около 200 млн. т свободного кислорода. Круговорот кислорода, углерода и других элементов, вовлекаемых в фотосинтез, поддерживает состав атмосферы, необходимый для жизни на Земле. Фотосинтез препятствует увеличению концентрации диоксида углерода, предотвращая перегрев Земли вследствие так называемого парникового эффекта. Запасенная в продуктах фотосинтеза энергия – основной источник энергии для человечества. Огромное значение фотосинтеза как космического процесса образно выразил Жан Себень: «Я вижу, как моя кровь образуется в хлебном колосе ..., а древесина отдает зимою тепло, огонь и свет, похищенные ею у солнца».

Основное количество диоксида углерода растения получают из воздуха, остальное – через корневую систему. Установлено, что фотосинтез лучше всего происходит при содержании в воздухе 1 % CO_2 , в то время как концентрация его здесь составляет всего лишь 0,03 %. В метровом приземном слое воздуха находится около 5-6 кг/га диоксида углерода, тогда как растения для своего роста и развития усваивают его до 250-300 кг/га. Количество CO_2 поддерживается в приземном слое атмосферы за счет притока воздуха из верхних слоев и поступления его из почвы, где она образуется при разложении органического вещества. На фотосинтез используется около 2 % ФАР, остальная поглощенная энергия расходуется в основном на транспирацию и теплообмен с окружающей средой. Количество миллиграммов CO_2 , усвоенного за 1 ч 1 дм^2 листовой поверхности, называется *интенсивностью фотосинтеза* (ИФ). Когда трудно определить площадь фотосинтезирующего объекта (хвоя, семена, плоды, стебли), полученные величины относят не к единице площади, а к единице массы органа.

Величины интенсивности фотосинтеза, рассчитанные по количеству поглощенного диоксида углерода и по количеству выделенного кислорода, могут не совпадать, т. к. CO_2 участвует в темновой, а кислород образуется в световой фазе фотосинтеза. Отношение объема выделенного кислорода к объему поглощенного диоксида углерода называется *фотосинтетическим коэффициентом*.

Для характеристики фотосинтеза пользуются и такими показателями как квантовый расход, квантовый выход и ассимиляционное число. *Квантовый расход* – это отношение числа поглощенных квантов света к числу ассимилированных молекул диоксида углерода. *Квантовый выход* – это отношение числа ассимилированных молекул диоксида углерода к числу поглощенных квантов света. *Ассимиляционное число* (фотосинтетическая активность хлорофилла) – это отношение количества поглощенного диоксида углерода к количеству хлорофилла, содержащегося в листе.

Основным фотосинтезирующим органом растения является лист. Как орган, осуществляющий ассимиляцию диоксида углерода и испарение воды, он отличается плоской структурой и небольшой толщиной. Благодаря этому при малых затратах строительного материала создается значительная общая поглощающая поверхность листьев. Листовая поверхность превосходит площадь почвы, которую занимает растение. Для характеристики размеров фотосинтетического аппарата используют *индекс листовой поверхности* (ИЛП) – отношение суммарной поверхности листьев к площади покрытой растениями почвы. Используя этот показатель, можно оценивать эффективность культуры в отношении накопления сухого вещества – конечного результата фотосинтетической деятельности. Продуктивность посевов определяется наряду с ИФ и ИЛП длительностью функционирования фотосинтетического аппарата, характеризуемого показателями: фотосинтетическим потенциалом (ФП) и чистой продуктивностью фотосинтеза (ЧПФ).

Фотосинтетический потенциал – это число «рабочих дней» листовой поверхности растения, рассчитываемое как произведение полусуммы площадей листьев за два последующих определения на длительность периода между этими определениями в днях. ФП выражается в м²·сут./га или дм²·сут./раст. и определяют по формуле:

$$\text{ФП} = \frac{1}{2} (S_1 + S_2) n,$$

где: S_1 и S_2 – площадь листьев в начале и конце периода;
 n – число дней в учетном периоде.

Чистая продуктивность фотосинтеза характеризует работу фотосинтетического аппарата растения и измеряется количеством сухого вещества в граммах, которое синтезирует 1 м² листовой поверхности за сутки. Этот показатель является алгебраической суммой количества ассимилятов, образованных в течение дня в результате фотосинтеза, и количества веществ, усвоенных в результате минерального питания, и минус количество веществ, потраченных растением на дыхание, экзосмос в почву, механические потери. ЧПФ выражается в г/м² и определяется по формуле:

$$\text{ЧПФ} = \frac{B_2 - B_1}{(L_1 + L_2) \frac{1}{2} n},$$

где: B_1 и B_2 – масса сухого вещества растения в начале и конце учетного периода;
 $B_2 - B_1$ – прирост сухой массы за учетный период;
 $L_1 + L_2$ – площадь листьев растения в начале и конце периода;
 $(L_1 + L_2) \frac{1}{2} n$ – средняя площадь листьев за указанный отрезок времени;
 n – число дней в учетном периоде.

Лист растения – орган, обеспечивающий условия для протекания фотосинтеза. Функционально этот процесс приурочен к специализированным органеллам клетки – хлоропластам. В зависимости от вида растения и условий роста число хлоропластов в клетке может очень сильно различаться – от одного хлоропласта до нескольких десятков и сотен. Хлоропласты представляют собой тельца линзовидной или округлой формы размером 4-10 мкм, имеющие сложную субмикроскопическую структуру (рис. 23; Холл Д., Рао К., 1983). Эти органеллы клетки окружены двойной мембраной, причем внутренняя мембрана вклинивается внутрь хлоропласта и образует сложную систему ламелл. Последние, имеющие по две мембраны, формируют тилакоиды. При наслоении тилакоидов возникают граны. Именно в мембранах локализованы пигменты и все соединения, необходимые для фиксации световой энергии и фотосинтетического переноса электронов. Оставшийся объем хлоропластов заполняет строма, где локализованы ферменты, участвующие в фиксации диоксида углерода.

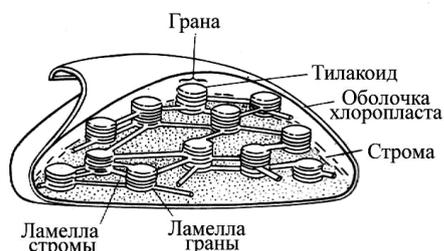


Рисунок 23 – Схематическое изображение внутренней трехмерной структуры хлоропласта

Хлоропласты способны к активным движениям – изменению ориентации тела и перемещению в пространстве. Они перемещаются, ориентируясь по отношению к свету. Если падающий на лист поток света достигает высокой интенсивности, то хлоропласты становятся к нему в профиль и занимают боковые стенки клеток, т. е. наблюдается явление фототаксиса²⁵. Если свет слабый, то хлоропласты ориентируются большей поверхностью перпендикулярно световому потоку, тем самым увеличивая площадь поглощения рассеянного света. Им также присуща хемотоксическая чувствительность – они передвигаются в направлении более высокой концентрации CO_2 в клетке. Установлен и эндогенный суточный ритм движения хлоропластов: днем они выстраиваются вдоль стенок, ночью опускаются на дно клетки.

Фотосинтез состоит из нескольких последовательных этапов. Подробное их изложение не входит в задачу данного предмета. Однако огромное значение фотосинтеза требует краткого обсуждения основных его особенностей. Знание природы этого процесса необходимо для понимания того, как влияют на него различные факторы внешней среды, в частности удобрения. Условно фотосинтез можно разделить на две фазы: фотохимическую (световую), для которой требуется свет, и химическую (темновую), протекающую в темноте (рис. 24; Коваль С.Ф., Шаманин В.П., 1999). В результате воздействия света на молекулу хлорофилла выделяется энергия, за счет которой происходит расщепление воды с образованием кислорода и накопление энергии АТФ в восстановленном никотинамидадениндинуклеотидфосфате (НАДФН) – коферменте, служащем акцептором электронов в восстановительных реакциях биосинтеза. В темновой фазе за счет энергии АТФ и НАДФН происходит присоединение молекулы диоксида углерода к первичным акцепторам. Для ассимиляции одной молекулы диоксида углерода требуется не менее 8 квантов света, поглощенного пластидными пигментами. Энергия «моля» квантов фотонов (или эйнштейна) красного света (680 нм) равна 176 кДж, а 8 молей составляет 1408 кДж. Грамм-молекула глюкозы содержит 2818 кДж, т. е. 469 кДж на грамм-молекулу ассимилированного диоксида углерода.

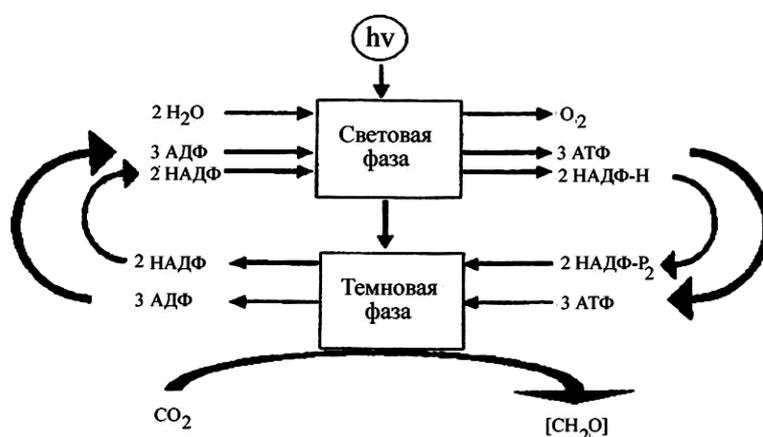


Рисунок 24 – Световая и темновая фазы фотосинтеза

²⁵ Фототаксис – двигательная реакция подвижных организмов в ответ на световое раздражение.

Первый этап фотосинтеза – это поглощение энергии света молекулами пигментов. Пигменты, участвующие в фотосинтезе, включают хлорофиллы и каротиноиды, которые упакованы в тилакоиды хлоропластов в виде фотосинтетических единиц, называемых фотосистемами (ФС).

В пластидах функционируют две фотосистемы: ФС I и ФС II (рис. 25; Гудвин Г., Мерсер Э., 1986). Связующим звеном между ними служат фонд пластохинонов²⁶, белковый цитохромный комплекс и пластоцианин. Каждая ФС содержит около 200-300 молекул пигментов. Все пигменты ФС поглощают световую энергию, но только одна молекула хлорофилла данной ФС может использовать поглощенную энергию в фотохимических реакциях. Эта молекула хлорофилла называется *реакционным центром* (РЦ) фотосистемы, а другие молекулы пигментов называются *антенными*, поскольку их функция – собирать свет. В ФС реакционный центр образован специфической молекулой хлорофилла **a** и обозначается как Р 700 в ФС I и Р 680 в ФС II. Перенос световой энергии осуществляется в направлении уменьшения энергии кванта: каротиноиды (400-550 нм) – хлорофилл **b** – (650 нм) – хлорофилл **a** (660-675 нм) – реакционный центр (Р 680 или Р 700). Хлорофилл **b**, как вспомогательный пигмент, поглощает свет малых интенсивностей, недоступных хлорофиллу **a**, и передает ему приобретенную при этом энергию, что делает возможным фотосинтез в более широком диапазоне длин волн.

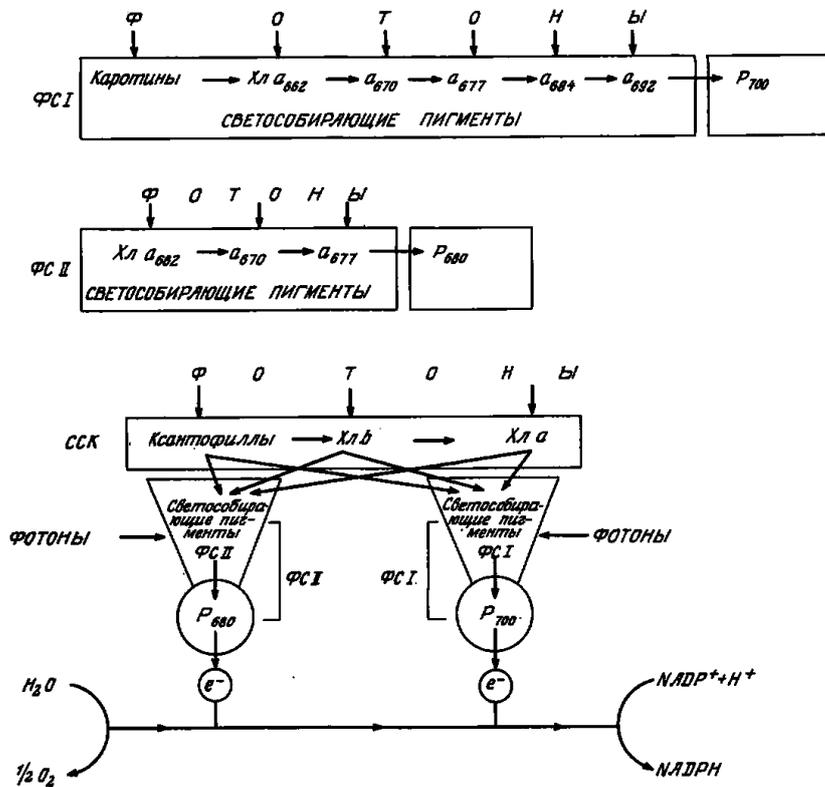


Рисунок 25 – Организация и взаимодействие пигментов ФС I, ФС II и соответствующего светособирающего комплекса (ССК)

²⁶ Пластохиноны – метилированные производные п-бензохинонов с различной длиной изопреновой цепи. Являются важнейшей системой переноса электронов и участником реакции фосфорилирования.

Каротиноиды поглощают свет в синей и фиолетовой части спектра, недоступной для хлорофиллов. Кроме того, эти пигменты выполняют роль светофильтров, защищая молекулы хлорофиллов от необратимого фотоокисления, и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза. Передача энергии от одной молекулы хлорофилла к другой может происходить сотни раз, пока она не будет принята РЦ, которые и осуществляют фотохимические реакции. Действие каждой ФС включает поглощение одного кванта энергии каждым реакционным центром, о котором в таком случае говорят, что он находится в «возбужденном» состоянии. В ФС I «возбужденный» реакционный центр P 700 отдает электрон акцептору электронов, который представляет собой железосерный белок, а затем электрон передвигается, понижая свой энергетический уровень, к ферредоксину («фер» означает железо, а «редоксин» подчеркивает участие в окислительно-восстановительных реакциях) и участвует в восстановлении кофермента НАДФ до НАДФН; при этом окисляется молекула P700 (рис. 26; Кошкин Е.И., Пильщикова Н.В., 1998).

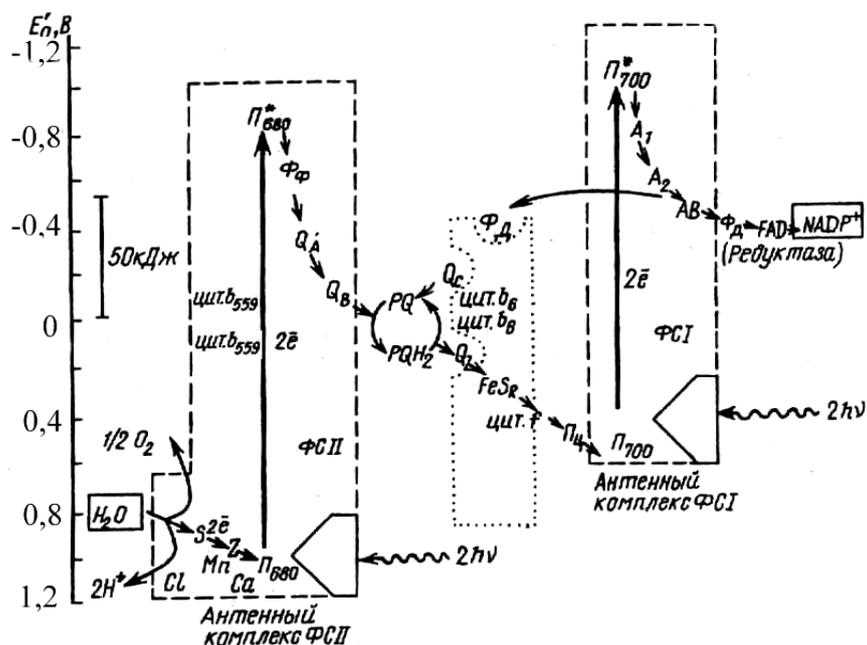


Рисунок 26 – Схема нециклического и циклического транспорта электронов в хлоропластах

ФС I генерирует восстановительную силу в форме НАДФН; ФС II расщепляет воду с выделением O_2 и генерирует восстановитель. Протонный градиент через мембрану тилакоида генерируется, когда выделяется O_2 и когда поток электронов проходит по электрон-транспортной цепи, связывающей две фотосистемы. Синтез АТФ, как и при окислительном фосфорилировании, запускается протонным градиентом. АТФ может образовываться и без одновременного образования НАДФН. АТФ и НАДФН, образовавшиеся под действием света, используются в дальнейшем для восстановления CO_2 в углерод в серии темновых реакций, называемых циклом Кальвина. Эти реакции происходят в рассматриваемом компоненте хлоропластов.

Электроны молекулы Р 700 замещаются электронами ФС II. В ФС II возбужденные электроны РЦ Р 680 парами переносятся на молекулу акцептора – феофитина и затем через ряд переносчиков электронов, включая пластохинон, железосерный белок, цитохромы и пластоцианин, – к возбужденному хлорофиллу Р 700 ФС I. Молекула Р 680, потерявшая свои электроны, может заменить их электронами молекулы воды. Когда электроны воды идут к Р 680, молекула воды диссоциирует на протоны и кислород. Это светозависимое окислительное расщепление воды называют *фотолизом*. Кислород выделяющий комплекс фотосинтеза локализован на внутренней стороне мембраны тилакоидов. В составе этого комплекса в качестве важнейшего кофактора ферментов входит марганец.

Таким образом, фотолиз воды участвует в создании градиента протонов через мембрану. По пути транспорта электронов в электронотранспортной цепи, связующей ФС II с ФС I, часть их энергии расходуется на образование АТФ из аденозиндифосфата (АДФ) путем фосфорилирования. В данном случае имеет место не замкнутый по циклу транспорт электронов, поэтому этот путь фотосинтетического фосфорилирования называется *нециклическим*. Донором электронов является вода, конечным акцептором – НАДФ. Передача электронов осуществляется при участии двух ФС, поэтому для переноса каждого электрона расходуется два кванта света. На участке между ФС II и ФС I транспорт электрона идет по убывающему градиенту окислительно-восстановительного потенциала с высвобождением энергии и запасанием ее в АТФ. Фосфорилирование происходит и при циклическом переносе электронов в обход ФС II. При этом один из электронов пигмента Р 700 переходит на более высокий уровень. В таком состоянии он захватывается железосерным белком, а затем передается на ферредоксин и через ряд промежуточных переносчиков, среди которых имеются флавопротеиды и цитохромы, возвращается обратно на Р 700. Это возвращение электрона к положительному редокс-потенциалу представляет собой *экзергонический процесс*²⁷ и сопровождается образованием АТФ. В ходе этого процесса не образуются восстановительные эквиваленты для темновой реакции и не выделяется кислород; единственным продуктом является АТФ.

Подобно окислительному фосфорилированию, происходящему в митохондриях, фотофосфорилирование в хлоропластах – также хемиосмотический процесс. Когда электроны переносятся по электрон-транспортной цепи от ФС II и ФС I, протоны выкачиваются из стромы в тилакоидное пространство, создавая электрохимический потенциал ионов H^+ , включающий химический, или осмотический градиент и электрический градиент. Когда протоны преодолевают этот градиент, переходя из тилакоидного пространства обратно в строму, запасенная потенциальная энергия становится движущей силой АТФ-синтазы, катализирующей фосфорилирование АДФ или аденозинмонофосфата (АМФ) до АТФ или АДФ. В темновых реакциях, которые происходят в строме хлоропласта, используются НАДФН и АТФ, образуемые в световых реакциях, чтобы восстанавливать CO_2 до органического углерода. Существуют разные пути восстановления CO_2 в фотосинтезе (рис. 27 и 28; Крамер П.Д., Козловский Т.Т., 1983). Первый, известный как цикл Кальвина, состоит из трех периодов: карбоксилирования, восстановления и регенерации.

²⁷ Экзергонический процесс – процесс, идущий с освобождением энергии.

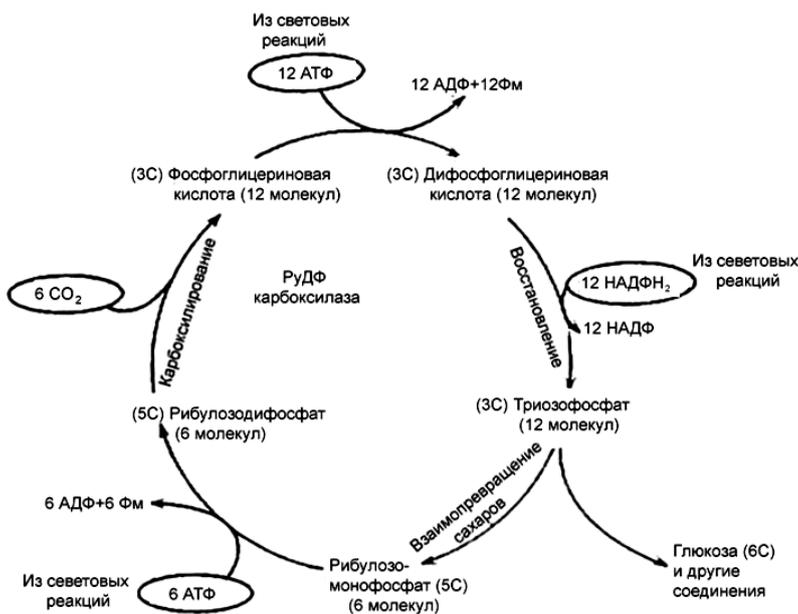


Рисунок 27 – C₃-путь фиксации углерода, или цикл Кальвина

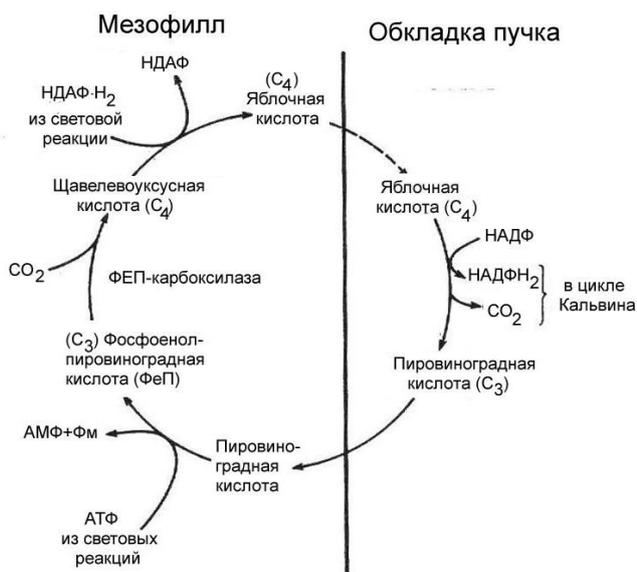


Рисунок 28 – C₄-путь фиксации углерода, или цикл Хетча–Слэка

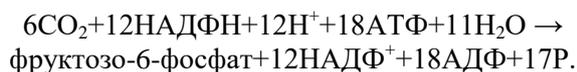
Карбоксилирование. На этой стадии происходит присоединение CO₂ к рибулезо-1,5-дифосфату. Эта реакция катализируется ферментом рибулезо-1,5-дифосфаткарбоксилазой. В результате рибулезо-1,5-дифосфат карбоксилируется и его углеродная цепь удлиняется на один атом углерода. Так возникает цепь с шестью атомами углерода, которая затем непосредственно переходит в первый стабильный продукт фотосинтеза, а именно в две молекулы 3-фосфоглицериновой кислоты.

Фаза восстановления. 3-фосфоглицериновая кислота восстанавливается до 3-фосфоглицеринового альдегида в два этапа. На первом этапе происходит фосфорилирование 3-фосфоглицериновой кислоты при участии АТФ и фермента фосфоглицераткиназы до 1,3-дифосфоглицериновой кислоты. На втором этапе происходит восстановление 1,3-фосфоглицериновой кислоты с помощью НАДФН и дегидрогеназы фосфоглицеринового альдегида до 3-фосфоглицеринового альдегида. Когда каждая молекула CO_2 уже восстановлена до уровня трехуглеродного сахара триозофосфата, ту часть реакций, которая связана с запасанием энергии при фотосинтезе, можно считать завершенной. Теперь требуется регенерировать, привести в исходное состояние молекулу первичного акцептора CO_2 , т. е. рибулезо-1,5-дифосфата, чтобы фиксация могла повторяться снова и триозофосфат мог бы снова превращаться в более сложные сахара, углеводы, жиры, аминокислоты.

Фаза регенерации первичного акцептора CO_2 и синтеза конечных продуктов фотосинтеза. В результате описанных выше реакций при фиксации трех молекул CO_2 и образовании шести молекул восстановленных 3-фосфотриоз, пять из них используются затем для регенерации рибулезо-5-фосфата, а один – для синтеза глюкозы. Это достигается следующей последовательностью реакций. 3-фосфоглицериновый альдегид под действием фермента триозофосфат-изомеразы изомеризуется в фосфодиоксиацетон. Далее при участии фермента альдолазы 3-фосфоглицериновый альдегид и фосфодиоксиацетон конденсируются с образованием фруктозо-1,6-дифосфата, у которого затем отщепляется один фосфат с помощью фруктозо-1,6-дифосфатазы. В последующих реакциях, связанных с регенерацией акцептора диоксида углерода, возникает цепь фосфорных эфиров сахаров, содержащих в своем составе 4, 5 или 7 атомов углерода.

В этих реакциях последовательно принимают участие ферменты транскетолаза и альдолаза. Транскетолаза катализирует перенос двууглеродной группировки от фруктозо-6-фосфата на 3-фосфоглицериновый альдегид, с образованием эритрозо-4-фосфата и ксилулозо-5-фосфата. Альдолаза затем осуществляет перенос трехуглеродного остатка фосфодиоксиацетона на эритрозо-4-фосфат, в результате чего синтезируется седогептулозо-1,7-дифосфат. От последнего отщепляется один остаток фосфорной кислоты и под действием фермента транскетолазы из него и 3-фосфоглицеринового альдегида образуются ксилулозо-5-фосфат и рибулозо-5-фосфат. Две молекулы ксилулозо-5-фосфата при участии фермента рибулозофосфатэпимеразы и одна молекула рибулозо-5-фосфата с участием рибулозофосфатизомеразы превращаются в три молекулы рибулозо-5-фосфата. Соединение подвергается фосфорилированию за счет АТФ, которую поставляет световая фаза фотосинтеза, с образованием рибулезо-1,5-дифосфата. Цикл при этом замыкается. Из оставшейся неиспользованной шестой молекулы 3-фосфоглицеринового альдегида при повторении цикла под действием фермента альдолазы синтезируется молекула фруктозо-1,6-дифосфата, из которой могут образоваться глюкоза, сахароза или крахмал.

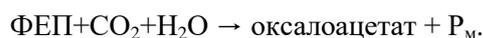
Таким образом, для синтеза одной молекулы глюкозы должно произойти шесть оборотов цикла. В каждом обороте цикла используются три молекулы АТФ: две для активирования двух молекул фосфоглицериновой кислоты и одна при регенерации акцептора CO_2 рибулезо-1,5-дифосфата и две молекулы НАДФН для восстановления фосфоглицеринового альдегида. Поэтому для синтеза одной молекулы глюкозы в цикле Кальвина затрачивается 12 НАДФН и 18 АТФ. Таков энергетический вклад световой фазы в темновую фиксацию CO_2 . Суммарную реакцию можно записать так:



В цикле Кальвина первичными продуктами включения CO_2 в органические вещества и восстановления являются трехуглеродные соединения – 3-фосфоглицериновая кислота, 3-фосфоглицериновый альдегид, фосфодиоксиацетон. Растения, у которых цикл Кальвина – единственный путь фиксации углерода и 3-фосфоглицерат – первый стабильный продукт ассимиляции диоксида углерода, называются *C₃-растениями*. Механизм C_3 -пути функционирует у растений, для которых характерно наличие видимого фотодыхания, достаточно низкое световое насыщение фотосинтеза и неспособность ассимилировать CO_2 при низкой концентрации его в воздухе.

Одновременно с фотосинтезом в содержащих хлоропласты клетках идет и *фотодыхание*, т. е. светозависимое поглощение кислорода и выделение углекислого газа, которое не сопровождается окислительным фосфорилированием и не дает АТФ. У C_3 -растений фотодыхание усиливается при низком содержании CO_2 в воздухе и высоком парциальном давлении кислорода. Молекулы диоксида углерода и кислорода конкурируют между собой за рибулезодифосфаткарбоксилазу. При относительно высокой концентрации CO_2 в клетке преобладает карбоксилирование рибулезодифосфата, тогда как низкое отношение CO_2/O_2 благоприятствует окислению этого субстрата с образованием гликолевой кислоты. После ряда преобразований гликолевая кислота превращается в аминокислоту глицин, которая окисляется с образованием серина и освобождением CO_2 . В процессе фотодыхания расходуется от 20 до 50 % первичных продуктов фотосинтеза, и на соответствующую величину уменьшается видимая интенсивность последнего. Конкуренция CO_2 и O_2 за рибулезодифосфаткарбоксилазу и связанное с этим фотодыхание приводят к наличию у C_3 -растений углекислотного компенсационного пункта фотосинтеза, ниже которого видимый баланс ассимиляции и диссимиляции CO_2 становится отрицательным.

Цикл Кальвина является основным способом ассимиляции CO_2 , но не единственным. В природе существует группа растений, у которых первичными продуктами фиксации CO_2 и восстановления являются четырехуглеродные соединения. Их называют *C₄-растениями*. Схема цикла темновых реакций у них получила название *цикла Хетча-Слэка*. У C_4 -растений акцептором CO_2 служит фосфоенолпировиноградная кислота (ФЕП), а карбоксилирующим ферментом является фосфоенолпируваткарбоксилаза. В результате карбоксилирования ФЕП образуется оксалоацетат и ортофосфат:



Для C_4 -растений характерны следующие особенности структуры: а) многочисленные воздушные полости, по которым воздух из атмосферы поступает непосредственно к фотосинтезирующим клеткам, обеспечивая тем самым эффективное поглощение углекислоты; б) двойной слой клеток обкладки сосудистых пучков, плотно упакованных вокруг проводящих пучков; в) клетки мезофилла, располагающиеся гораздо менее плотными слоями вокруг клеток обкладки сосудистых пучков; г) большое количество плазмодесм между клетками обкладки сосудистых пучков и клетками мезофилла.

Первыми обнаруживаемыми в клетках мезофилла продуктами фотосинтеза у C_4 -растений являются не трехуглеродные соединения, а четырехуглеродные, главным образом, аспарагиновая, яблочная и щавелевоуксусная кислоты. В

таком виде ассимилированный углерод переносится из клеток мезофилла в хлоропласты клеток обкладки сосудистых пучков, где CO_2 вновь освобождается, а затем повторно ассимилируется в фотосинтезе по C_3 -пути. Но при декарбоксилировании освобождается лишь половина того восстановительного потенциала, который необходим для ассимиляции одной молекулы диоксида углерода.

Таким образом, C_4 -растения вынуждены расходовать на фиксацию одной молекулы CO_2 дополнительно две молекулы АТФ и, следовательно, больше квантов поглощенного света, чем C_3 -растения. C_4 -путь создает накачку CO_2 и обеспечивает более высокую его концентрацию для конечного фотосинтеза по C_3 -пути по сравнению с той, которая устанавливается диффузией его в лист из воздуха. В результате CO_2 перестает лимитировать фотосинтез, образование гликолевой кислоты и фотодыхание подавляется. Следствием является рост видимой интенсивности фотосинтеза у C_4 -растениями по сравнению с C_3 -растениями, находящимися в одинаковых условиях освещения. C_4 -растения могут при закрытых устьицах повторно использовать CO_2 фотодыхания. Закрытие устьичной щели в жаркие часы снижает испарение и существенно понижает транспирационный коэффициент C_4 -растений. Растения, ассимилирующие углерод по циклу Хетча-Слэка, хорошо адаптированы к сильной инсоляции, повышенным температурам и к засухе.

Известно, что примерно из 300 семейств цветковых растений только у 16 фотосинтез идет по C_4 -пути и у отдельных представителей. Сюда относятся 2 семейства однодольных растений: *Poaceae* (Злаки), *Cyperaceae* (Осоки) и 14 семейств двудольных: *Acanthaceae*, *Aizoaceae*, *Amaranthaceae*, *Asteraceae*, *Boraginaceae*, *Capparidaceae*, *Caryophyllaceae*, *Chenopodiaceae*, *Euphorbiaceae*, *Nyctaginaceae*, *Polygonaceae*, *Portulacaceae*, *Scrophulariaceae*, *Zygophyllaceae*. Ни одно из семейств не относится целиком к C_4 -растениям.

Растения с C_4 -фотосинтезом хорошо растут при температуре 25–35°C, тогда как C_3 -растения – при температуре 15–25°C. Из числа злостных сорняков C_4 -растениями являются свинорой, просо куриное, щирица, пырей ползучий, марь белая, просо крупноплодное. К C_4 -растениям относят ряд культурных растений преимущественно тропического и субтропического происхождения – кукуруза, просо, сорго, сахарный тростник. В отношении риса и цизании однозначного мнения у отечественных и зарубежных ученых нет. Так, П.А. Генкель (1975) рис относит к C_3 -растениям. В частности он, характеризуя C_4 -растения, пишет: «Этот путь характерен для ксерофитных тропических растений, и лишь растения влажных местообитаний не имеют этого цикла (рис, бамбук)». Аналогичного мнения придерживаются Н.С. Мамушкина (1990), Дж. Эдвадс и Д. Уокер (1986). Правда последние два автора ссылаются на данные С.С. Black, Т.М. Chen, Р.Н. Brown (1969) и Н.Л. Shantz, Л.Н. Piemeisel (1927). Противоположное мнение по этому вопросу имеет известный российский физиолог В.И. Кефели (1991). В частности, описывая C_4 -путь фотосинтеза, он пишет: «Этот путь распространен у некоторых тропических растений, например, у просовидных злаков, ксерофитов из семейства Маревые, бамбука и риса». Ведущие физиологи растений В.В. Полевой (1988), Е.И. Кошкин и Н.В. Пильщикова (1999) данный вопрос оставляют открытым. В отношении принадлежности цизании к тому или иному типу фотосинтеза сведения в литературе отсутствуют.

Анатомические исследования поперечных срезов листьев показали, что по их строению пшеница, горох и люцерна являются типичными C_3 -растениями, а кукуруза, рис и цизания – C_4 -растениями (рис. 29; Шеуджен А.Х., Харитонов Е.М., Фанян Г.Г. и др., 2000).

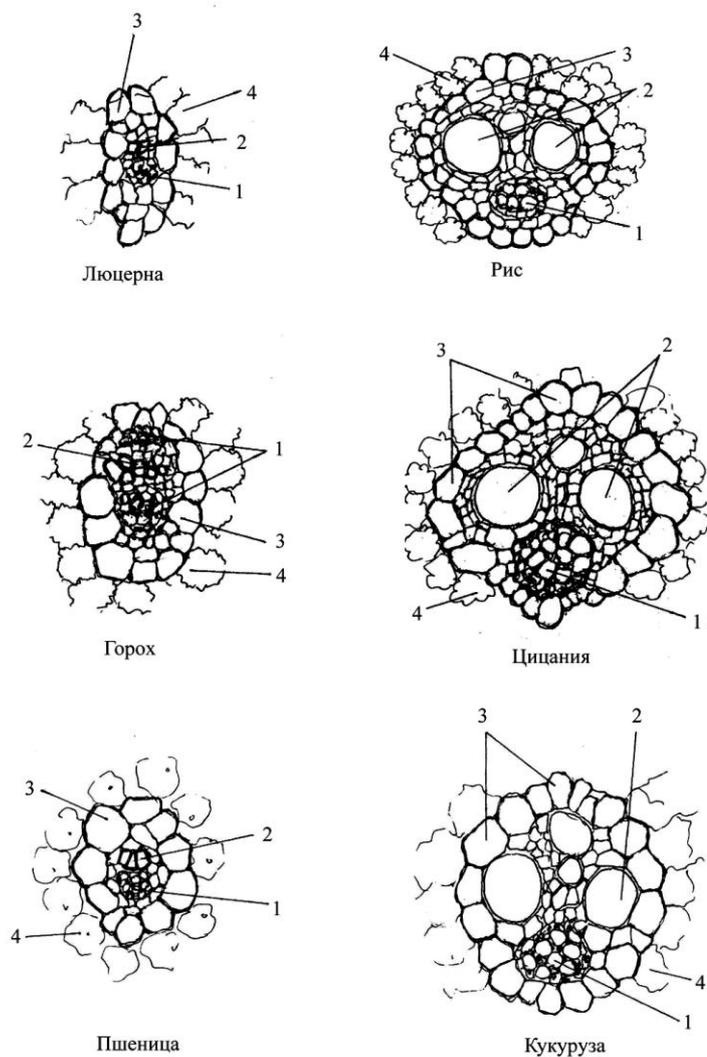


Рисунок 29 – Структурные особенности строения листа у C_3 - и C_4 -растений:
 C_3 -растения – люцерна, горох, пшеница; C_4 -растения – рис, цицания, кукуруза;
 1 – флоэма; 2 – ксилема; 3 – обкладка; 4 – мезофилл

Для кукурузы, риса и цицании было характерно: наличие многочисленных воздушных полостей, по которым воздух из атмосферы поступает непосредственно к фотосинтезирующим клеткам, обеспечивая тем самым эффективное поглощение углекислоты; двойной слой клеток обкладки сосудистых пучков, плотно упакованных вокруг проводящих пучков; клетки мезофилла, располагающиеся гораздо менее плотными слоями вокруг клеток обкладки сосудистых пучков; большое количество плазмодесм между клетками обкладки сосудистых пучков и клетками мезофилла. Таким образом, кукуруза, являющаяся классическим C_4 -растением, рис и цицания имеют совершенно одинаковое, четко отличающееся от типичных C_3 -растений гороха, люцерны и пшеницы структурные особенности строения листа. Это дает основание отнести рис и цицанию к C_4 -растениям. Сказанное подтверждается и обнаруженными нами более высокими значениями интенсивности фотосинтеза у риса, кукурузы и цицании по сравнению с пшеницей, горохом и люцерной.

Знание механизма фотосинтеза, способов регулирования этого важнейшего процесса обмена веществ и изыскание приемов, направленных на значительное повышение коэффициента использования электромагнитной энергии Солнца, являются важнейшим способом увеличения продуктивности сельскохозяйственных культур.

3.1.2 Экология фотосинтеза

Интенсивность фотосинтеза определяется, с одной стороны, внешними факторами – концентрацией углекислого газа в воздухе, притоком воды и питательных веществ, температурой окружающей среды, интенсивностью и спектральным составом света, загрязненностью воздуха и присутствием в нем ядовитых веществ, ветровым режимом поля, а с другой – генетически обусловленными параметрами архитектоники и свойств растения – структурой листа, количеством хлорофилла в нем и скоростью оттока ассимилятов, наличием участвующих в фотосинтезе ферментов, числом устьиц, степенью экологической приспособленности к условиям произрастания.

3.1.2.1 Интенсивность и спектральный состав света

Свет является источником энергии для транспорта электронов и восстановления диоксида углерода. Это прямое влияние света на фотосинтез, его субстратная роль. Кроме того, он косвенно воздействует на интенсивность фотосинтеза, регулируя степень открытия устьиц. Поэтому увеличение интенсивности освещения должно сопровождаться повышением фотосинтетической активности растений. При этом прямая зависимость фотосинтеза от интенсивности освещения наблюдается лишь до так называемой *компенсационной точки*, т. е. до освещенности, при которой поглощение диоксида углерода при фотосинтезе и его освобождение при дыхании уравниваются друг друга (рис. 30; Беликов П.С., Дмитриева Г.А., 1992). Компенсационная точка освещенности для большинства растений равна приблизительно 10 тыс. лк. При дальнейшем ее увеличении темпы повышения интенсивности фотосинтеза постепенно ослабевают и при 30-50 тыс. лк перестают возрастать. Происходит так называемое *светонасыщение*, т. е. свет перестает быть лимитирующим фактором фотосинтеза.

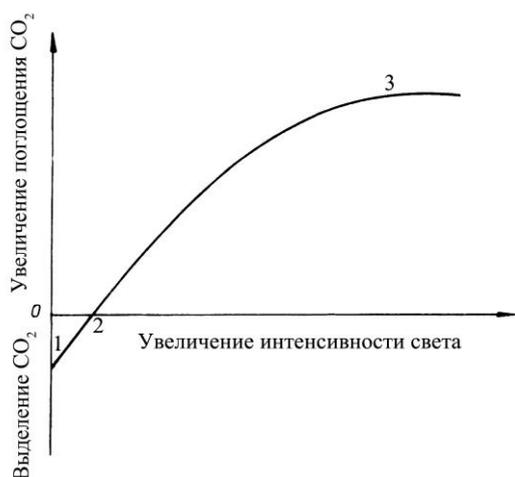


Рисунок 30 – Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещенности
 1 – скорость выделения CO_2 в темноте (скорость дыхания);
 2 – компенсационная точка фотосинтеза; 3 – состояние светового насыщения

Помимо интенсивности света, для фотосинтеза важен и его спектральный, т. е. качественный состав. Скорость фотосинтеза при освещении светом с различной длиной волн, но выровненных по количеству энергии, различна. Наиболее высока интенсивность фотосинтеза в красной, а низка – в синей и зеленой частях спектра. Установлено, что качество света влияет не на первичные фотохимические реакции, а на дальнейшее превращение промежуточных продуктов и направленность процесса фотосинтеза. Коротковолновой свет способствует образованию аминокислот, белков, органических кислот, а освещение длинноволновыми лучами – синтезу и накоплению углеводов. Свет, возбуждая или инактивируя фотореакции, регулирующие отдельные звенья обмена веществ растений и создавая преимущественные условия для образования каких-то метаболитов, влияет в конечном итоге на морфогенез и продуктивность растений. Наиболее благоприятные условия для интенсивного фотосинтеза создаются при освещении растений естественным светом с широким спектром.

3.1.2.2 Концентрация диоксида углерода и кислорода

Диоксид углерода участвует только в темновой фазе фотосинтеза, но выполняет двоякую роль. Во-первых, он является источником углерода для синтеза органических веществ (субстратная роль), а во-вторых, регулирует степень открытия устьиц. Концентрация в воздухе составляет 0,03 %, что соответствует 0,57 мг CO_2 на 1 л воздуха, или 300 мкл/л. Одним квадратным метром листовой поверхности со средней продуктивностью ассимиляции вырабатывается в течение часа 1 г углеводов и используется для этого около 1,5 г CO_2 , т. е. его запас в ближайших 3 м³ воздуха. В наибольшей степени интенсивность фотосинтеза возрастает при повышении концентрации CO_2 в воздухе до 0,1 % (рис. 31; Фридрих Г., 1983). При дальнейшем увеличении содержания CO_2 в воздухе интенсивность фотосинтеза продолжает еще возрастать, но в меньшей степени. При достижении углекислотного насыщения этот фактор перестает быть лимитирующим интенсивность фотосинтеза.

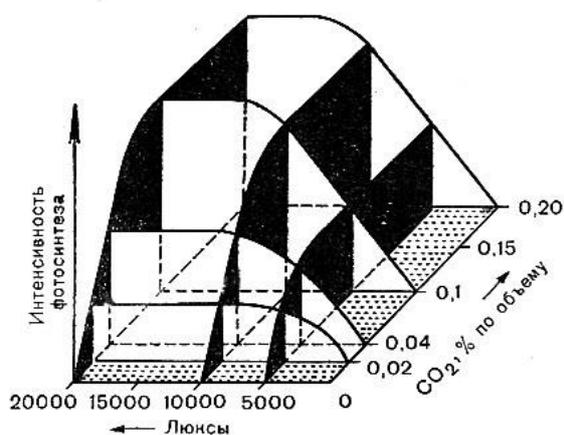


Рисунок 31 – Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещенности и содержания CO_2 в воздухе

Процесс фотосинтеза обычно осуществляется в аэробных условиях при концентрации кислорода 21 %. Увеличение содержания или отсутствие кислорода для фотосинтеза неблагоприятны. Еще в первой половине XX столетия О. Варбургом было установлено, что выделение O_2 и поглощение CO_2 падают по мере повышения содержания кислорода в атмосфере. Это явление

назвали именем открывателя – «*эффект Варбурга*». Он широко распространен у C_3 -растений. Природа этого феномена связана с оксигеназными свойствами основного фермента цикла Кальвина – рибулозо–1,5–дифосфат-карбоксилазы (РДФ-карбоксилазы). При большей концентрации кислорода начинается фотодыхание. Установлено, что при снижении концентрации кислорода до 2–3 % фосфогликолат не образуется, исчезает и эффект Варбурга. Кроме того, при высокой концентрации кислорода в атмосфере может происходить во время световой фазы псевдоциклическое фосфорилирование, что приводит к восстановлению кислорода воздуха с образованием воды вместо восстановления НАДФ⁺. Уменьшение количества восстановленных молекул последнего приводит к торможению темновой фазы фотосинтеза.

3.1.2.3 Температура

Температура оказывает влияние на ход всех без исключения физиологических процессов, происходящих в растительном организме, в т. ч. на интенсивность фотосинтеза. Температура влияет в основном на темновую фазу фотосинтеза, регулируя активность ферментов и скорость диффузии диоксида углерода. Ее влияние на световую фазу меньше, т. к. поглощение света, миграция энергии не зависят от температуры при тех ее значениях, при которых возможна жизнь. При повышении температуры выше оптимального значения нарушается фотосинтетическое фосфорилирование. Температура влияет на фотосинтез и косвенно, изменяя скорость оттока ассимилятов из листовой пластинки в другие органы, а накопление ассимилятов в листовой пластинке замедляет фотосинтез. Общая зависимость фотосинтеза от температуры выражается одновершинной кривой, которая имеет три основные температурные точки: максимум, оптимум, минимум. Оптимум температуры для фотосинтеза лежит у разных растений в пределах 25–35 °С. При постепенном повышении температуры до этих значений интенсивность фотосинтеза возрастает, а дальнейшее ее нарастание вызывает ингибирование этого процесса. Высокая температура усиливает транспирацию, вызывая водный дефицит, вследствие чего закрываются устьица и сокращается снабжение хлоропластов углекислотой. Слабая интенсивность фотосинтеза, имеющая место при низких температурах, обусловлена незначительным поглощением воды, что также приводит к закрытию устьиц. У растений, естественно произрастающих или специально выращиваемых в местах с резко меняющейся температурой, в ответ на изменение температуры обычно наблюдается адаптация фотосинтеза к соответствующим условиям роста. Она проявляется как в различной способности к фотосинтезу в данных температурных пределах, так и в смещении пределов температурной устойчивости листа либо к высоким, либо к низким значениям. Подобно физиологической реакции на яркое или слабое освещение приспособительные реакции могут быть индуцированы факторами окружающей среды или закреплены генетически (рис. 32, 33; Орт Д., Меландри Б., Юнге В. и др., 1987).

Изменение одного из температурных пределов обычно сопровождается ослаблением приспособительной реакции на противоположную крайнюю температуру. Приспособление к высокой температуре, по крайней мере, отчасти, связано с повышением температурной устойчивости мембран хлоропластов, тогда как приспособление к низкой температуре частично обусловлено усилением активности ферментов лимитирующих интенсивность фотосинтеза. Правда, у растений могут одновременно изменяться количество ферментов и термостойкость мембран хлоропластов.

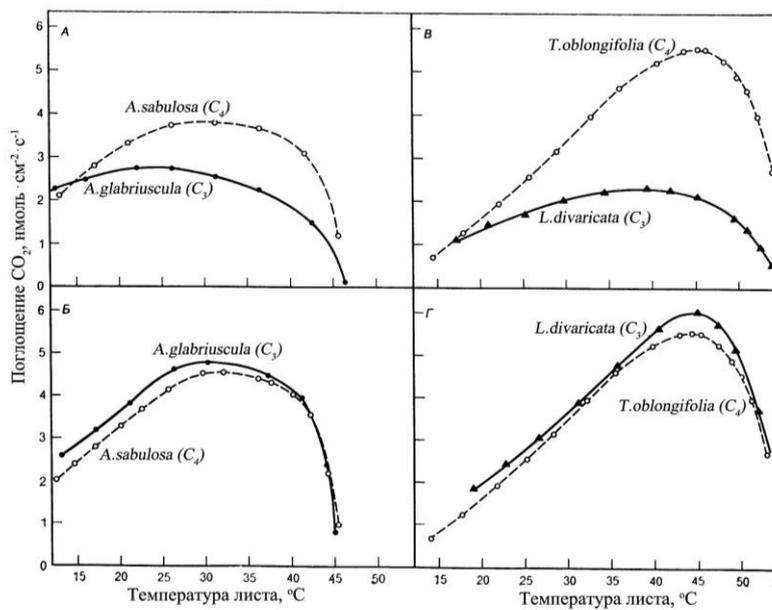


Рисунок 32 – Температурная зависимость ассимиляции CO₂ при парциальных давлениях CO₂ 330 мкбар (А, В) и 1000 мкбар (Б, Г) выбранных пар C₃- и C₄-видов, выращенных при низких (А, Б) или высоких (Б, Г) температурах. C₄-вид *Atriplex sabulosa* и C₃-вид *Atriplex glabriuscula* были выращены при 16°C. C₄-вид *Tidestromia oblongifolia* и C₃-вид *Larrea divaricata* были выращены при 45°C

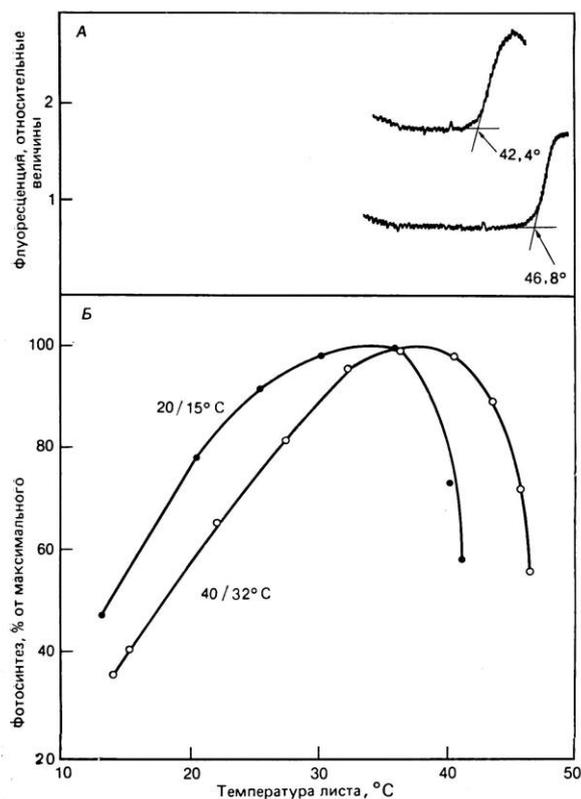


Рисунок 33 – Изменения температурной зависимости поглощения CO₂ *Geraea canescens*, выращенной при температурах 20 или 40°C (Б) и высоком парциальном давлении CO₂ (1000 мкбар). Кривые флуоресценции хлорофилла а для тех же листьев этих растений (А.)

Растения различаются по способности приспосабливаться к изменениям температуры окружающей среды. В ответ на изменение температуры произрастания растения из мест обитания с более стабильными температурными условиями, как правило, имеют меньшую способность к изменению термостабильности мембран хлоропластов. Имеются различия по отношению к изменяющимся температурам окружающей среды у C_3 - и C_4 -растений. Большинство видов C_3 -растений акклиматизируются и растут при низкой температуре без существенного снижения интенсивности фотосинтеза. C_4 -метаболизм частично рассматривают как механизм адаптации фотосинтеза к высокой температуре. Основанием для этого является высокая интенсивность фотосинтеза C_4 -видов при насыщающих и лимитирующих рост интенсивностях света и при температуре, превышающей $30^{\circ}C$. Кроме того, преимущества C_4 -растений, проявляющиеся при высоких температурах, могут быть связаны с большей по сравнению с C_3 -растениями экономией воды.

3.1.2.4 Водный режим

Вода непосредственно участвует в фотосинтезе как субстрат окисления и источник кислорода. Кроме того, интенсивность фотосинтеза определяется величиной оводненности листьев, от которой зависит степень открывания устьиц и, следовательно, поступления диоксида углерода в лист. Зависимость интенсивности фотосинтеза от степени оводненности листа выражается *величиной дефицита насыщения*, отражающей то количество воды, которого не хватает растению для полного насыщения. Максимальной интенсивности фотосинтез достигает при очень низких показателях дефицита – порядка 5-10 % от полного насыщения (рис. 34; Гарчевский И.А., 1977).

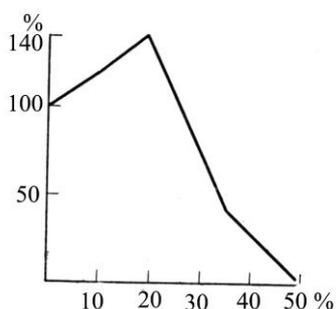


Рисунок 34 – Зависимость интенсивности фотосинтеза листьев от содержания в них воды: на оси абсцисс – величина обезвоживания листьев в процентах от полного насыщения их водой, на оси ординат – интенсивность фотосинтеза в процентах

Этот факт еще в 1925 г. обнаружила В.А. Бриллиант, и впоследствии он получил название «*эффект Бриллиант*». Это явление носит приспособительный характер и объясняется тем, что состояние насыщения водой листьев является обычным для наземных растений. При полном насыщении устьица заполняются водой, закрываются и интенсивность фотосинтеза падает до нуля. В условиях засухи чрезмерная потеря воды растением также вызывает закрытие устьиц, что в свою очередь резко уменьшает диффузию диоксида углерода в лист. Кроме того, это вызывает сокращение транспирации; как следствие, температура листьев возрастает. Ее повышение выше $30^{\circ}C$ вызывает снижение интенсивности фотосинтеза. Наконец, обезвоживание оказывает влияние на конформацию, а следовательно, и активность ферментов, принимающих участие в темновых реакциях фотосинтеза.

3.1.2.5 Ветровой режим

При полном отсутствии ветра может наступить истощение запасов диоксида углерода в приземном слое воздуха. Поэтому легкое движение воздуха стимулирует фотосинтез. Оптимальные параметры фотосинтеза отмечаются при скорости ветра, равной приблизительно 100 м/мин. При более высоких скоростях ветра наблюдается снижение интенсивности фотосинтеза из-за усиления транспирации, сопровождающегося смыканием устьиц.

3.1.2.6 Засоление почвы

Долю общей глобальной продукции, приходящуюся на засоленные земли, можно оценить, принимая во внимание уже тот факт, что из общей площади $160 \cdot 10^6$ га, используемой для орошаемого земледелия, одна треть засолена. Растения, употребляемые в пищу человеком, как правило, чувствительны к высокой концентрации солей в почве, причем особенно остро проблема засоления стоит в семиаридных зонах, где почвы либо частично уже засолены, либо могут стать засоленными в результате ирригации.

Большинство растений способно к регуляции осмотического давления в целях сохранения необходимого градиента водного потенциала по отношению к солевому почвенному раствору, т. е. солевой стресс у них не вызывает существенных нарушений в фотохимических и биохимических реакциях фотосинтеза. Однако не у всех видов и не у всех частей растений адаптация²⁸ на уровне осмотического давления проявляется достаточно полно. В водном обмене растений могут возникать серьезные осложнения, особенно если уровень засоления почвы меняется в период вегетации растения. Как правило, в условиях засоления процесс фотосинтеза ингибируется и рост растений замедляется, хотя благодаря изменению осмотического давления тургор сохраняется. Осмотические перестройки, как установлено экспериментами, не успевают за изменениями объема и массы растущих клеток в фазе растяжения. Препятствующее нормальному растяжению клеток субоптимальное тургорное давление приводит к ограничению увеличения площади листа, т. е. размера фотосинтетического аппарата растений. Иначе говоря, рост может задерживаться, даже если засоление не влияет на интенсивность фотосинтеза. Кроме того, засоление может в значительной степени изменять интенсивность дыхания, что существенно сказывается на процессе фотосинтеза.

3.1.2.7 Минеральное питание

Элементы минерального питания могут влиять на интенсивность фотосинтеза прямо или косвенно, через обмен веществ и рост. Их действие на фотосинтез связано с тем, что минеральные вещества входят в состав ферментов и пластидных пигментов или непосредственно участвуют в процессе фотосинтеза в качестве активаторов. Кроме того, отдельные элементы минерального питания могут оказывать значительное влияние на фотосинтез, изменяя коллоидное состояние цитоплазмы.

²⁸ Адаптация – совокупность реакций растений, поддерживающих их приспособление к изменяющимся условиям существования от кратковременных ответных реакций до генетических изменений, закрепленных естественным отбором, обеспечивающих устойчивость к различным условиям внешней среды на всем протяжении онтогенеза и обуславливающих возможность существования отдельных индивидуумов и сохранения вида.

Положительное влияние азота может объясняться прямым и косвенным действием. Прямое действие заключается в использовании этого элемента на образование аминокислот – продуктов фотосинтеза. Косвенное – объясняется тем, что азот необходим для биосинтеза пластидных пигментов, а также белков, являющихся с одной стороны элементами структуры хлоропластов и, с другой, ферментами, катализирующими различные реакции процесса фотосинтеза. Немалое значение здесь имеет и вхождение азота в состав нуклеиновых кислот, от которых зависит синтез белков.

Повышение интенсивности фотосинтеза под влиянием фосфора может также быть вызвано прямым и косвенным действием. Прямое определяется тем, что остатки фосфорной кислоты входят в состав акцептора CO_2 и промежуточных продуктов фотосинтеза. Кроме того, с помощью световой энергии из неорганического фосфата и АДФ синтезируется аденозинтрифосфат (АТФ), участвующий в реакциях восстановления диоксида углерода. Косвенное заключается в том, что фосфаты входят в состав фосфатидов и фосфопротеидов, а также нуклеиновых кислот. Необходимо отметить, что фосфаты повышают интенсивность как фотохимических, так и темновых реакций фотосинтеза.

Влияние калия на фотосинтез многогранно. При недостатке этого элемента интенсивность фотосинтеза снижается уже через короткое время. Калий может влиять на фотосинтез косвенно через повышение оподенности цитоплазмы, ускорение оттока ассимилятов из листьев, увеличение степени открытия устьиц. Вместе с тем имеет место и прямое влияние калия, поскольку он активизирует процессы фосфорилирования.

Помимо азота, фосфора и калия для нормального функционирования фотосинтетического аппарата нужны сера, кальций, магний, кремний, железо и микроэлементы. Магний входит в состав хлорофиллов, участвует в деятельности сопрягающих белков при синтезе АТФ, влияет на активность реакций карбоксилирования и восстановления НАДФ⁺. Вследствие всего этого его недостаток нарушает процесс фотосинтеза. Сера является обязательным компонентом белков и сульфоллипидов. Она входит в состав ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, в состав сопрягающего фактора; ферментов, катализирующих реакции усвоения диоксида углерода. Железо в восстановленной форме необходимо для процессов биосинтеза хлорофилла, цитохромов, ферредоксина и феофитина. Недостаток этого элемента нарушает функционирование циклического и нециклического фотофосфорилирования, биосинтез пластидных пигментов и изменяет структуру хлоропластов. Кремний оказывает положительное влияние на размеры фотосинтетического аппарата и создает благоприятные условия для биосинтеза и функционирования пластидных пигментов. У растений, обеспеченных кремнием, эффективнее работают молекулярные «ловушки» лучистой энергии, расположенные в тилакоидах хлоропластов, что приводит к усилению фотосинтеза. В данном случае к молекулярным эффектам добавляется влияние на механическую прочность тканей, что препятствует полеганию растений и способствует выпрямлению листьев. Вследствие этого растения и отдельные листья не затеняют друг друга, снижается их конкуренция за свет и возрастает суммарная эффективность фотосинтеза. Кальций необходим для поддержания структуры и функциональной активности хлоропластов.

Отсутствие марганца резко угнетает реакцию Хилла и процесс нециклического фотофосфорилирования. Все это доказывает, что роль марганца определяется его участием в реакциях фотоокисления воды. В реакциях фото-

окисления воды необходим также хлор. Медь непосредственно входит в состав пластоцианина, поэтому ее дефицит у растений вызывает резкое снижение интенсивности фотосинтеза. В растениях бор улучшает углеводный, белковый и нуклеиновый обмен. При его недостатке нарушается синтез, превращение и передвижение углеводов. Цинк входит в состав цинкпротопорфирина, являющегося предшественником магний- и железопорфирина. Кобальт оказывает положительное влияние на устойчивость хлорофилл-белково-липидного комплекса, тем самым обеспечивает благоприятные условия для фотосинтетической активности хлорофилла. Он способствует более интенсивному оттоку ассимилятов из листьев и проводящей системы в стебли, корни и репродуктивные органы, тем самым создает благоприятные условия для фотосинтеза. Молибден, способствует синтезу белков, увеличивает содержание в листьях пластидных пигментов, тем самым усиливает интенсивность фотосинтеза. Таким образом, сбалансированное минеральное питание является основным условием высокой фотосинтетической активности растения.

3.1.2.8 Антропогенное загрязнение атмосферы

Попадание в атмосферу токсичных газов антропогенного происхождения или выделяющихся из вулканов заметно сказывается на растительных организмах, причем, судя по всему, процесс антропогенного загрязнения в будущем будет усиливаться. Действие загрязнителей на растения является функцией сложного комплекса метеорологических условий и факторов, зависящих от самого растения. Изменения фотосинтетической активности листьев служат быстрым и чувствительным показателем их повреждения веществами, загрязняющими окружающую среду, т. к. первой мишенью их действия, как правило, являются фотосинтетические реакции. Вещества, загрязняющие атмосферу, и разнообразные химические препараты, используемые для уменьшения транспирации, а также для борьбы с болезнями, вредителями и сорняками часто заметно понижают фотосинтез. Действие этих соединений на фотосинтез проявляется в: 1) засорении устьиц и задержке поглощения диоксида углерода; 2) изменении оптических свойств листьев, вследствие чего изменяется отражение и уменьшается проникновение света; 3) изменении теплового баланса листьев; 4) изменении метаболизма листьев; 5) изменении анатомического строения листьев. Кроме того, фотосинтез понижается под влиянием химических препаратов, вызывающих механические повреждения, хлороз, побурение листьев или листопад.

3.1.2.9 Обеспеченность фотосинтетического аппарата пластидными пигментами

Основной предпосылкой для фотосинтеза является наличие пигментов в хлоропластах. Повышенная обеспеченность фотосинтетического аппарата пластидными пигментами (хлорофилл **a**, хлорофилл **b**, каротиноиды) создает благоприятные условия для интенсивного фотосинтеза. Наиболее интенсивно идут фотосинтетические процессы у растений, обеспеченных достаточным количеством пластидных пигментов, в утренние и вечерние часы, когда температура воздуха умеренная, напряжение водного фактора невысокое и нет перегрева растений. Среди пигментов наиболее важным для фотосинтеза является хлорофилл. Его количество колеблется в пределах 2-6 мг на

0,01 м² площади листьев, что примерно соответствует 0,5-2,0 % сухого вещества листа. Однако прямой пропорциональной связи между интенсивностью фотосинтеза и содержанием в листьях хлорофилла не выявлено. В 1918 г. Р. Вильштеттер и А. Штоль ввели понятие ассимиляционного числа. *Ассимиляционное число* – это количество СО₂ в миллиграммах, усвоенное на единицу содержания хлорофилла. Так, например, при увеличении содержания хлорофилла с 0,7 до 15,6 мг/г сырой массы, т. е. более чем в 20 раз, интенсивность фотосинтеза увеличивается всего лишь в 2 раза. Соответственно ассимиляционное число снижается в 10 раз. Недостаток хлорофилла может лимитировать интенсивность фотосинтеза лишь в загущенных посевах, где растения испытывают недостаток света, а также при недостатке азота.

Величина интенсивности фотосинтеза зависит от типа восстановления диоксида углерода. У С₃-растений она равняется 20–40 мг СО₂/дм²·ч, у С₄-растений – 50–100, у растений типа САМ²⁹ – 3–20 мг СО₂/дм²·ч

3.2 Дыхание

Дыхание – одно из наиболее характерных свойств живой материи; оно присуще любому органу, любой ткани, каждой клетке. В нашем сознании дыхание обычно ассоциируется с жизнью, а его прекращение – со смертью организма.

П.С. Беликов, Г.А. Дмитриева, 1992

3.2.1 Физиология и биохимия дыхания

Дыхание – обязательное условие жизни растений. Оно представляет собой окислительный распад органических веществ, синтезированных в процессе фотосинтеза, протекающий с потреблением кислорода и выделением углекислого газа. Скорость, с которой происходит этот процесс, называется *интенсивностью дыхания* (ИД) и определяется количеством поглощенного кислорода или выделенного углекислого газа за единицу времени на 1 г сухого вещества. Дыхание является своеобразным фокусом, объединяющим фотосинтез и минеральное питание растения. Образующиеся в результате дыхания катионы водорода и анионы угольной кислоты служат «обменным фондом» на самом первом этапе поступления питательных элементов из почвы в клетки корня. Энергия, вырабатываемая в этом процессе, используется растением для активного поглощения ионов через плазмалемму клетки. Велико значение и корневых выделений, образующихся в результате дыхания. В большинстве случаев являясь слабыми органическими кислотами, при поступлении в почву они повышают подвижность и доступность растениям элементов минерального питания.

Необходимо отметить, что все без исключения экзергонические реакции дыхания непосредственно связаны с *эндергоническими процессами*³⁰ кле-

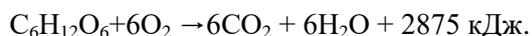
²⁹ Тип фотосинтеза характерный для растений из семейства толстянковых (*Crassulaceae*). Получил название *кислотного метаболизма толстянковых* (*Crassulacean acid metabolism*). САМ – фотосинтез, так же как и С₄-фотосинтез, связан с обменом органических кислот. Однако в отличие от С₄-растений, у которых реакции синтеза органических кислот и цикла Кальвина разделены в пространстве (первые проходят в клетках мезофилла, вторые в клетках обкладки), у толстянковых эти реакции разделены во времени. Первичная фиксация диоксида углерода у суккулентов происходит ночью, когда устьица открыты, а днем, уже при закрытых устьицах, осуществляются реакции цикла Кальвина.

точного обмена и служат для них источником энергии, которая обеспечивает образование клеточных структур, требующих ее затрат. Кроме того, лабильные соединения, возникающие как промежуточные продукты в процессе дыхания, являются субстратом для синтетических реакций.

Основными веществами, подвергающимися окислительному распаду в растениях, служат углеводы. Из их числа наиболее реакционноспособны глюкоза и фруктоза. Помимо углеводов субстратами дыхания могут быть белки и жиры, причем для этих групп веществ известны свои пути окислительных превращений. Однако их использование в процессах окисления, по своему удельному весу, не идет ни в какое сравнение с той огромной ролью, которую играют углеводы в качестве субстрата дыхания. В связи с этим, при изложении процесса дыхания будем ограничиваться рассмотрением окислительных превращений глюкозы.

Дыхание представляет собой сложную многозвенную систему окислительно-восстановительных процессов. При упрощенном изложении фактов и «глобальном» обобщении отдельных этапов, ход диссимиляционных процессов, их значение для поглощения, передвижения и превращения питательных веществ, а также для поддержания жизни вообще не поддаются сколько-нибудь целостному восприятию. Необходимо пусть не исчерпывающее, но достаточно глубокое знание дыхательного цикла, который может обуславливать в тех или иных условиях как оптимальный, так и крайне неэкономичный энергетический баланс в организме. Крайне важно иметь достаточно полное представление о дыхании как об источнике энергии для осуществления процессов поглощения питательных элементов растениями, чтобы, используя различные агроприемы, создавать оптимальные условия для формирования высокого урожая. В связи с этим и учетом того, что дыхание всесторонне излагается в курсе физиологии и биохимии растений, приводим здесь лишь основные стадии этого процесса.

Процесс дыхания можно выразить уравнением:



При полном окислении одной грамм-молекулы гексозы поглощается 6 молекул кислорода, выделяется эквивалентное количество диоксида углерода и воды и освобождается 2875 кДж энергии. Это уравнение говорит лишь о начальном и конечном звеньях дыхания, но не дает представления о его промежуточных стадиях. Процесс дыхания включает три стадии: гликолиз, цикл Кребса и электрон-транспортную цепь (ЭТЦ).

Гликолиз или *цикл Эмбдена-Мейерхофа-Парнаса* – это анаэробный процесс, происходящий в цитоплазме, состоит из девяти последовательных реакций, каждая из которых катализируется специфическим ферментом (рис. 35; Ревн П., Эверт Р., Айкхорн С., 1990). В результате этих реакций глюкоза расщепляется до пировиноградной кислоты (ПВК).

Реакция 1. Первая реакция гликолиза требует энергетических затрат. Необходимая для ее активации энергия выделяется при гидролизе АТФ (АТР) до АДФ (АДР). Концевая фосфатная группа молекулы АТФ переносится на молекулу глюкозы с образованием глюкозо-6-фосфата. Этот процесс катализируется ферментом гексокиназой.

³⁰ Эндергонический процесс – процесс, идущий с поглощением энергии.

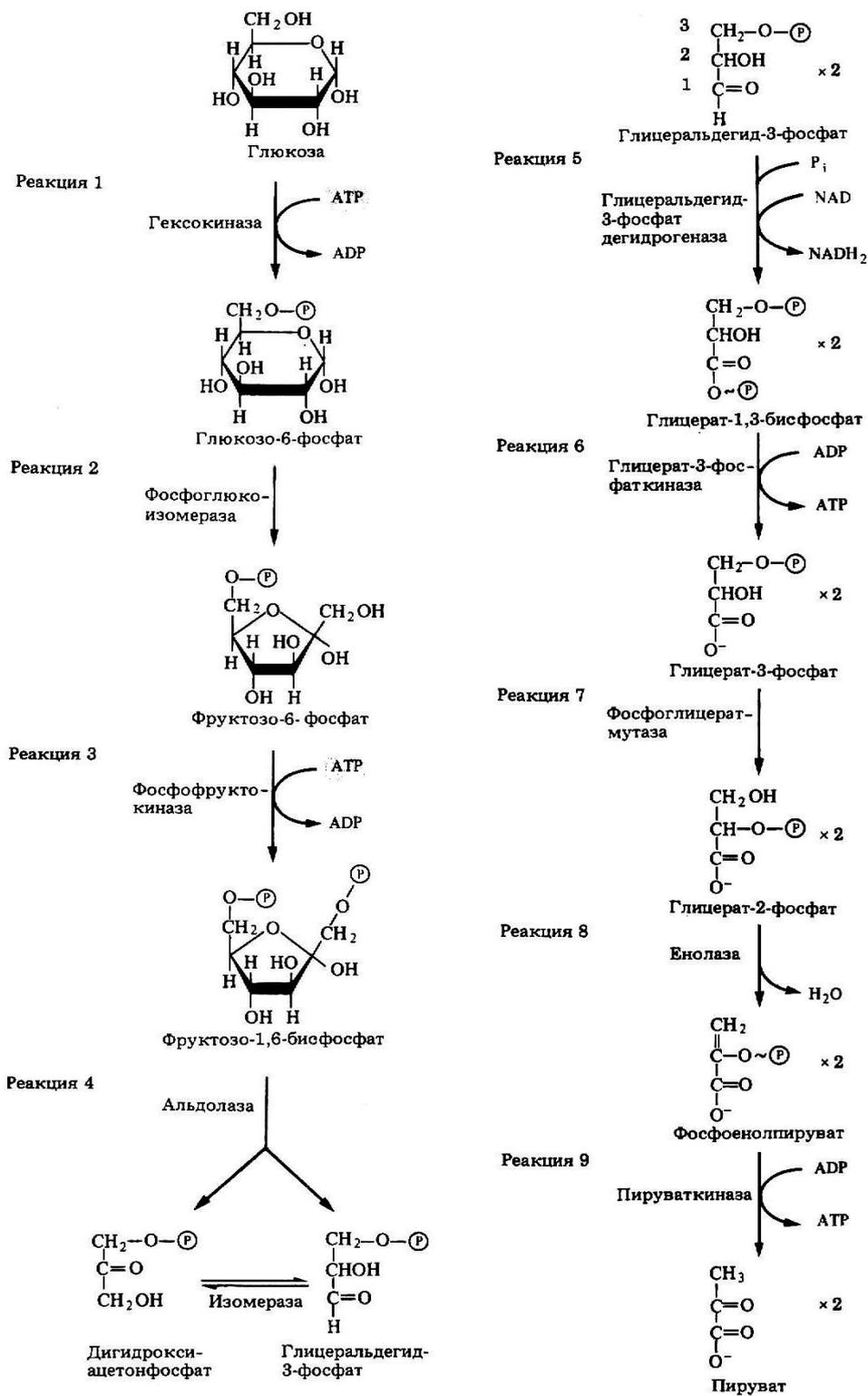


Рисунок 35 – Реакции гликолиза

Реакция 2. Молекула шестиуглеродного кольца глюкозо-6-фосфата под действием фермента фосфоглюкоизомеразы превращается в пятиуглеродное кольцо фруктозо-6-фосфат.

Реакция 3. Под действием фермента фосфофруктокиназы остаток фосфорной кислоты от АТФ присоединяется к первому углеродному атому молекулы фруктозо-6-фосфата. В результате этой реакции образуется фруктозо-1,6-дифосфат.

Реакция 4. Молекула фруктозо-1,6-дифосфата при участии фермента альдозазы расщепляется на две молекулы фосфотриоз: дигидроксиацетонфосфат и глицеральдегид-3-фосфат. Дигидроксиацетонфосфат под действием фермента фосфатриозоизомеразы полностью превращается в глицеральдегид-3-фосфат.

Реакция 5. Две молекулы глицеральдегид-3-фосфата под действием фермента глицеральдегид-3-фосфат дегидрогеназы окисляются, т. е. отдают атомы водорода с их электронами, и в результате НАД превращается в НАДН₂. Это первая из двух реакций, которые приводят к запасанию энергии. В результате данной реакции образуются две молекулы глицерат-1,3-бисфосфата.

Реакция 6. Глицерат-1,3-бисфосфат передает при участии фермента глицерат-3-фосфаткиназы один остаток фосфорной кислоты молекуле АДФ, которая превращается в АТФ, при этом образуется глицерат-3-фосфат. Это высокоэнергетическая реакция, и она стимулирует протекание всех предыдущих реакций гликолиза.

Реакция 7. Глицерат-3-фосфат под влиянием фермента фосфоглицератмутазы превращается в глицерат-2-фосфат.

Реакция 8. Под воздействием фермента енолазы от молекулы глицерат-2-фосфата отщепляется молекула воды и превращается в фосфоенолпировиноградную кислоту (фосфоенолпируват). В результате такой внутримолекулярной перестройки образуется высокоэнергетическая фосфатная связь.

Реакция 9. Фосфоенолпировиноградная кислота под воздействием фермента пируваткиназы передает остаток фосфорной кислоты, содержащий высокоэнергетическую связь, молекуле АДФ. При этом образуются АТФ и молекула енолпировиноградной кислоты, которая весьма нестойка и превращается в более устойчивую кетоформу пировиноградной кислоты (пируват).

Образованием пировиноградной кислоты завершается гликолитическое расщепление глюкозы. Пировиноградная кислота (пируват) является ключевым соединением в энергетическом метаболизме клетки и может быть утилизирована различными путями. Выбор пути утилизации пирувата зависит от условий метаболизма и особенностей клетки. В отсутствие кислорода пировиноградная кислота превращается в молочную кислоту или в этанол и диоксид углерода. Этот анаэробный процесс, называемый *брожением*, дает две молекулы АТФ на каждую молекулу глюкозы. В присутствии кислорода пировиноградная кислота окисляется до диоксида углерода и воды, и гликолиз в данном случае является лишь начальной фазой дыхания. Окисление пировиноградной кислоты до СО₂ и Н₂О проходит последовательно с образованием ди- и трикарбоновых кислот, поэтому называется *циклом ди- и трикарбоновых кислот*, или *циклом Кребса*³¹, которым завершается окисление продуктов распада углеводов, жиров и белков.

³¹ Открыт в 1937 г. английскими биохимиками Х. Кребсом и У. Джонсоном.

Цикл Кребса. В аэробных условиях пировиноградная кислота, образовавшаяся в результате гликолиза, диффундирует в митохондрии и полностью окисляется до диоксида углерода с образованием большого количества АТФ. Митохондрия – органоид клетки, ограниченный двойной мембраной, внутренняя образует складки, называемые *кристами* (рис. 36). Этот органоид обеспечивает организм энергией. В митохондриях содержатся ферменты цикла Кребса и электрон-транспортная цепь.

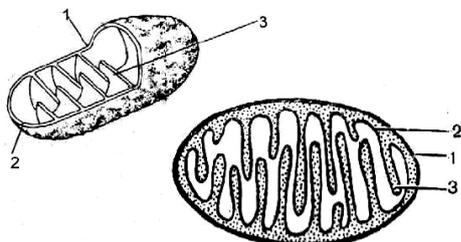


Рисунок 36 – Схематическое строение митохондрии:

1 – внешняя мембрана, 2 – внутренняя мембрана, 3 – кристы (складки, в которых идут превращения веществ)

Окисление пировиноградной кислоты происходит в два этапа: 1) окислительное декарбоксилирование пирувата до ацетил-СоА и 2) окисление остатка ацетил-СоА в цикле Кребса. Окислительное декарбоксилирование пировиноградной кислоты осуществляется при участии пируватдегидрогеназного мультиферментного комплекса, в состав которого входят три фермента и пять коферментов. Коферментами служат тиаминпирофосфат (ТПФ) – фосфорилированное производное витамина В₁, липоевая кислота, коэнзим А, ФАД и НАД. Пировиноградная кислота взаимодействует с ферментом тиаминпирофосфат декарбоксилазой. При этом отщепляется СО₂ и образуется гидроксиэтильное производное ТПФ, которое вступает в реакцию с окисленной формой липоевой кислоты. Дисульфидная связь липоевой кислоты разрывается и происходит окислительно-восстановительная реакция: гидроксиэтильная группа, присоединенная к одному атому серы, окисляется до ацетильной, а второй атом серы липоевой кислоты восстанавливается. Образовавшаяся ацетиллипоевая кислота взаимодействует с коэнзимом А, возникают ацетил-СоА и восстановленная форма липоевой кислоты.

В результате окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты образуются ацетил-СоА, СО₂ и НАДН. Ацетил-СоА вовлекается непосредственно в цикл Кребса, что происходит при его взаимодействии с щавелевоуксусной кислотой (рис. 37). В этой реакции под действием фермента цитратсинтетазы образуется лимонная кислота и освобождается молекула СоА. Процесс синтеза лимонной кислоты становится возможным благодаря энергии окисления ПВК. Дальнейшим превращениям в цикле подвергается не лимонная, а изолимонная кислота, которая образуется из лимонной через промежуточное образование цис-аконитовой.

Реакции превращения лимонной кислоты в цис-аконитовую и далее в изолимонную кислоту катализируются аконитазой. Изолимонная кислота под воздействием НАД-зависимой изоцитратдегидрогеназы окисляется в нестойкое соединение – щавелевую кислоту, которая сразу же декарбоксилируется с образованием α-кетоглутаровой кислоты. При этом образуется НАДН, а также первая в цикле и вторая после начала метаболизации пировиноградной кислоты молекулы СО₂. Далее при окислительном декарбоксилировании α-кетоглутаровой

кислоты с помощью α -кетоглутаратдегидрогеназного комплекса образуется НАДН, сукцинил-КоА в присутствии минерального фосфора (Рм) и АДФ превращается в янтарную кислоту (сукцинат), что сопровождается образованием АТФ в процессе субстратного фосфорилирования. Далее янтарная кислота под влиянием сукцинатдегидрогеназы, коферментом которой служит ФАД, превращается в фумаровую с образованием НАДН₂. Во время реакции фумаровая кислота, реагируя с водой в присутствии фермента фумаратгидратазы, образует яблочную кислоту (малат), которая затем с помощью НАД-зависимой малатдегидрогеназы окисляется в щавелевоуксусную кислоту. Последняя самопроизвольно переходит в енольную форму, реагирует с очередной молекулой ацетил-СоА и цикл снова повторяется. Первый этап расщепления пировиноградной кислоты и реакции цикла Кребса происходят в матриксе митохондрии.

Таким образом, в ходе цикла Кребса потребляется по одной молекуле ПВК, АДФ и ФАД, четыре НАД, две молекулы воды и синтезируются четыре молекулы НАДН, одна – АТФ, одна – ФАДН₂, две молекулы воды и выделяется три молекулы СО₂.

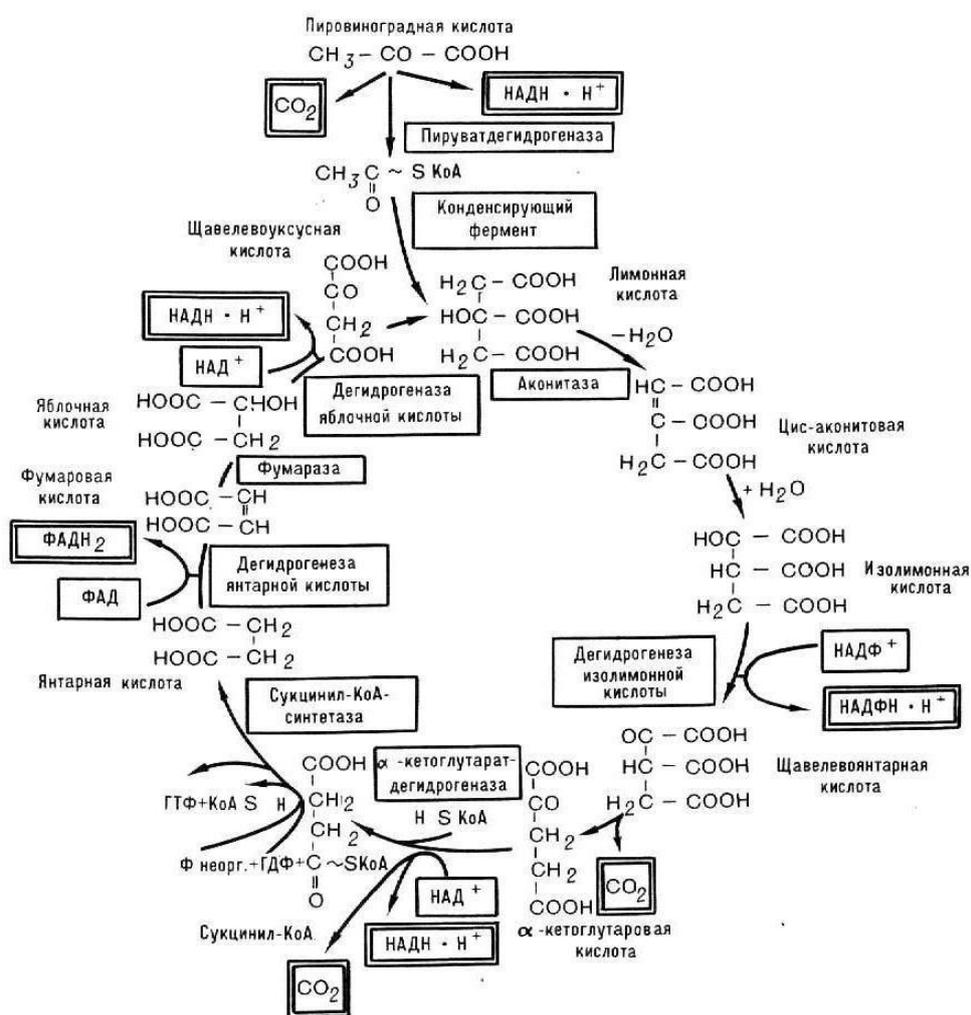


Рисунок 37 – Цикл Кребса (цикл трикарбоновых кислот)

Цикл Кребса функционирует только в аэробных³² условиях, хотя кислород непосредственно не участвует в его реакциях. Обходятся без кислорода и реакции гликолиза, а между тем, как известно, потребление кислорода – характерная черта процесса дыхания. Потребность в кислороде возникает на заключительном этапе процесса дыхания, связанном с окислением восстановленных коферментов никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) и флавинадениндинуклеотида (ФАДН₂), в которых заключена в форме электронов значительная доля энергии, находившейся ранее в гексозе.

Электрон-транспортная цепь. Высвобождение энергии происходит путем передачи электронов от НАДН и ФАДН₂ по электрон-транспортной цепи (ЭТЦ) на свободный кислород, который служит терминальным акцептором электронов. Первым переносчиком электронов в ЭТЦ является НАД; вторым – флавиновые ферменты, третьим – цитохромы. В конце цепи электроны захватываются кислородом и объединяются с протонами (ионами водорода) с образованием молекулы воды.

Согласно современным представлениям, дыхательная ЭТЦ митохондрий включает в себя четыре основных мультиэнзимных комплекса и два небольших по молекулярной массе компонента – убихинон – липид, состоящий из бензохинона, соединенного с длинной гидрофобной изопреноидной боковой цепью, и цитохром С – белковая молекула, содержащая гем-железопорфириновое кольцо (рис. 38; Шеуджен А.Х., 2000).

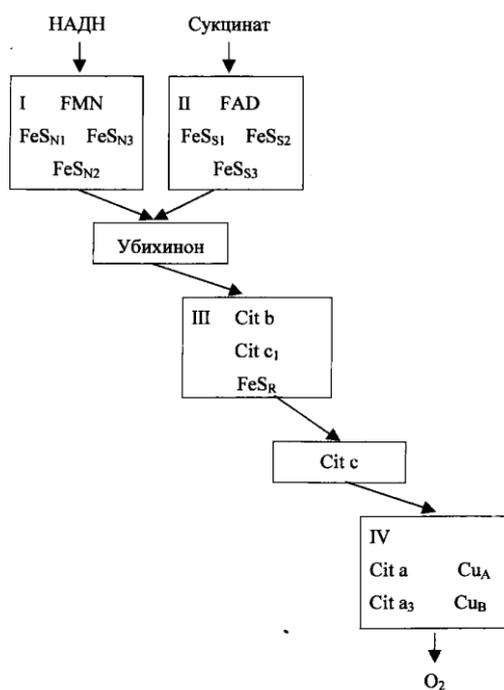
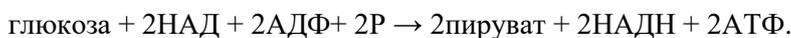


Рисунок 38 – Дыхательная электрон-транспортная цепь митохондрий

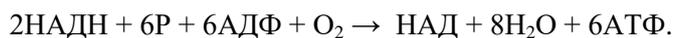
³² Аэробный – требующий присутствия молекулярного кислорода.

Комплекс I осуществляет перенос электронов от НАДН к убихинону Q. Его субстратом служат молекулы внутримитохондриального НАДН, восстановленные в цикле Кребса. В состав комплекса входит флавинмононуклеотид(ФМН)-зависимая НАДН: убихинон-оксидоредуктаза, содержащая три железосерных центра ($\text{FeS}_{\text{N1-3}}$). Комплекс II катализирует окисление сукцината убихиноном. Эту функцию осуществляют флавинадениндинуклеотид (ФАД)-зависимый сукцинат: убихинон-оксидоредуктаза, в состав которой входят три железосерных центра ($\text{FeS}_{\text{S1-3}}$). Комплекс III переносит электроны от восстановленного убихинона к цитохрому C, т. е. функционирует как убихинон:цитохром C-оксидоредуктаза. В своем составе он содержит цитохромы b_{556} и b_{560} , цитохром C, и железосерный белок. В присутствии убихинона комплекс III осуществляет активный трансмембранный перенос протонов. В терминальном комплексе IV электроны переносятся от цитохрома C к кислороду, т. е. этот комплекс является цитохромоксидазным. В его состав входят четыре редокс-компонента: цитохромы a и a_3 и два атома меди. Цитохром a_3 и Cu_B способны взаимодействовать с O_2 , на который передаются электроны с цитохрома a - Cu_A . Транспорт электронов через комплекс IV сопряжен с активным транспортом ионов H^+ .

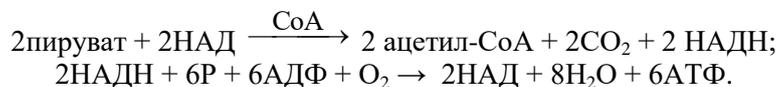
Электрон-транспортная цепь локализована во внутренней мембране митохондрий и является связующим звеном между метаболитами цикла Кребса и кислородом воздуха. При движении по электронтранспортной цепи электроны спускаются как по ступенькам «под гору» к кислороду. Выделяющаяся при этом энергия обеспечивает выкачивание протонов (ионов H^+) из матрикса митохондрий, что создает электрохимический градиент H^+ на внутренней мембране митохондрии. Когда протоны возвращаются обратно в матрикс через комплекс АТФ-синтетазы, выделяемая энергия используется для синтеза АТФ из АДФ и фосфата. Данный процесс называется окислительным фосфорилированием. Если подвести энергетический баланс процесса окисления молекулы глюкозы при аэробном дыхании, то получится следующая картина. Превращения глюкозы до пировиноградной кислоты в процессе гликолиза приводят к образованию двух молекул АТФ:



Окисление образовавшихся при этом двух молекул НАДН в процессе дыхания сопровождается фосфорилированием АДФ и возникновением шести молекул АТФ:



Окисление образовавшихся в процессе гликолиза двух молекул пировиноградной кислоты до ацетил-СоА сопровождается образованием двух молекул НАДН, при окислении которых возникает шесть молекул АТФ:



При полном окислении двух молей ацетил-СоА в цикле Кребса возникают 24 молекулы АТФ:



Таким образом, в итоге полного окисления молекулы глюкозы синтезируется 38 молекул АТФ. Все они, кроме двух, образуются в митохондри-

альных реакциях, все, кроме четырех, при окислении НАДН₂ и ФАДН₂. Принято считать, что энергия третьей сложноэфирной фосфатной связи АТФ равняется примерно 42 кДж/моль (10 ккал/моль). Следовательно, при полном окислении молекулы глюкозы до СО₂ и Н₂О образуется 1591 кДж/моль (380 ккал/моль) энергии, в то время как изменение свободной энергии составляет 2872 кДж/моль (686 ккал/моль). Из этого следует, что эффективность использования энергии составляет $(386:686)100 = 55 \%$. Однако фактически она значительно ниже. Это связано как с состоянием самого растения, так и с изменением почвенно-климатических условий.

Дыхание начинается с расщепления глюкозы на две трехуглеродные молекулы пирувата (пировиноградной кислоты). В процессе дыхания молекулы пирувата в митохондриях превращаются в двухуглеродные ацетильные группы, которые включаются в цикл Кребса. В этом цикле ацетильные группы последовательно окисляются и высвобождаются в виде СО₂, в то время как электроны от остальной части молекулы переносятся на кислород с образованием воды. При переносе электронов из цикла Кребса через НАД на кислород в трех участках (комплексы I, III, IV), где отмечается наибольший перепад энергии, окисление сопряжено с фосфорилированием. В процессе полного расщепления глюкозы образуется 38 молекул АТФ.

По поводу механизма окислительного фосфорилирования существуют три теории: химическая, конформационная и хемиосмотическая. В настоящее время наибольшим признанием пользуется *хемиосмотическая теория*. В ее основе лежит предположение, что окислительное фосфорилирование осуществляется благодаря протонному градиенту различной концентрации Н⁺ с двух сторон внутренней мембраны митохондрий, который появляется при транспорте электронов. Согласно этой концепции, протоны выкачиваются из митохондриального матрикса во внешнее митохондриальное пространство, тогда как электроны от НАДН₂ проходят по ЭТЦ, встроенной в митохондриальную мембрану. При этом протон направляется обратно в матрикс через диффузионный канал, содержащий большой ферментативный комплекс АТФ-синтазы. Появляется электрохимический градиент Н⁺ на внутренней митохондриальной мембране, который и является движущей силой АТФ-азы, катализирующей фосфорилирование АДФ.

3.2.2 Экология дыхания

Рост и развитие растений зависят от соотношения интенсивностей дыхания и фотосинтеза, на которые влияют как внутренние, так и внешние факторы: возраст и физиологическое состояние растения, количество окисляемых субстратов, температура, состав почвенных газов, влага, свет.

3.2.2.1 Температура

Интенсивность дыхания и активность отдельных групп дыхательных ферментов зависят от температуры окружающей среды. В отдельных температурных границах эта зависимость подчиняется *правилу Вант-Гоффа*, которое гласит: с повышением температуры дыхательная активность экспоненциально возрастает. Ускорение дыхания при повышении температуры на 10°С выражают посредством температурного коэффициента (Q₁₀):

$$\ln Q_{10} = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_2}{R_1},$$

где: $T_2 - T_1$ – температурный интервал;
 R_2 и R_1 – соответствующие скорости дыхания.

При значении Q_{10} , равном 1, температура не оказывает влияния на интенсивность дыхания, при Q_{10} , равном 2, интенсивность дыхания при увеличении температуры на 10°C удваивается. Это характерно для большинства растений в физиолого-биохимическом диапазоне действия температур.

Повышение интенсивности дыхания происходит при возрастании температуры до определенного предела, выше которого начинается инактивация ферментов и снижается дыхание, а при температуре $45-50^\circ\text{C}$ оно практически прекращается. При этом надо учитывать длительность выдерживания растений при данной температуре. При кратковременной экспозиции интенсивность дыхания возрастает с повышением температуры до 35°C и даже 40°C . При длительном выдерживании растений в такой температуре интенсивность дыхания уменьшается.

В процессе эволюции растения приспосабливаются к определенным температурным условиям. В этой связи на характер реагирования растений сказывается происхождение растений, географический ареал их распространения. Реакция на низкие температуры зависит от вида растения. Травянистые растения отмирают, а древесные снижают интенсивность дыхания до минимума, но все-таки дышат даже при отрицательных температурах. То же относится и к зимующим вегетативным и генеративным органам. При низких значениях температуры дыхание растений заметно подавляется, но в тканях их зимующих органов слабое дыхание обнаруживается и при значительных морозах. У растений минимум, оптимум и максимум интенсивности дыхания при различных температурах не остаются постоянными и зависят, прежде всего, от их физиологического состояния, фазы развития и органа.

3.2.2.2 Вода

Изменение оводненности тканей растения отражается на интенсивности дыхания. От количества воды зависят ширина открытия устьичных щелей, через которые происходит газообмен растительного организма с окружающей средой, коллоидное состояние цитоплазмы, структура мембран, активность ферментов. Особенно сильно реагируют на изменение содержания воды в цитоплазме цитохромоксидаза и другие ферменты, активирующие кислород воздуха. Вода является одним из конечных продуктов дыхания. Она как реагент участвует в отдельных реакциях дыхательной электронтранспортной цепи.

Содержание воды в тканях в значительной мере обуславливает интенсивность дыхания. Однако прямой зависимости между этими показателями нет. Так, незначительное снижение содержания воды в листьях увеличивает интенсивность дыхания, при большем обезвоживании дыхание наоборот ослабляется. При увеличении оводненности клеток листьев выше оптимальной величины интенсивность дыхания уменьшается. Это объясняется тем, что заполнение водой межклетников мешает диффузии кислорода в клетки. Семена, находящиеся в покое (влажность 10–12%), имеют ничтожно малую интенсивность дыхания (около $1,5 \text{ мг CO}_2 \cdot \text{кг ч}$). Увеличение их влажности до

16 % приводит к увеличению интенсивности дыхания в 4 раза, а до 32 % – в 100 раз. В период созревания семян по мере снижения их влажности интенсивность дыхания уменьшается. В фазу полной спелости, когда содержание воды в семенах сокращается до 14 %, происходит резкое снижение интенсивности дыхания, т. к. в них присутствует только коллоидносвязанная вода.

3.2.2.3 Состав атмосферы

Процесс дыхания связан с непрерывным потреблением кислорода растениями. Кислород необходим для протекания аэробной фазы дыхания, именно он является конечным акцептором электронов, движущихся по дыхательной цепи. В отсутствие кислорода происходит *гликолиз* (процесс анаэробного распада глюкозы, идущий с освобождением энергии, конечным продуктом которого является пировиноградная кислота) и затем спиртовое брожение, накопление образующегося спирта повреждает клеточные мембраны, их проницаемость увеличивается. Отсутствие в этих условиях цикла Кребса и пентозофосфатного цикла вызывает недостаток промежуточных продуктов, необходимых для синтетических процессов. Резко снижается синтез аденозинтрифосфорной кислоты, т. к. для функционирования электрон-транспортной цепи нужен кислород. При недостатке кислорода диоксид углерода продолжает выделяться почти с такой же скоростью, как и в аэробных условиях, это приводит к увеличению *дыхательного коэффициента* (отношение количества молей выделяемого при дыхании CO_2 к количеству молей поглощенного O_2). По мере увеличения содержания кислорода анаэробное дыхание усиливается, а брожение ослабляется. Действие кислорода, ингибирующего брожение и образование продуктов анаэробного обмена и уменьшающего расходование углеводов на дыхание, получило название *эффекта Пастера*. Надземные органы растения редко испытывают недостаток в кислороде, т. к. концентрация его в атмосфере относительно стабильна. Иначе обстоит дело с корнями. Корневая система растений, произрастающих на бесструктурных и сильно заболоченных почвах, испытывает недостаток кислорода. При недостатке кислорода интенсивность дыхания в клетках корня резко снижается, что приводит к уменьшению поступления питательных веществ в растения. Большое влияние на дыхание оказывает концентрация диоксида углерода. При повышении его содержания в воздухе интенсивность дыхания сильно падает. Это вызывается: 1) общим анестезирующим влиянием на растительный организм высоких концентраций диоксида углерода; 2) торможением активности дыхательных ферментов; 3) закрытием устьиц, что ограничивает доступ кислорода.

3.2.2.4 Свет

При освещении листьев дыхание активизируется. Особенно чувствительны к свету теневые листья, дыхание которых при кратковременном воздействии прямого света может резко возрасть. Наиболее сильно влияет на этот процесс коротковолновая часть видимого спектра и в особенности ультрафиолетовые лучи. Из этого следует, что влияние света на дыхательный процесс обусловлено не тепловой энергией, а специфическим воздействием определенных участков спектра. Дыхание у отдельных видов растений значительно изменяется также под влиянием циклов Луны и максимальная интенсивность дыхания наблюдается во время полнолуния. Есть указания о том, что на дыхание растений оказывают существенное влияние космические лучи.

3.2.2.5 Минеральное питание

Уровень содержания питательных веществ в почве, а также внесение минеральных удобрений влияют на интенсивность дыхания. Степень влияния определяется физиологической ролью элемента. Так, ионы металлов являются обязательным компонентом ряда окислительных ферментов: железо – активным центром гемина, играющего роль простетической группы в каталазе, пероксидазе, цитохромоксидазе и в цитохромах; ионы марганца принимают активное участие в окислении продуктов карбоновых кислот и, как следствие, в процессе дыхания растений; медь непосредственно входит в состав дыхательных ферментов аскорбиноксидазы и полифенолоксидазы; молибден является кофактором ферментов нитратредуктазы, ксантиндегидрогеназы и формиатдегидрогеназы. Цинк входит в состав карбоангидразы и карбоксилазы, участвующих в процессах дыхания. Действие вышеперечисленных элементов может сказаться на дыхании и косвенным образом, изменяя проницаемость протоплазмы. Для формирования и функционирования всех без исключения ферментов, причастных к процессу дыхания, необходим фосфор. Компонентами электрон-транспортной цепи дыхания служат железосерные белки. Как подсказывает их название, они содержат помимо железа и серу.

Интенсивность дыхания тесно коррелирует с содержанием в вегетативных органах азота, что связано с его большими затратами на формирование белка, особенно ферментативного. По мере увеличения содержания белка возрастает интенсивность дыхания вегетативных органов, что обусловлено их высокой метаболической активностью. При этом интенсивный рост приводит к импорту дополнительного количества азотистых соединений и, соответственно, к обороту большего количества белка, сопровождаемому усиленной тратой дыхательной энергии. Пропорциональность между содержанием белка в растениях и дыханием поддержания сохраняется до тех пор, пока существует тесная корреляция между содержанием белка и скоростью его оборота. Это объясняется тем, что на обеспечение оборота белка расходуется около 70 % энергии дыхания поддержания. Это наиболее заметно в загущенных посевах в условиях избыточного внесения азотных удобрений, когда наблюдается дефицит углеводов и относительный избыток белков в листьях нижних ярусов. С одной стороны, повышенное содержание белка в растениях увеличивает затраты на дыхание поддержания, с другой – снижает интенсивность дыхания биомассы и, как следствие, уменьшает их адаптационные возможности. Кроме того, на характер дыхательного процесса влияют формы азота, которые вносят в питательную среду. При нитратном питании растений, в отличие от аммиачного, интенсивность их дыхания заметно снижается, значительно усиливается образование органических кислот. При внесении аммонийных форм азотных удобрений в растениях в большей мере накапливаются эфирные масла, каучук и другие восстановленные вещества. На дыхание растений оказывают опосредованное влияние практически все элементы питания.

3.2.2.6 Повреждения и механические раздражители

При механическом воздействии и повреждении органов растения интенсивность дыхания значительно увеличивается: при надавливании – слабо, изгибе – сильнее, срезании – очень сильно. Повышение интенсивности дыхания при нарушении целостности тканей происходит из-за усиления снабжения поврежденных тканей кислородом. Кроме того, механические поврежде-

ния нарушают существующую в норме компартментацию в клетках и освобождают ферменты и субстраты, что также усиливает интенсивность дыхания. Увеличение интенсивности дыхания в результате ранения растений, плодов, ягод и даже семян в ходе уборки приводит к снижению количества и качества урожая. Например, стебли сахарного тростника, не переработанные сразу после рубки, могут потерять за 15 дней лежания на плантации до 50–85 % сахара из-за значительного возрастания интенсивности дыхания.

3.2.2.7 Химические воздействия

Дыхание чувствительно к ряду химических реагентов, подавляющих различные этапы этого процесса, т. е. препараты, которые блокируют отдельные этапы дыхательной электронтранспортной цепи, в большинстве случаев ингибируют интенсивность дыхания. Например, превращение фосфоглицериновой кислоты в фосфоенолпировиноградную тормозится фторидом, а специфические этапы цикла Кребса блокируются фторацетатом и малонатом. Антимидин А действует между цитохромами **б** и **с**, а такие ингибиторы как цианид, азид и диоксид углерода, подавляют конечный этап транспорта электронов в дыхательной электрон-транспортной цепи. В то же время гербициды, инсектициды, фунгициды, сернистый газ и составные части смога в большинстве случаев увеличивают интенсивность дыхания.

3.2.2.8 Наличие субстратов

К дыханию приложим закон действия масс. Следовательно, увеличение количества окисляемого субстрата обычно обуславливает увеличение интенсивности дыхания. Это очень заметно в созревающих плодах, где превращение крахмала в сахар сопровождается увеличением интенсивности дыхания. В самой молодой заболони³³ высокая концентрация углеводов может стать причиной высокой интенсивности дыхания.

3.2.2.9 Возраст и физиологическое состояние тканей

Интенсивность дыхания в пересчете на целое растение сначала увеличивается, достигая максимума, который совпадает с периодом максимального роста, а затем падает. Эта зависимость известна под названием *большой кривой дыхания*. Если рассчитать интенсивность дыхания не на целое растение, а на единицу сухой массы, то получим постепенно уменьшающуюся в ходе вегетации величину. Уменьшение интенсивности дыхания в онтогенезе объясняется увеличением в тканях количества лигнина, целлюлозы, а также вакуолей, содержащих запасные вещества. Кроме того, в ходе вегетации растения изменяется число живых дышащих клеток. Сначала оно увеличивается благодаря активному делению, а затем количество отмирающих клеток увеличивается и дыхание замедляется. С возрастом снижается не только интенсивность, но и эффективность дыхания – уменьшается отношение Р/О. Это означает, что меньше синтезируется аденозинтрифосфорной кислоты и больше энергии рассеивается в виде тепла. Возраст влияет и на качество дыхания, и на величину дыхательного коэффициента. Увеличение дыхательного

³³ Заболонь – наружные, молодые физиологически активные, т. е. не отвердевшие еще слои древесины под корою или, вернее, под блонью, мезгой.

коэффициента в этом случае объясняется сменой ферментативных систем. В результате старения организма происходит переключение с одного дыхательного пути на другой: для молодых тканей, в частности, для меристем, характерен гликолиз, для зрелых – пентозофосфатный цикл.

3.2.3 Способы управления дыханием

Необходимость управления дыханием возникает при хранении зерна, плодов, овощей и корнеплодов. В процессе дыхания выделяется энергия, в виде тепла, диоксид углерода и вода, расходуются органические вещества, в результате чего уменьшается масса продукции.

Для нормального хранения зерна зерновых и зернобобовых культур предельная влажность составляет 14,5-15 %, а семян масличных – 8-9 %. При более высокой влажности интенсивность дыхания возрастает, что сопровождается появлением в тканях зерновок и семян свободной воды, а это, в свою очередь, вызывает усиление обмена веществ. При увеличении влажности семян происходит аккумуляция тепла, что вызывает самосогревание. Одним из способов управления дыханием является воздушно-тепловой обогрев семян.

3.3 Минеральное питание

Минеральное питание – столь же уникальное свойство растения, как и фотосинтез. Именно эти две функции лежат в основе автотрофности растительного организма, т. е. способности строить свое тело из неорганических веществ. Причем, управление корневым питанием растений значительно легче, чем регулирование воздушного питания – усвоения CO₂.

Н.В. Пильщикова, 1998

Поглощение ионов корнями – это сочетание пассивного поглощения, когда ионы движутся за счет массового потока и диффузии через апопласт, с активным поглощением или активным транспортом, при котором ионы переносятся в клетки против градиента концентрации за счет дыхания.

Н. Грин, У. Стаут, Д. Тейлор, 1990

3.3.1 Агрохимия и физиология минерального питания

3.3.1.1 Корневая система растений и ее поглотительная способность

Корни растения поглощают из почвы воду и элементы минерального питания, служат своеобразным якорем, удерживающим надземную часть растения, синтезируют органические соединения, необходимые растительному организму, и выделяют продукты метаболизма. Корни должны обладать способностью выполнять все эти функции, не ограничивая рост растений.

Корень имеет сложное морфолого-анатомическое строение. В соответствии с выполняемыми им функциями, в строении корня выделяют корневой чехлик и четыре зоны: деления, роста, поглощения, проведения (рис. 39; Яковлев Г.П., Челомбитько В.А., 1990). Важно знать значение и функции этих зон корня, т. к. ими определяются параметры агротехнических приемов: глубина основной и предпосевной обработок почвы, глубина и способ заделки удобрений, глубина и ширина культиваций при уходе за растениями.

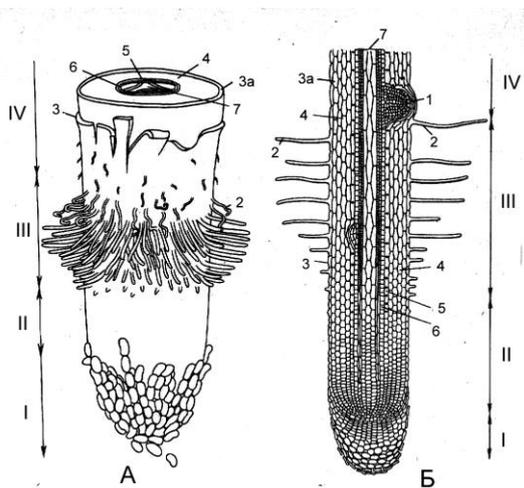


Рисунок 39 – Общий вид (А) и продольный разрез (Б) корневого окончания:

I – корневой чехлик; II – зона роста и растяжения; III – зона корневых волосков, или зона всасывания; IV – начало зоны проведения (в этой зоне также закладываются боковые корни): 1 – заложившийся боковой корень; 2 – корневые волоски на эпibleме; 3 – эпibleма; 3а – экзодерма; 4 – первичная кора; 5 – эндодерма; 6 – перицикл; 7 – осевой цилиндр

Функции корневой чехлики – защита точки роста и обеспечение корням положительного геотропизма. К корневому чехлику примыкает зона деления, составленная клетками меристемы. Меристема в процессе митотического деления откладывает клетки внутрь, обеспечивая рост корня, и наружу, пополняя клетки корневой чехлики. За зоной деления следует зона роста. Клетки зоны роста практически не делятся, но способны растягиваться в продольном направлении, проталкивая корневое окончание вглубь почвы. Они характеризуются высоким тургором, что способствует активному раздвиганию почвенных частиц. В пределах зоны роста происходит дифференциация первичных проводящих тканей. За зоной роста располагается зона поглощения. В этой зоне из клеток первичной покровной ткани – эпibleмы – образуются многочисленные корневые волоски, которые служат опорой для растущей верхушки корня, выполняют функцию поглощения воды и элементов минерального питания из почвы.

Корневые волоски представляют собою тонкие выросты клеток эпibleмы длиной 60-1500 мкм и диаметром 5-70 мкм. Общая длина корневых волосков, появляющихся за время жизни растений, огромна. Например, общая длина корней ржи равняется примерно расстоянию от Москвы до Санкт-Петербурга, а вместе с корневыми волосками – расстоянию от Москвы до Хабаровска. Число корневых волосков достигает нескольких сотен на 1 мм² поверхности корня в зоне поглощения, благодаря чему поглощающая поверхность корневой системы возрастает в 5-20 раз. Они выделяют в почву продукты метаболизма – минеральные и органические вещества, которые способствуют растворению труднорастворимых соединений почвы и положительно влияют на развитие микрофлоры. Продолжительность жизни корневых волосков не превышает 10-20 дней. Зона поглощения имеет длину в несколько сантиметров, именно здесь корни всасывают основную массу воды и растворенных в ней солей. Клетки в зоне поглощения не могут продвигаться в почве, так как в этой зоне продольное растяжение клеток корня прекратилось, а корневые волоски «срастаются» с частицами почвы. Тем не менее, зона поглощения непрерывно перемещается в почве. Это объясняется непрерывным включением в нее новых молодых клеток со стороны зоны роста и одновременным исключением клеток стареющих, переходящих в состав зоны проведения. Она начинается выше зоны поглощения, там, где исчезают кор-

невые волоски. По этой части корня вода и растворенные в ней элементы минерального питания транспортируются в надземные органы растения.

Таким образом, всасывающий аппарат корня – подвижное образование, меняющее свое местоположение в почве. С его ростом становится возможным использование все новых запасов воды и элементов минерального питания. При этом наблюдается явление *хемотропизма*, сущность которого заключается в том, что корневая система растений усиленно растет в направлении расположения доступных элементов минерального питания (*положительный хемотропизм*), либо ее рост тормозится в зоне высокой, неблагоприятной для растений концентрации солей (*отрицательный хемотропизм*). Суммарная площадь всасывающей зоны одного растения значительно превышает поверхность надземных органов растения.

3.3.1.2 Механизмы подачи элементов минерального питания к поверхности корня

В поступлении к поверхности корня питательных веществ участвуют три механизма: корневой перехват, массовый поток, диффузия. Вклад каждого из этих механизмов зависит от интенсивности поглощения веществ корнем и от обеспеченности почвы питательными веществами.

3.3.1.2.1 Корневой перехват

Термин корневой перехват используют для описания поглощения тех элементов минерального питания, которые находятся на поверхности корня и, следовательно, не должны передвигаться к границе раздела «корень/почва», чтобы оказаться доступными для поглощения. Контакт корней с питательными веществами в данном случае осуществляется путем непрерывного распространения их в почве в процессе роста и постоянного возобновления корневых волосков. Иначе говоря, корневой перехват происходит в результате активного поиска самими корнями элементов минерального питания в почве. Доля корневого перехвата в питании растений небольшая, так как объем корневой системы в почве не превышает 1-2 % от общего объема почвы. Корневой перехват играет существенную роль лишь при содержании в почве питательных веществ в больших количествах по сравнению с потребностями растения. Если их меньше потребности растений, большая часть питательных веществ, усваиваемых корнями, обеспечивается массовым потоком и/или диффузией.

3.3.1.2.2 Массовый поток

Массовый поток – это передвижение питательных элементов через почву к корням в конвективном потоке воды, вызванном ее поглощением растением. Количество питательных элементов, передвигающихся в массовом потоке, зависит от поглощения воды растениями и концентрации в ней этих элементов. Это движение происходит на расстояние, превышающее расстояние, определяемое диффузией. Количество элементов питания, поступающее к 1 см² поверхности корня за счет массового потока, рассчитывают умножением скорости поглощения воды на концентрацию этих элементов в равновесном почвенном растворе. Сравнение скорости передвижения питательных элементов в почве со скоростью их поступления в корни указывает на значение этого механизма подачи питательных веществ к поверхности корня. Скорость дви-

жения ионов к корням за счет массового потока определяется интенсивностью поглощения воды, которая, в свою очередь, зависит от вида растения и почвенно-климатических условий. Интенсивность потока воды изменяется от $6 \cdot 10^{-7}$ до 1 см^3 воды на 1 см^2 корневой поверхности в секунду.

Роль массового потока в питании растений варьирует в широких пределах в зависимости от культуры и почвенно-климатических условий (табл. 27; Барбер С.А., 1988).

Таблица 27 – Вклад корневого перехвата, массового потока и диффузии в обеспечение растений кукурузы элементами минерального питания, кг/га

Элемент	Количество элемента, необходимое для жизнедеятельности растения	Количество поступившего элемента		
		перехват	массовый поток	диффузия
N	190	2	150	38
P	40	1	2	37
K	195	4	35	156
Ca	40	60	150	0
Mg	45	15	100	0
S	22	1	65	0

Как свидетельствуют приведенные числа, в данном конкретном случае корневой перехват вносит небольшой вклад в общую обеспеченность всеми элементами питания, за исключением кальция, содержание которого в почве значительно превышает потребности растений. Массовый поток может обеспечивать потребности культуры во всех питательных элементах, кроме азота, фосфора и калия. Недостающее количество питательных веществ корни удовлетворяют за счет диффузии. В первую очередь это относится к фосфору, калию и частично к азоту.

3.3.1.2.3 Диффузия

Поглощение корнем питательных веществ сопровождается уменьшением их концентрации в почве. Это создает предпосылки для диффузии (*лат. diffusio* — распространение, растекание) элементов питания в почве по градиенту к поверхности корня. Диффузия элементов питания происходит вследствие теплового движения молекул, названного *броуновским движением*. При наличии градиента концентрации движение идет из зоны большей концентрации в зону меньшей и происходит до тех пор, пока концентрации не выровняются. Так как корни растений постоянно поглощают элементы питания из прикорневого слоя почвы, то градиент концентрации сохраняется до прекращения их функционирования. Расстояние от корня, на которое распространяется диффузионный градиент, зависит от скорости диффузии иона и колеблется от 0,1 до 15 мм. Скорость диффузии ионов через почву изменяется в зависимости от типа почвы и природы поглощения ею ионов. Для ионов, не адсорбируемых почвой, градиент концентрации (соотношение между ионами в растворе и ионами, адсорбируемыми на поверхности почвенных частиц) может достигать 1, а для сильно поглощаемых почвой ионов это соотношение может быть 10^{-4} .

Все, что сказано о механизмах подачи питательных веществ к поверхности корня, относится к той их части, которая находится в почвенном

растворе и наиболее доступна для непосредственного использования растениями. Но питательные вещества, содержащиеся в почвенном растворе, составляют лишь незначительную часть от общего их запаса почвы. Поэтому нормальное питание растений может иметь место лишь при постоянном высвобождении ионов из твердой фазы почвы в почвенный раствор. Скорость их перехода из твердой фазы в почвенный раствор высокая. Например, по фосфору она в 250 раз выше, чем скорость поглощения его растением из почвенного раствора. Интенсивность снабжения корней питательными веществами определяется концентрацией почвенного раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой почвы. Установлено, что основная масса ионов переносится с водой, а диффузия имеет небольшое значение.

3.3.1.3 Поступление элементов питания в корневую систему растения

Процесс поглощения элементов минерального питания корнем включает несколько этапов, на каждом из которых действуют свои механизмы, приуроченные к определенным структурным компонентам, составляющим ткани корня.

Первым структурным компонентом системы поглощения веществ, вступающим во взаимодействие с почвенным раствором, являются клеточные оболочки. На этом этапе минеральные вещества поступают в так называемое «свободное пространство», – часть общего объема тканей корневой системы, в которую ионы или молекулы проникают путем диффузии до тех пор, пока их концентрация в «свободном пространстве» не уравнивается с концентрацией почвенного раствора. Оно составляет около 10 % общего объема корня и состоит из имеющихся в толще клеточных стенок и межклеточников межфибриллярных промежутков, которые не заняты матриксом и цитоплазмой, заполнены водой и сообщаются между собой. «Свободное пространство», в свою очередь, подразделяют на «водное пространство» и «доннановское пространство». Из первого вещества могут беспрепятственно мигрировать снова наружу, поэтому концентрация их по обе стороны оболочки одинаковая. В «доннановском пространстве» ионы адсорбируются обменно и вытеснение их возможно лишь в обмен на ионы внешнего раствора того же знака заряда и в эквивалентном количестве. Обменная адсорбция ионов в «доннановском пространстве» корнями растения носит неспецифический характер. На этом этапе ионы проникают в корни по типу *лиотропного ряда*, т. е. быстрее и в больших количествах адсорбируются те, которые имеют выше заряд и меньшую гидратированность.

«Доннановское пространство» локализовано в непосредственной близости к клеточным стенкам, где катионы концентрируются вследствие отрицательного заряда стенок. Высокая адсорбирующая способность обусловлена отрицательно заряженными карбоксильными группами пектиновых веществ (полигалактуроновых кислот), входящих в состав клеточных стенок, мозаично заряженными белками и «доннановским» электропотенциалом на границе водной среды и катионообменника. Эти факторы уже на первом этапе обеспечивают избирательность поглощения веществ, несущих заряд, так как клеточные стенки более активно связывают катионы, чем анионы. Из-за высокой плотности отрицательных фиксированных зарядов в клеточной стенке происходит первичное концентрирование катионов в пространстве, непосредственно прилегающем к плазмалемме.

Поступление элементов минерального питания в «свободное пространство» клеточных оболочек рассматривается как подготовительный этап

поглощения. Значение этого подготовительного этапа сводится прежде всего к созданию в самих тканях корня своеобразного резервуара веществ, из которого жизнедеятельная часть клетки получает избирательно необходимые элементы питания. Следовательно, проникновение элементов питания в «свободное пространство» – это лишь необходимое условие, а не механизм поглощения их растительной клеткой. Поступление ионов в свободное пространство корня и их перемещение в нем происходит с конвекционным потоком вместе с водой, а также посредством диффузии.

Для растений характерно несколько механизмов поглощения веществ, которые не заменяют, а дополняют друг друга. Поскольку теории питания подробно рассматриваются в курсе физиологии растений, кратко остановимся на теориях и гипотезах питания в связи с применением удобрений.

3.3.1.3.1 Диффузионно-осмотическая теория

Диффузионно-осмотическая теория была предложена в 1837 г. Р. Дютроше и поддержана такими видными учеными как В. Пфедфер, Х. Де-Фриз и А. Майер. Эта теория исходит из того, что поглощение клеткой воды и растворенных в ней веществ происходит путем диффузии через пористые цитоплазматические мембраны, а клетка рассматривается как осмотическая система. Движущей силой проникновения веществ в клетку считается разность концентраций клеточного сока и наружного раствора. Допускается одновременное поступление в корни питательных веществ и воды. Исключается активная роль корней, а поглощение растением элементов питания рассматривается как чисто физическое явление. Путем диффузии питательные элементы сами поступают и передвигаются в растениях. Однако, как показали многочисленные эксперименты, первоначальный этап поглощения и последующее передвижение элементов корневого питания в растениях осуществляется со скоростью, во много раз превосходящей возможную скорость диффузии. Вместе с тем, в общем механизме поглощения веществ корневыми системами растений не отрицается возможность участия и такого пассивного звена поглощения, как диффузия.

3.3.1.3.2 Липоидная теория

Липоидная теория базируется на способности веществ проникать в клетку путем предварительного растворения их в липидных компонентах плазмалеммы. Еще в 1899 г. англичанин Э. Овертон, измеряя скорость проникновения ряда электролитов в клетки корневых волосков, установил, что она зависит от растворимости данного вещества в липидах. Эта закономерность была подтверждена и в исследованиях финна Р. Колландера. Он, испытав значительное количество веществ с разной степенью липофильности, обнаружил, что более быстро проникают в растительную клетку те вещества, которые обладают более высоким сродством к жирам и жироподобным веществам. Липоидная теория исходит из раздельного поглощения воды и питательных веществ корнями растения, в этом и состоит ее преимущество перед диффузионно-осмотической теорией.

3.3.1.3.3 Ультрафильтрационная теория

Ультрафильтрационная теория была разработана Ж. Траубе и В. Руландом. Авторы рассматривают поглощающий аппарат корней подобно тонкому сити. Проникновение питательных веществ через плазмалемму зави-

сит от величины ее пор и размера проникающих молекул. Вещества проникают быстрее, если диаметр пор больше, а молекулы меньше, и наоборот. В вопросе о строении пор мнения исследователей расходятся. Одни авторы представляют поры как каналы, выстланные белком. Причем, белки, образующие стенки канала, способны различать молекулы, пытающиеся проникнуть в протопласт. Это делает поры высокоизбирательными. Эти поры, по мнению одних ученых, существуют в мембране постоянно. Другие исследователи считают, что пора – водный промежуток между липопротеиновыми комплексами, образующими мембрану. Вещества проходят вместе с водой. Есть и такое представление о поре: пора – это временное отверстие в липидном слое мембраны, возникшее в результате тепловых движений расположенных вертикально «хвостов» фосфолипидных молекул. Благодаря порам клеточная мембрана превращается в сито. Поглощение растениями органических веществ с большими размерами молекул не укладывается в рамки данной теории.

3.3.1.3.4 Адсорбционная теория

Автором адсорбционной теории является К. Дево. Он первым установил активное связывание катионов из разбавленных растворов растительными клетками. Впоследствии эта теория получила дальнейшее развитие в трудах Д.А. Сабина и И.И. Колосова. Адсорбционная теория исходит из возможности ионного обмена между окружающей средой и наружной поверхностью клеточной мембраны. Последняя состоит из двух фосфолипидных слоев – водонерастворимых органических молекул, имеющих полярные «головки» и длинные неполярные «хвосты», представленные цепями жирных кислот (рис. 40; Ревн П., Эверт Р., Айкхорн С., 1990).

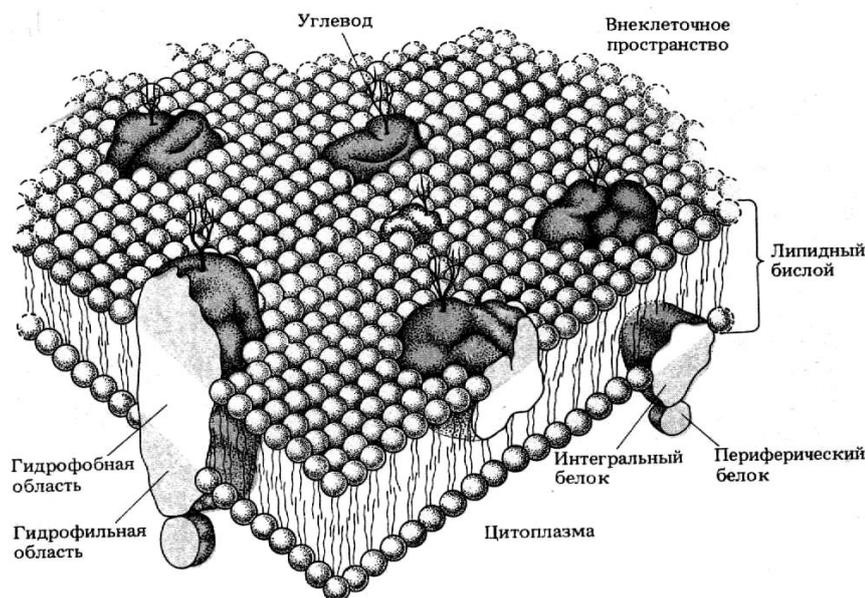


Рисунок 40 – Жидкотно-мозаичная модель клеточной мембраны

В двойном слое «хвосты» липидных молекул обращены друг к другу, а полярные «головки» располагаются снаружи, образуя гидрофильные поверхности. Молекулы липидов способны диффундировать в боковом направлении и переходить из одного монослоя в другой. На этом основаны важные свойства мембраны – ее текучесть и способность к самосборке. В билипидный слой погружены молекулы белков. Некоторые из них проходят через всю толщу мембраны. Их называют *интегральными* белками. Они играют большую роль в транспорте веществ через мембрану. Другие белки располагаются на внешней или внутренней поверхности мембраны и называются *периферическими* белками. Кроме того, в мембране имеются частично погруженные белки, которые называются *полуинтегральными*. Они участвуют в восприятии разнообразных сигналов, поступающих в клетку.

Механизмы транспорта веществ в клетку и из нее зависят от химической природы переносимого вещества и его концентрации по обе стороны клеточной мембраны, а также от размеров транспортируемых частиц. Малые гидрофильные молекулы и ионы транспортируются клеткой непосредственно через мембрану путем пассивного или активного транспорта (рис. 41; Ревн П., Эверт Р., Айкхорн С., 1990).

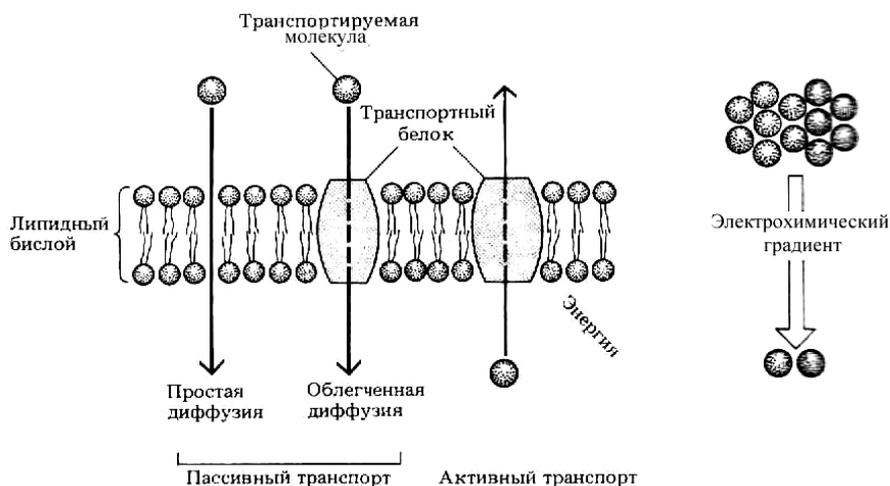


Рисунок 41 – Схема пассивного транспорта по электрохимическому градиенту и активного транспорта против электрохимического градиента

Пассивным транспортом называется перенос веществ через мембрану по градиенту их концентрации, без затраты энергии. Такой транспорт осуществляется посредством двух основных механизмов: простой диффузии и облегченной диффузии. Путем *простой диффузии* транспортируются малые гидрофобные молекулы, для которых плазматическая мембрана проницаема.

Благодаря мозаичной структуре отдельные участки плазмалеммы имеют отрицательные и положительные заряды, за счет них может происходить одновременно адсорбция необходимых растению катионов и анионов из наружной среды в обмен на другие ионы. Обменным фондом катионов и анионов у растений могут быть ионы H^+ и OH^- , а также H^+ и HCO_3^- , при диссоциации угольной кислоты образующейся из CO_2 , выделяемого при дыхании. Появившиеся на поверхности плазмалеммы катионы и анионы неизбежно входят в соприкосновение с базоидной (основной) и ацидоидной (кислой)

частями протоплазмы клетки, и здесь они дают начало различным органическим соединениям или передвигаются в листья и стебли, т. е. в места наиболее интенсивной ассимиляции. Передача ионов от клетки к клетке происходит по принципу адсорбции-десорбции от одной молекулы белка к другой вплоть до проводящей сосудистой системы корня. Адсорбционное поглощение элементов питания может происходить не только в обмене на H^+ и HCO_3^- , но и на образующиеся в процессе дыхания ионы органических и минеральных соединений, выделяемых корнями. Значительной в этом смысле может быть роль лимонной, щавелевой, яблочной и других органических кислот, наличие которых в выделениях корней экспериментально доказано. Эти соединения в почвенном растворе частично распадаются на катионы водорода и органические анионы, которые принимают участие в реакциях обмена.

Транспорт адсорбированных ионов из плазмалеммы внутрь клетки может происходить не только путем последовательно идущих процессов адсорбции и десорбции от одной молекулы белка в протоплазме к другой белковой молекуле, но и с участием специальных переносчиков и так называемых ионных насосов.

3.3.1.3.5 Мембранные транспортные белки и теория переносчиков

Облегченная диффузия. Гидрофильные молекулы и ионы, не способные самостоятельно проходить через мембрану, транспортируются с помощью специфических *белков-переносчиков*. Поэтому такой механизм транспорта получил название облегченной диффузии. *Облегченная диффузия* – это перенос вещества по концентрационному и электрохимическому градиенту с участием в этом процессе специфических мембранных белков. Иначе говоря, облегченная диффузия представляет собой диффузионный процесс, сопряженный с химической реакцией взаимодействия транспортируемого вещества с белком-переносчиком. Этот процесс специфичен и протекает с более высокой скоростью, чем простая диффузия. Каждый белок переносит только определенную молекулу или группу похожих молекул, т. е. эти белки относительно *специфичны*. Таким способом обеспечивается избирательность поглощения веществ клеткой.

В то же время, как и простая, облегченная диффузия также не способна идти против градиента концентрации или электрохимического градиента. Для этого вида диффузии характерен эффект насыщения: при некоторой значительной концентрации диффундирующего вещества дальнейшее увеличение его концентрации не ускоряет более диффузию. Это указывает на сходство механизмов облегченной диффузии с механизмами ферментативного катализа (насыщающая концентрация субстрата). Видимо, транспортируемое вещество соединяется с переносчиком, который доставляет его от одной поверхности мембраны к другой, а затем освобождает (аналогия с образованием ферментсубстратного комплекса с последующим освобождением продукта реакции и фермента). Если диффундируемого вещества слишком много, все молекулы переносчика оказываются занятыми и ускорить перенос повышением концентрации уже не удастся.

Существуют два типа мембранных транспортных белков — *белки-переносчики* и *каналообразующие белки*. Переносчики первого типа действуют подобно парому. Погрузив перевозимые молекулы («пассажиров»), они переносят их через мембрану и возвращаются либо пустыми, либо захватив других «пассажиров». Переносчики второго типа не совершают челночных движений, а встраиваются в мембрану, образуя канал.

Белки-переносчики. Работа белков-переносчиков напоминает работу фермента, но переносимое вещество при этом не изменяется. Как и фермент, белок-переносчик имеет специальный участок для связывания транспортируемого вещества. Транспортный белок соединяется с молекулой или ионом переносимого вещества так же, как фермент соединяется с субстратом, т. е. по принципу *комплементарности*³⁴. Образующийся комплекс может перемещаться через плазмалемму, непроницаемую для ионов. На внутренней стороне мембраны ионы отделяются от переносчиков и передвигаются во внутреннее пространство клетки. Молекулы переносчика снова оказываются способными переносить другие ионы. Теорию переносчиков можно записать уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$V = \frac{V_{\max} C}{K_m + C},$$

где: V – скорость ферментативных реакций поглощения ионов при концентрации C ;
 $V_{\max} C$ – максимально возможная скорость поглощения ионов, достигаемая до полного насыщения всех переносчиков;
 K_m – константа Михаэлиса, отражающая степень сродства переносчика к ионам;
 C – молярная концентрация субстрата.

Эта теория позволяет количественно определить параметры поглощающей системы (V_{\max} , K_m).

Вид перемещения вещества через мембрану зависит как от свойств транспортируемого соединения, так и особенностей состава и структурной организации мембраны. Трансмембранный перенос может осуществляться по типу унипорта, симпорта или антипорта (рис. 42; Ревн П., Эверт Р., Айкхорн С., 1990).

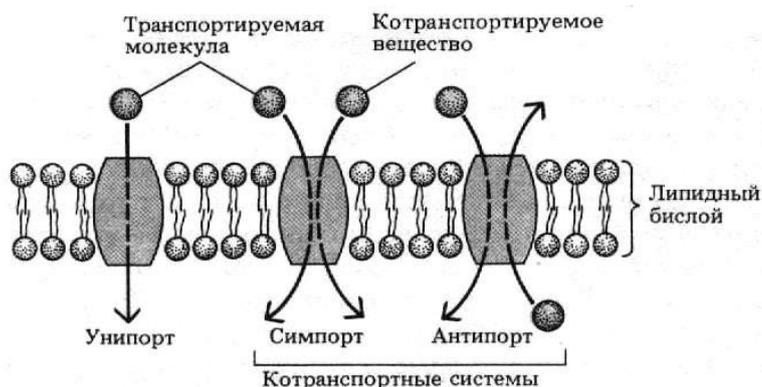


Рисунок 42 – Схема функционирования транспортных белков

Унипорт – наиболее простой вид переноса какого-либо одного растворенного вещества с одной стороны мембраны на другую, осуществляемый по механизму простой или облегченной диффузии.

При наличии в мембране так называемых котранспортных систем возможно перемещение через мембрану двух различных веществ. *Котранс-*

³⁴ Комплементарность (от лат. *complementum* — дополнение) — это пространственное соответствие поверхностей взаимодействующих молекул или их частей, приводящее к образованию между ними вторичных связей (водородных, ионных, вандерваальсовых).

портные системы – это транспортные белки, переносящие совместно два различных вещества по типу симпорта или антипорта, т. е. переносчик имеет центры связывания для обоих веществ.

Симпорт – перенос одного вещества через мембрану за счет энергии градиента концентрации другого вещества, переносимого одновременно с ним в том же направлении, т. к. у переносчика имеются центры связывания и для него.

Антипорт – перемещение вещества против градиента концентрации за счет энергии градиента концентрации другого вещества, перемещаемого в направлении своего градиента концентрации.

Все транспортные белки образуют непрерывный белковый проход через мембрану, поэтому вещества, которые они переносят, непосредственно не контактируют с гидрофобной внутренней частью липидного бислоя. Существуют два механизма прохождения веществ через плазмалемму: эстафетный и челночный. *Эстафетный* – когда переносимое вещество последовательно передается от одной молекулы переносчика к другой. При этом молекулы переносчика встраиваются в мембрану одна за другой и ионы или молекулы, захваченные крайней молекулой переносчика, передаются по эстафете. Если переносчик движется вместе с переносимыми внутрь клетки ионами, то механизм переноса называют *челночным*.

Каналообразующие белки. Эти белки образуют в мембранах каналы, пронизывающие липидный бислой и заполненные водой. Наружная поверхность этих каналов гидрофобна, а внутренняя — гидрофильна; диаметр канала — 0,5–0,8 нм. Вещества проходят через каналы, не контактируя с гидрофобной частью мембраны.

Практически все каналы служат для транспорта ионов, поэтому их называют *ионными каналами*. В настоящее время известно более 50 видов этих каналов. Наиболее распространенными являются каналы, проницаемые для ионов калия, кальция. Одна из основных функциональных характеристик каналов — их способность распознавать и достаточно селективно транспортировать с высокой скоростью 10^6 – 10^8 ион/с, т. е. в 1000 раз быстрее, чем с помощью белков-переносчиков. Перемещение ионов по каналу происходит по градиенту, т. е. *пассивно*, и основной составляющей движущей силы часто является разность концентраций иона по обе стороны мембраны. Другая особенность каналов — регуляция их пропускной способности в ответ на специфические стимулы. Активность каналов модулируется мембранным потенциалом, рН, концентрацией ионов, внутриклеточными сигнальными молекулами и рядом других эндогенных и экзогенных факторов.

3.3.1.3.6 Ионофоры

Небольшие гидрофобные молекулы, которые растворяются в липидных бислоях, наряду с белками также могут переносить вещества через мембраны. Экспериментально установлена группа веществ, способных переносить ионы щелочных и щелочноземельных элементов через мембраны, они названы *ионофорами*. Термин «*ионофор*» объединяет мембраноактивные вещества гидрофобной природы, способствующие переносу ионов через липидные барьеры. К ним относятся различные макроциклические соединения, содержащие большое количество атомов кислорода. Все они отличаются способностью селективно связывать ионы металлов, образуя с ними липидорастворимые катионные комплексы. Комплексы ионофоров с металлами обра-

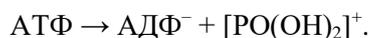
зуются при взаимодействии с атомами кислорода, равномерно встроенными в циклический скелет и ориентированными соответствующим образом.

Ионофоры разделяют на две группы. К первой из них относятся нейтральные соединения, не содержащие протонов, способных к диссоциации. Поэтому комплексы, образуемые ими с ионами металлов, заряжены положительно. В ионофорах второй группы обязательно присутствует карбоксильный остаток, включенный в кольцевую структуру. Наличие или отсутствие этой единственной карбоксильной группы критично для проявления транспортной функции веществ.

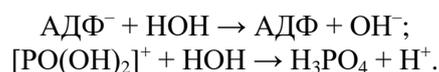
Активный транспорт. Активным транспортом называется перенос веществ через мембрану против их градиентов концентрации. Он осуществляется с помощью белков-переносчиков и требует затрат энергии, основным источником которой служит аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Гидролиз АТФ происходит с помощью фермента *аденозинтрифосфатазы* (АТФазы). Она гидролизует АТФ, образуящуюся при дыхании клетки, по уравнению: $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{АДФ} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Чтобы 1 моль соли поступил в клетку, нужно затратить около 4,6 кДж. При гидролизе АТФ выделяется ~30 кДж/моль. Этой энергии достаточно для транспорта нескольких молей соли. Такие специальные белки, находящиеся в мембране и транспортирующие через нее растворенные вещества против градиента электрохимического потенциала с использованием энергии, освобождаемой, например, при гидролизе АТФ, получили название *ионных*, или *биологических насосов*. Переносчиком могут быть и сами АТФазы. Они располагаются поперек мембраны и гидролизуют АТФ. Их еще называют *транспортными АТФазами*. Энергия гидролиза АТФ в данном случае используется для транспорта протонов через мембрану. Вынос протонов из клетки сопровождается поступлением в нее катионов или выходом анионов.

У высших растений в плазмалемме и в мембранах эндоплазматического ретикулума есть АТФазы, которые обменивают на протоны ионы кальция. Эти АТФазы, или *кальциевые насосы*, активно выводят ионы кальция из цитозоля. В результате концентрация ионов кальция в цитозоле ниже (K^{-7} М) по сравнению с его концентрацией в свободном пространстве (10^{-3} М), в митохондриях и в эндоплазматическом ретикулуме. В ответ на раздражение клетки кальций возвращается в цитозоль из свободного пространства клеточной стенки или выходит из митохондрии и эндоплазматического ретикулума.

Перенос протонов через мембраны может идти и за счет окисления НАДН или НАДФН. Перенос протонов через мембраны с использованием энергии АТФ или НАД(Ф)Н называется *протонным насосом* (протонной помпой или H^+ -АТФазой). Принцип действия протонного насоса состоит в том, что АТФ расщепляется до АДФ или органического фосфора с образованием градиента протонов по обе стороны мембраны. При расщеплении АТФ сначала образуются анион АДФ^- и фосфорил-катион:



При взаимодействии АДФ^- с водой образуется ОН^- -ионы, а фосфорил-катиона – H^+ -ионы:



Ионы водорода отделяются наружу, а ОН^- -ионы – внутрь клетки. Содержимое клетки заряжается по отношению к наружной среде отрицательно; возникает электрохимический градиент, который ускоряет пассивный транс-

порт катионов. Накапливающиеся в цитоплазме OH^- -ионы с помощью переносчиков транспортируются наружу в обмен на другой анион. Таким образом фермент генерирует большой электрический потенциал и градиент рН, что создает движущую силу для поглощения веществ, котранспортируемых с H^+ . Благодаря высокой эффективности и универсальности, активный транспорт играет основную роль в обмене веществ между клеткой и окружающей средой.

Одной из важнейших систем активного транспорта является калий-натриевый насос, локализованный в плазматической мембране почти всех клеток. Это частный вариант ионного насоса – переносит ионы натрия и калия через мембраны против градиента концентрации. Энергия, необходимая для функционирования калий-натриевого насоса, поставляется молекулами АТФ, образующимися при дыхании. Транспорт K^+ и Na^+ осуществляется специальным белком-переносчиком, который существует в двух альтернативных формах (рис. 43; Ревн П., Эверт Р., Айкхорн С., 1990). Одна из них имеет полость, открытую внутрь клетки, в которую может войти ион Na^+ . Другая имеет полость, открытую наружу, в нее входит ион K^+ . В начале ион Na^+ связывается с транспортным белком. Затем АТФ расщепляется с образованием АДФ, а освободившийся фосфат присоединяется к белку (белок фосфорилируется). Это вызывает изменение конформации белка и Na^+ переносится на внешнюю сторону мембраны и высвобождается. Затем транспортный белок захватывает ион K^+ , что ведет к дефосфорилированию белка, возвращению его первоначальной конформации и высвобождению иона K^+ внутри клетки. Этот процесс генерирует градиент Na^+ и K^+ поперек мембраны.

Калий-натриевый насос обеспечивает низкое содержание натрия и высокое содержание калия в тканях растений. Необходимый для работы «насоса» внутриклеточный избыток ионов натрия достигается диффундированием их согласно градиенту концентрации из внешней среды внутрь клетки.

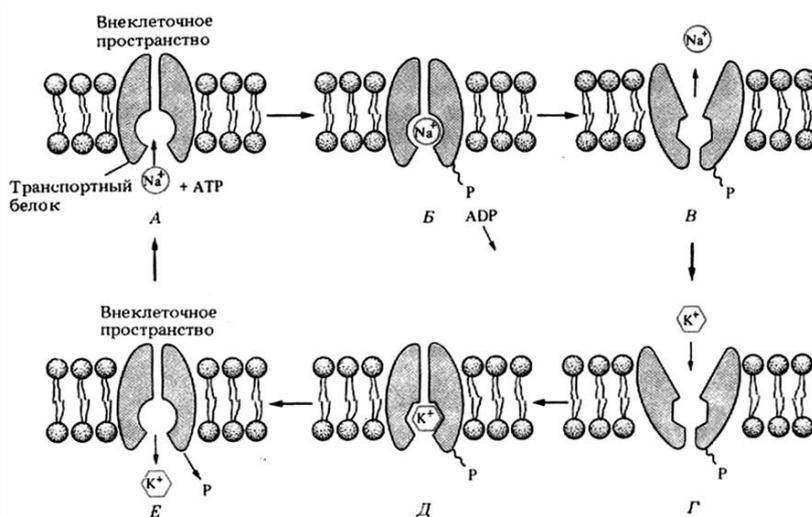


Рисунок 43 – Модель работы калий-натриевого насоса

А. Ион Na^+ в цитоплазме соединяется с молекулой транспортного белка. Б. Реакция с участием АТФ, в результате которой фосфатная группа (Р) присоединяется к белку, а АДФ высвобождается. В. Фосфорилирование индуцирует изменение конформации белка, что приводит к высвобождению Na^+ за пределы клетки. Г. Ион K^+ во внеклеточном пространстве связывается с транспортным белком (Д), который в этой форме более приспособлен для соединения с K^+ , чем с Na^+ . Е. Фосфатная группа отщепляется от белка, вызывая восстановление первоначальной формы, а ион K^+ высвобождается в цитоплазму

3.3.1.3.7 Перенос макромолекул через мембраны

Перенос макромолекул и крупных частиц осуществляется посредством транспорта в «мембранной упаковке», т. е. за счет образования окруженных мембраной пузырьков. *Транспорт в мембранной упаковке*, в зависимости от того, в каком направлении переносятся вещества (в клетку или из нее), подразделяется на эндоцитоз и экзоцитоз.

Эндоцитозом (греч. endon – внутри и kytos – вместилище, клетка) называется процесс поглощения макромолекул и более крупных частиц (вирусов, бактерий, фрагментов клеток) клеткой. Эндоцитоз осуществляется путем фагоцитоза и пиноцитоза.

Фагоцитоз (греч. phagos – пожиратель) – процесс активного захвата и поглощения клеткой микроскопических живых объектов (микробов, фрагментов клеток) и других твердых микрочастиц. В ходе фагоцитоза клетка с помощью рецепторов распознает специфические молекулярные группировки фагоцитируемой частицы. Затем в месте прикосновения частицы к мембране клетки образуются выросты плазмалеммы – *псевдоподии*, которые обволакивают микрочастицу со всех сторон. В результате слияния псевдоподий такая частица оказывается заключенной внутри пузырька, окруженного мембраной, который называется *фагосомой*. Фагосома, погружаясь в цитоплазму, может сливаться с первичной лизосомой, вследствие чего поглощенная клеткой органическая микрочастица, под воздействием гидролитических ферментов разрушается до аминокислот, сахаров, нуклеотидов и используется клеткой.

Пиноцитоз (греч. pino – пить) – захват клеточной поверхностью и поглощение клеткой жидкости (в виде истинных и коллоидных растворов) (рис. 44; Ягодин Б.А., 1980). Этот процесс делят на 4 этапа: 1) адсорбция на мембране молекул или ионов поглощаемого вещества; 2) впячивание мембраны внутрь и образование пиноцитарного пузырька, отрыв его от мембраны, для чего необходима энергия АТФ; 3) миграция пиноцитарного пузырька внутрь протопласта, или органеллы; 4) растворение мембраны пузырька с помощью ферментов (пиноцитарный пузырек сливается с лизосомой) или просто ее разрыв. Итак, пиноцитоз – это впячивание мембраны и ее последующее отделение, благодаря которому происходит поглощение веществ вместе с капельками жидкости. При пиноцитозе вещества не пересекают мембрану.

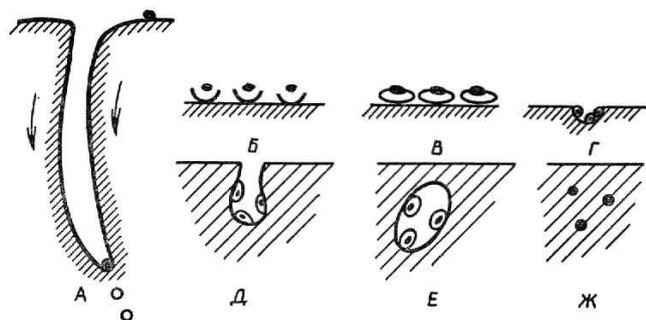


Рисунок 44 – Механизмы пиноцитоза:

А – мембрана втягивается внутрь клетки, образуя узкий канал. От конца канала отшнуровываются пузырьки с захваченным веществом. Б-Ж – участок мембраны, на котором адсорбировались макромолекулы (В), впячивается внутрь (Г). В месте впячивания мембраны смыкаются (Д) и образовавшийся пиноцитарный пузырек отрывается от клеточной мембраны (Е). В лужине клетки мембраны пузырька разрушаются ферментами (Ж)

Поскольку разные белки пиноцитируются лишь в определенных участках плазмалеммы, можно предположить, что мембрана содержит какие-то рецепторы, на которые адсорбируются поглощаемые вещества. Следовательно, специфичность пиноцитоза определяется на первом этапе: вещества, для которых нет подходящих рецепторов, не пиноцитируются.

Пиноцитоз – основной способ транспорта в клетку макромолекул – белков, липидов и гликопротеинов. Возможно с помощью пиноцитоза поступление в клетку ионов хлора. Они проникают в пиноцитарных пузырьках через плазмалемму. Затем эти пузырьки могут или прямо направляться к тонопласту и открываться в вакуоль, или могут попадать в эндоплазматическую сеть. Следовательно, ионы хлора могут попадать в вакуоль, в сущности, так и не побывав в мезоплазме, т. е. пройдя через нее в пиноцитарных пузырьках. Если мезоплазма уже насыщена ионами, то они поступают в вакуоль. Перенос ионов в вакуоль связан с преодолением еще одного барьера – тонопласта. Тонопласт и плазмалемма обладают разной проницаемостью. В частности, данные по электрическому сопротивлению обеих мембран показывают, что электропроводность у тонопласта может быть в 10 раз выше. В отличие от плазмалеммы, тонопласт заряжен положительно, его потенциал +26 мВ. Перенос ионов через тонопласт происходит с помощью насосов и переносчиков и в большинстве случаев требует затрат энергии.

Фагоцитоз и пиноцитоз могут происходить и в обратном направлении. Обратный эндоцитоз называют *экзоцитозом*. *Экзоцитоз* (греч. *exo* — вне, снаружи) — процесс выведения веществ из клетки. В эукариотических клетках постоянно секретятся различные типы молекул с помощью процесса экзоцитоза. Некоторые из них могут оставаться на мембране клетки и становиться ее частью, другие – выходят во внеклеточное пространство. Так, секреторные белки упаковываются в транспортные пузырьки в аппарате Гольджи и затем переносятся непосредственно к мембране. Образование экзоцитозных пузырьков может происходить ритмично, с постоянной скоростью, поглощая внеклеточную жидкость и содержащиеся в ней компоненты. В ряде случаев инициирующим фактором образования визикулы является контакт с определенным веществом или это становится возможным благодаря наличию в мембране специфических рецепторов, улавливающих комплекментарные к ним лиганды. Во вспячивании мембраны и формировании пузырьков важная роль принадлежит ряду сократительных белков.

Путем эндоцитоза может происходить поступление макромолекулярных белков, которые не могут проникать в клетку за счет переносчиков, через плазмалемму. Поскольку функционирование сократительных белков нуждается в энергии АТФ, процесс экзоцитоза можно отнести к механизму активного трансмембранного переноса веществ.

Таким образом, при рассмотрении существующего многообразия теорий питания растений необходимо различать три формы прохождения элементов питания через плазмалемму: 1) пассивная диффузия; 2) облегченная диффузия, обеспечиваемая селективными молекулярными переносчиками; 3) активный транспорт веществ. При пассивной диффузии питательные вещества проходят через мембрану в результате случайного молекулярного движения и величина потока линейно зависит от концентрации и коэффициента проницаемости мембраны для данного вещества. Диффузия через мембрану может осуществляться через гидрофобные участки для неполярных соединений и через гидрофильные поры для полярных соединений. Облегченная диффузия

предусматривает наличие специфических переносчиков, связывающихся с транспортируемыми веществами и таким образом «облегчающих» их прохождение через плазмалемму. Такая «облегченная» диффузия происходит по градиенту концентрации без затраты энергии и не сопровождается аккумуляцией веществ в клетке. В основе механизма облегченной диффузии лежит обратимое соединение транспортируемого вещества со специфическим переносчиком, и образующийся комплекс «вещество-переносчик» диффундирует в толще мембраны от наружной поверхности к внутренней, где комплекс диссоциирует с высвобождением вещества внутрь клетки. Свободный же переносчик диффундирует назад к наружной поверхности мембраны, где соединяется с новым веществом, и цикл повторяется. Перенос ионов против электрохимического градиента, т. е. активный транспорт, осуществляется транспортными АТФ-азами с использованием АТФ. Своё название АТФ-азы получили в связи с присущей им способностью расщеплять АТФ. Освобождаемая энергия используется для транспорта вещества, а транспортная АТФ-аза обратно фосфорилируется. Известны K^+ , Na^+ -АТФ-аза, H^+ -АТФ-аза, Ca^{2+} -АТФ-аза, анионная АТФ-аза. Активный транспорт ионов H^+ может поддерживаться и за счёт энергии НАДФН. Перенос ионов H^+ через плазмалемму с использованием АТФ или НАДФН получил название протонной помпы (H^+ -помпы, H^+ -насоса).

Активное поглощение ионов через плазмалемму возможно и за счёт векторного метаболизма. Последнее понятие характеризует превращение веществ, осуществляемое ферментными ансамблями, в которых различные ферменты ориентированы в пространстве друг относительно друга вполне определённым образом. Последовательные превращения веществ вызывают его передачу от одного фермента к другому, т. е. одновременно с превращением вещества происходит его направленное передвижение в пространстве.

Необходимо отметить, что питательные вещества, поступившие в клетку из почвенного раствора независимо от способа переноса их через клеточную мембрану, практически не включаются в метаболизм на уровне плазмалеммы, и после поступления во внутреннее пространство клетки могут иметь следующий путь: пройдя цикл последовательных превращений, включаться в клеточные структуры; концентрироваться в вакуолях или транспортироваться по сосудам ксилемы в надземную часть растения, а также могут выделяться обратно.

3.3.1.4 Ионный транспорт в растении

Различают три типа ионного транспорта элементов минерального питания: внутриклеточный, ближний и дальний.

3.3.1.4.1 Внутриклеточный транспорт

Ионы из почвенного раствора сначала попадают в свободное пространство клеточной стенки. Затем часть их транспортируется через плазмалемму в протопласт с помощью транспортных белков. Транспортные белки действуют на очень небольшом расстоянии – 80 нм.

Передвижение веществ внутри одной клетки осуществляется в результате кругового движения цитоплазмы и направленной поперек этого движения диффузии, чем может достигаться почти полное перемешивание веществ в гиалоплазме³⁵. Циркуляционное движение цитоплазмы, т. е. *цикло-*

³⁵ Гиалоплазма – матрикс, часть цитоплазмы растительных и животных клеток, в которой содержатся все органоиды и продукты внутриклеточного метаболизма.

зис, происходит со скоростью 0,2–0,6 мм/мин при участии сократительных белков актомиозинового типа (солерастворимый белок, состоящий из миозина и актина). У высших растений движение цитоплазмы происходит с помощью микротрубочек и микрофиламентов. Скорость движения цитоплазмы зависит от физиологического состояния клетки и, прежде всего, от количества АТФ. Вещества, вызывающие разрушение микрофиламентов и разборку микротрубочек, влияют и на внутриклеточный транспорт ионов. Во внутриклеточном транспорте веществ принимают участие также каналы эндоплазматического ретикулума и везикулы аппарата Гольджи.

3.3.1.4.2 Ближний транспорт

Корни переносят в надземные органы более 80 % поглощенных ионов. Это перемещение включает радиальный транспорт, загрузку ксилемы и дальний транспорт веществ по сосудам ксилемы. *Ближний (радиальный) транспорт* – перемещение ионов от эпидермальных клеток корня до трахеальных элементов ксилемы (рис. 45; Барбер С.А., 1988). Ближний транспорт осуществляется через клетки неспециализированных для транспорта веществ тканей по *апопласту* – совокупности межклетников и межфибриллярных полостей клеточных стенок, *симпласту* – совокупности протопластов клеток, соединенных плазмодесмами, и вакуому – дискретной системе вакуолей клеток. Соотношение потоков по этим двум компартментам различается для разных ионов и зависит от их концентрации в растворе. При низкой доступности элементов минерального питания, обычной для почвенной среды, большинство ионов, поглощенных в зоне корневых волосков, сразу в ризодерме поступает в симпласт. При высокой концентрации в среде значительная часть ионов (до 50 % от поглощенных) перемещается по апопласту (кальций и бор транслоцируются преимущественно по апопласту). Симпластная транслокация ионов из клетки в клетку происходит по плазмодесмам, и эффективность перемещения зависит от плотности плазмодесм, пронизывающих клеточную стенку. Число плазмодесм, связывающих даже самые мелкие клетки, достигает 20000–30000, а иногда – 100000; площадь сечения плазмодесм составляет 0,2–0,8 % от поверхности клеток. Число плазмодесм на единице площади поверхности клетки меняется в зависимости от тканевой принадлежности клетки и ориентации стенки. В эпидермисе больше всего плазмодесм находится в стенках трихобластов. При этом на тангенциальной стороне плазмодесм больше, чем на радиальной. У безволосковых клеток число плазмодесм в стенках уменьшается по мере удаления от трихобласта. Внутри симпласта ионы и их органические производные передвигаются от клетки к клетке по плазмодесмам без преодоления мембран со скоростью 1,5–2,0 см/ч. Строение плазмодесмы таково, что она не просто связывает протопласты соседних клеток, но и объединяет через десмотрубочку эндоплазматический ретикулум клеток в единую систему. Войдя в протопласт, ион может затем попасть внутрь эндоплазматического ретикулума. Так как в состав каждой плазмодесмы входит его канал, то попавший в него ион может транспортироваться по симпласту из клетки в клетку, не входя в цитозоль. Десмотрубы могут расширяться, суживаться и закрываться. В последнем случае транспорт по ним прекращается, и вещества движутся через плазмодесму только по цитозолю. Следовательно транспорт веществ через плазмодесмы регулируется. Транспорт ионов по симпласту связан с обменом веществ, т. е. транспорт ионов через протоплазму клеток до ксилемы – активный процесс.

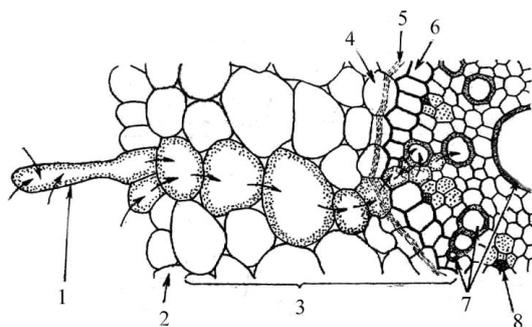


Рисунок 45 – Поперечный срез клеток и тканей корня, участвующих в поглощении ионов:

Стрелками указано направление движения ионов через избранный ряд клеток:
 1 – корневой волосок; 2 – эпидермис; 3 – кора; 4 – эндодерма; 5 – пояски Каспари;
 6 – перицикл; 7 – ксилема; 8 – флоэма

Важную роль в транспорте веществ по симпласту играют вакуоли³⁶. Ионы не идут через вакуоли, но вакуоли и проводящие ткани корня конкурируют между собой за поглощение вещества. Результат конкуренции определяется степенью насыщенности тканей растений солями. У растений, вакуоли которых насыщены ионами, основная часть вновь поглощаемых ионов передвигается в сосуды, минуя встречающиеся вакуоли. У растений, выращенных на разбавленных питательных растворах, большая часть поглощаемых ионов накапливается в вакуолях клеток корня, что надолго исключает их из прямого транспорта в сосуды. На продолжительность нахождения иона в клеточном соке влияет его концентрация в клеточном растворе. Если во внешней среде содержится оптимальное количество иона, то вакуоль не оказывает влияния на его транспорт по симпласту. Если во внешней среде недостаток иона или его нет совсем, то он поступает из вакуоли в цитозоль и потом в симпластический путь. Если во внешней среде избыток иона, то происходит его накопление в вакуоли. Следовательно, вакуоли поддерживают концентрацию данного иона в симпласте постоянной. Поглощение ионов вакуолями снижает их концентрацию в симпласте и обеспечивает создание градиента концентрации, необходимого для транспорта их по симпласту. Поступление ионов в вакуоли может происходить как против градиента концентрации, так и против электрохимического градиента, т. е. с помощью транспортных белков тонопласта. Таким образом, из сказанного о влиянии вакуолей на транспорт веществ, можно заключить, что корень способен выполнять распределительную функцию, направляя в побеги дефицитные элементы питания и задерживая в вакуолях избыточные или вредные.

Перемещение ионов по апопласту происходит за счет диффузии и обменной адсорбции по градиенту концентрации и ускоряется током воды. Однако диффузия ионов и молекул по апопласту прерывается на уровне эндодермы. Пояски Каспари служат непреодолимым барьером для продвижения веществ по апопласту, так как в их оболочке имеется перемичка, пропитанная суберином, обладающая гидрофобными свойствами. Таким образом, единственный путь дальнейшего передвижения веществ через эндодерму –

³⁶ Вакуоли – полости в цитоплазме клеток, заполненные клеточным соком с отработанными веществами, а также с запасами питательных веществ клетки.

транспорт по симпласту, чем обеспечивается метаболический контроль поступления веществ. Существование в эндодерме пропускных клеток, в которых пояски Каспари недоразвиты или отсутствуют, позволяет незначительной части питательных веществ избежать метаболический контроль. Развитие боковых корней выше зоны корневых волосков также создает участки, где ионы могут перемещаться из коры в стебель по апопласту, поэтому часть ионов и воды может достигать ксилемы, не поступая в симпласт.

Конечный пункт радиальной симпластной транслокации – сосуды ксилемы, составляющие важную часть апопласта стели³⁷ (рис. 46; Данилова М.Ф., 1974). В ксилему ионы поступают из клеток ксилемной паренхимы, и существует специальный термин — «загрузка ксилемы». Движущая сила транскорневого транспорта ионов — градиент их электрохимического потенциала между границами симпласта: на входе в него (плазмалемма клеток ризодермы) и при выходе (плазмалемма клеток ксилемной паренхимы). Поступление ионов и молекул в сосуды ксилемы может происходить не только пассивно, но и активно, с помощью транспортных белков.

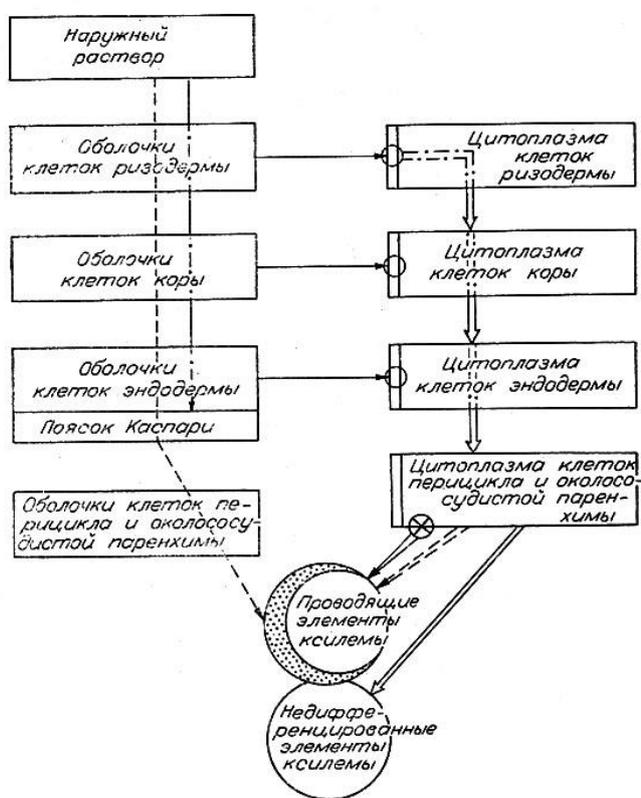


Рисунок 46 – Возможные пути и механизмы передвижения веществ в корне:
 Пунктир – предполагаемое непрерывное свободное пространство до сосудов ксилемы; простая стрелка – диффузионное передвижение веществ по апопласту; двойная стрелка – передвижение веществ по симпласту; прерывистая линия с точками – места метаболизма веществ в клетках; двойной пунктир – пассивное вытекание раствора в сосуды; ⊗ – положение насоса, обеспечивающего активную секрецию веществ в проводящие элементы ксилемы; ○ – мембранный транспорт

³⁷ Стель (стела) – осевой цилиндр проводящей системы стебля и корня у высших растений).

3.3.1.4.3 Дальний транспорт

Дальний транспорт – передвижение веществ между органами растения осуществляется по специализированной проводящей системе, включающей сосуды и трахеиды ксилемы (восходящий ток) и ситовидные трубки флоэмы (нисходящий ток).

По ксилемным сосудам из корней в надземные части растений поступают вода, ионы и ряд органических веществ, синтезируемых в корнях. Раствор сосудов называется *ксилемным соком*. Ксилемный сок имеет $pH < 7$. Его величина может существенно варьировать, что обусловлено видовой специфичностью и изменениями ионного состава и специфического селективного поступления ионов в ксилему и/или выхода ионов из нее в клетки паренхимы. Состав ксилемного сока (качественный, но особенно количественный) варьирует и зависит от вида и возраста растения, статуса минеральных элементов в тканях, состава и концентрации ионов в среде, их циркуляции в растении, а также времени суток. Как правило, существует положительная корреляция между концентрацией иона в наружном растворе и в ксилемном соке. Но степень концентрирования различается в зависимости от иона и его концентрации в среде.

Количество минеральных веществ, поступающих из корней в надземные органы, зависит не только от их концентрации в ксилемном соке, но и от скорости потока раствора. Существенный вклад в транслокацию ионов из корней в надземные органы может вносить градиент водного потенциала.

Минеральные вещества, поглощенные из почвы, и продукты их первичной ассимиляции в корнях передвигаются как по сосудам, так и по ситовидным трубкам. Такое дублирование повышает надежность транспортной системы. Соотношение того и иного пути зависит от ряда условий: солевого состояния растения, обеспеченности его водой, концентрации питательного раствора.

Дальний транспорт органических питательных веществ в нисходящем направлении осуществляется в основном по флоэме.

Основные различия потоков веществ, перемещаемых по флоэмным и ксилемным сосудам, можно свести к следующему:

- по ксилеме, как правило, не переносятся сахароза и другие сахара (исключение — зимний и весенний транспорт у деревьев или у кукурузы после выметывания пестичных столбиков);
- по флоэме не переносятся ионы нитрата и сульфата;
- концентрация фосфора, органического азота (аминного и амидного) и многих других ионов во флоэмном соке выше, чем в ксилемном (исключение составляет кальций);
- флоэмный сок имеет слабощелочную реакцию, и уровень его pH колеблется незначительно, ксилемный сок кислый;
- скорость флоэмного потока значительно ниже ксилемного. Круговорот минеральных веществ в системе целого растения обеспечивает реутилизацию и рациональное перераспределение минеральных элементов в онтогенезе растения, особенно при формировании репродуктивных органов, а также в периоды действия неблагоприятных факторов, что определяет возможности дальнейшего роста и развития (Алехина Н.Д., Харитонашвили Е.В., 2005).

Итак, существует три типа транспорта поглощенных солей и продуктов их превращения в корне: внутриклеточный, ближний (радиальный) и дальний. Движение элементов минерального питания по растению возможно в любых направлениях: вверх (восходящий ток), вниз (нисходящий ток) и поперек (радиальный транспорт) Передвижение внутри органа происходит по апапласту и симпласту.

3.3.2 Экология минерального питания растений

Реакцию растений на минеральное питание следует рассматривать в сочетании тетраэдра: почва – удобрение – растение – климат (Минеев В.Г., 2004). Поглощение растениями питательных веществ зависит от их биологических особенностей и свойств почвы – реакции, состава и концентрации почвенного раствора, температуры, аэрации, влажности, продолжительности и интенсивности освещения, содержания в почве доступных форм элементов.

3.3.2.1 Состав и концентрация почвенного раствора

Почвенный раствор находится в постоянном и тесном взаимодействии с твердой и газовой фазами почвы и корнями растений, и поэтому состав и концентрация его являются результатом биологических и физико-химических процессов, лежащих в основе этого взаимодействия. Темп и направление указанных процессов подвержены значительной сезонной изменчивости, поэтому и состав почвенного раствора чрезвычайно динамичен. В нем содержатся минеральные, органические и органо-минеральные вещества, представленные ионами, молекулами и коллоидами. Кроме того, здесь присутствуют кислород, диоксид углерода и другие растворенные газы. Из минеральных соединений в почвенном растворе присутствуют анионы: HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и катионы H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В сильнокислых почвах могут быть также Al^{3+} , Fe^{3+} , а в заболоченных Fe^{2+} . Железо и алюминий в почвенных растворах содержатся в основном в виде устойчивых комплексов с органическими веществами. Органические соединения в почвенном растворе представлены органическими кислотами, сахарами, аминокислотами, спиртами, ферментами, дубильными веществами и другими продуктами метаболизма растений и микроорганизмов, а также гумусовыми веществами. Органо-минеральные соединения представлены преимущественно комплексными соединениями органических кислот с поливалентными катионами.

Общая концентрация почвенного раствора невелика и, как правило, колеблется в пределах 0,02-0,2 %. Более высокое содержание растворенных веществ бывает лишь в солончаках, солончаковых и солончаковатых почвах. Изучение влияния концентрации почвенного раствора на поглотительную деятельность корней особенно важно при внедрении интенсивной системы возделывания сельскохозяйственных культур, предусматривающей применение высоких доз минеральных удобрений. Нарушение их оптимума может привести к задержке прорастания семян и угнетению проростков даже при достаточной влажности почвы. При повышении концентрации почвенного раствора и изменении ионного состава нарушаются, прежде всего, регуляторные системы, осуществляющие контроль за поглощением элементов минерального питания. Повышение концентрации почвенного раствора увеличивает в растении осмотическое давление, что вызывает нарушение работы устьичного аппарата и усиленную транспирацию. Превышение осмотического давления в почвенном растворе над осмотическим давлением клеточного сока губительно действует на растения, т. к. резко ограничивает поглощение растениями воды и питательных веществ, что приводит к плазмолизу клеток.

Почвенный раствор должен быть физиологически уравновешенным, т. е. не должен быть односторонним. *Физиологически уравновешенным* называется раствор, в котором катионы и анионы находятся в таких соотношениях, при которых происходит наиболее эффективное использование питательных веществ растением.

Все разнообразие взаимодействий элементов с растительным организмом можно свести к трем случаям: аддитивности, синергизму и антагонизму.

Аддитивность (от лат. *additivus* – прибавленный) – действие смеси элементов в растворе равно сумме действия каждого отдельного элемента.

Способность растений поглощать минеральные элементы подчиняется закону постоянства соотношения суммы поглощенных катионов к сумме анионов:

$$\frac{NH_4 + K + Na + Ca + Mg}{NO_3 + Cl + SO_4 + PO_4} = \text{константа}$$

Эта константа больше единицы и специфична для культуры, т. к. растения поглощают катионы в эквивалентно большем количестве, чем анионы. Исходя из этого закона, как катионы, так и анионы могут находиться в антагонистических отношениях или способствовать поступлению друг друга в растения (рис. 47 и 48; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Элемент	N	P	K	Ca	Mg	S
B	■	■	■	■	■	■
Co	■	■	■	■	■	■
Cu	■	■	■	■	■	■
Mn	■	■	■	■	■	■
Mo	■	■	■	■	■	■
Zn	■	■	■	■	■	■
Fe	■	■	■	■	■	■
I	■	■	■	■	■	■
Si	■	■	■	■	■	■

■ – синергизм
 ■ – антагонизм/синергизм
 ■ – антагонизм

Рисунок 47 – Взаимодействие между макро- и микроэлементами в растениях

Антагонизм (от греч. *anti* – против, и *gonizomai* – борюсь). Это такой тип взаимодействия, при котором физиологический эффект действия смеси солей меньше, чем эффект от действия каждой соли, взятой в отдельности. Антагонизм проявляется в том, что катионы разных элементов конкурируют друг с другом при их адсорбции на деятельной поверхности корней, причем здесь сказывается значение их валентности: одновалентные катионы менее конкурентноспособны (исключение составляет H^+), чем двухвалентные. Аналогичное явление с теми же закономерностями наблюдается и между анионами. Антагонизм сильнее проявляется между одноименно заряженными ионами и в ситуации, когда концентрация одного иона в почвенном растворе сильно превышает концентрацию другого. Явление антагонизма установлено между Fe и Ca; Al и Na; Fe и Zn; Mn и Zn; Cu и Zn; Zn и Fe, Mn, Cu, Mo.

Синергизм (от греч. *synergeia* – совместное действие) – взаимное усиление физиологического действия на растение каждого из элементов, входящего в раствор. Синергизм может наблюдаться как между разнозаряженными ионами – катионами и анионами, так и между одноименно заряженными. На практике последнее чаще проявляется при невысоком их содержании в почвенном растворе. Явление синергизма характерно между S и Mn, Zn; Cu и Co, B, Zn; Mn и Co, Mo; Cu и Mo; Cu и Mn; Ca и Co. Синергизм бывает *положительным*, когда суммарное действие отдельных элементов превышает сумму воздействия каждого из

них, и *отрицательным*, когда токсическое действие одной соли усиливается токсическим влиянием другой. В процессе питания растений может наблюдаться и аддитивность действия питательных элементов, то есть действие питательных элементов может быть равным сумме действия каждого из них.

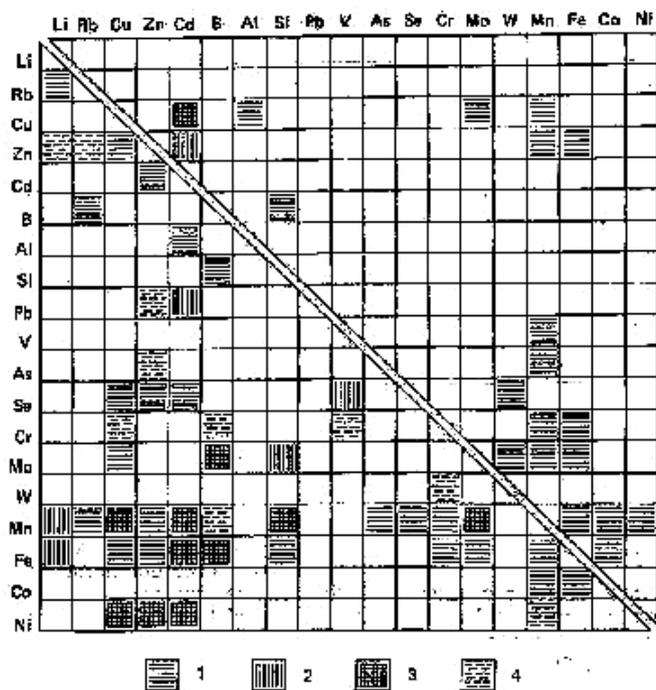


Рисунок 48 – Взаимодействие микроэлементов в самих растениях и в среде, окружающей корни растений:

1 – антагонизм; 2 – синергизм; 3 – антагонизм и/или синергизм; 4 – возможный антагонизм

В составе почвенного раствора весьма токсичны алюминий, марганец и водород. Они угнетают рост корней, особенно в кислой среде при низком содержании кальция и магния. Для большинства растений содержание обменного алюминия – 2 ммоль/кг почвы ингибирует рост надземных и подземных органов растения, но они в состоянии выдерживать более высокие концентрации марганца, чем алюминия. Отравление этим элементом сказывается на надземных органах сильнее, чем подземных. Отрицательное влияние ионов водорода на корневую систему связано, прежде всего, с переходом в почвенный раствор алюминия, марганца и других токсичных для растений химических элементов. Тормозится рост корней от недостатка ионов кальция в почвенном растворе. Это четко наблюдается, когда доля Ca/Σ катионов в почвенном растворе меньше 0,2.

3.3.2.2 Реакция почвенного раствора

Химические и физические процессы в почве, а следовательно, и условия питания растений во многом зависят от реакции почвенного раствора, которая определяется соотношением в нем ионов H^+ и OH^- . Если концентрация их одинакова, то реакция почвенного раствора будет нейтральной, в случае преобладания катионов H^+ – реакция кислая, а анионов OH^- – щелочная.

Нейтральной принято считать реакцию, при которой концентрация ионов H^+ и OH^- в дистиллированной воде будет равна $1 \cdot 10^{-7}$. Произведение концентраций этих ионов для воды является величиной постоянной: $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$. Для удобства реакцию среды выражают в виде отрицательного логарифма концентрации (точнее активности) ионов водорода и обозначают символом рН. Таким образом, рН 7 соответствует нейтральной реакции, рН ниже 7 – кислой и рН выше 7 – щелочной.

Растения предъявляют различные требования к реакции почвенного раствора. Для большинства из них оптимум рН среды находится около 7,0, однако нормальное их развитие возможно в довольно широком диапазоне: от 4,5-5,0 до 6,5-7,5 рН (табл. 28).

Таблица 28 – Оптимальные значения реакции почвенного раствора для сельскохозяйственных культур

Культура	Оптимальный интервал рН	Культура	Оптимальный интервал рН
Рожь	5,5-7,5	Фасоль	6,4-7,1
Овес	5,0-7,7	Бобы	5,0-7,0
Пшеница	6,0-7,5	Вика	6,0-6,8
Ячмень	6,8-7,5	Люпин	4,0-6,0
Кукуруза	6,0-7,0	Чечевица	5,5-7,2
Сорго	7,0-7,5	Картофель	5,0-5,7
Просо	5,5-7,5	Турнепс	6,0-6,5
Рис	4,0-7,5	Свекла кормовая	6,2-7,5
Гречиха	4,7-7,5	Свекла сахарная	7,0-7,5
Соя	6,5-7,1	Морковь	5,5-7,0
Горох	6,0-7,0	Брюква	4,8-5,5
Сераделла	5,4-6,5	Подсолнечник	6,0-6,8
Редис	5,5-7,3	Лен	6,0-6,5
Конопля	7,0-7,5	Кенаф	6,0-7,3
Хлопчатник	5,5-7,3	Мак	6,8-7,2
Цикорий	6,8-6,5	Капуста	6,0-7,4
Помидоры	6,3-6,7	Огурцы	6,4-7,0
Салат	6,0-6,5	Лук	6,4-7,9
Люцерна	7,0-8,0	Чай	4,5-6,0
Клевер	6,0-7,0	Тимофеевка	5,0-6,5
Костер	7,0-7,5	Лисохвост	5,3-6,0

Реакция почвенного раствора оказывает на растение прямое и косвенное действие. *Прямое действие* заключается в нарушении коллоидно-химических свойств протоплазмы растительных клеток, неблагоприятном изменении концентрации органических кислот в клеточном соке, нарушении белкового обмена и торможении синтеза белка, изменении адсорбции и поглощения растениями ионов.

Косвенное воздействие реакции почвенного раствора выражается влиянием не на само растение, а на условия, от которых зависит его нормальное состояние. Среди этих условий, в первую очередь, следует отметить влияние рН на жизнедеятельность почвенной микрофлоры и свойства почвы, а также характер поступления анионов и катионов в растения (рис. 49; Полевой В.В., 1989).

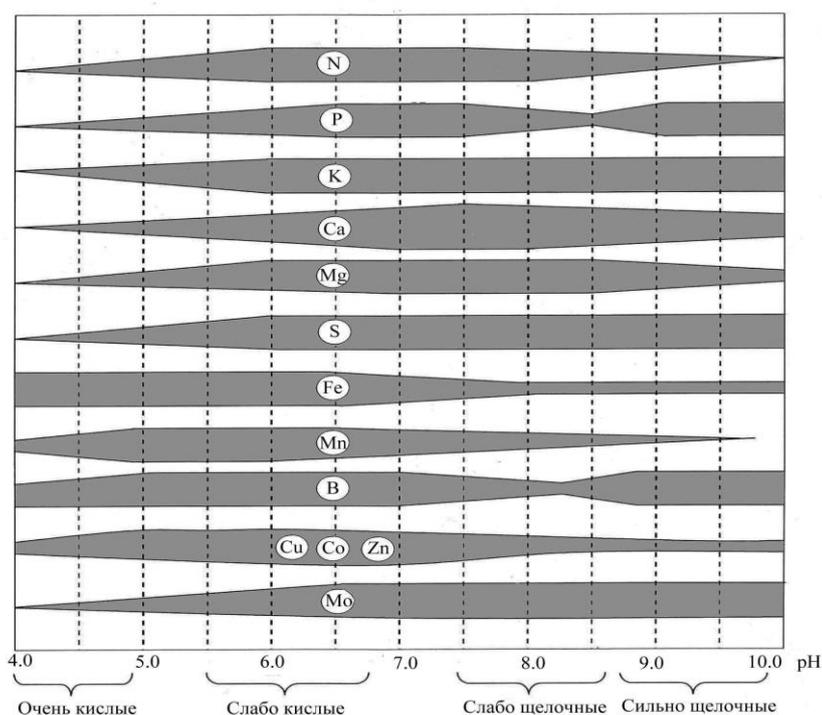


Рисунок 49 – Влияние pH на доступность минеральных элементов для растений

Подкисление почвы резко снижает фиксацию атмосферного азота свободноживущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями бобовых растений. При низких значениях pH ингибируется процесс азотфиксации свободно живущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, что снижает обеспеченность растений азотом. Реакция почвенного раствора имеет важное значение и при поглощении растениями фосфора, т. к. при постепенном подщелачивании среды в почве начинают преобладать не одновалентные фосфаты (H_2PO_4^-), а слабо растворимые двухвалентные (HPO_4^{2-}) и, наконец, практически нерастворимые трехвалентные (PO_4^{3-}). Одна из причин угнетающего действия кислотности на растения – затруднения кальциевого питания. Водородные ионы не только задерживают поступление кальция в растение, но и вытесняют из него уже поглощенный. Вытеснение ионов кальция ионами водорода происходит из-за более высокой энергии поглощения последнего адсорбирующей поверхностью корневой системы. Подкисление почвенного раствора снижает доступность растениям молибдена и повышает доступность бора. На кислых почвах растворимых форм железа более чем достаточно, а на карбонатных – его часто не хватает, вследствие чего у растений появляется хлороз листьев. Аналогичное явление наблюдается и с марганцем. На почвах с нейтральной и щелочной реакцией он находится в окисленной форме и слабо доступен растениям. На кислых почвах, наоборот, подвижные формы марганца находятся в избытке и вредят растениям. При кислой реакции ухудшается питание растений калием, магнием, серой, кобальтом, медью и цинком.

Азотное и фосфорное питание растений одинаково ухудшаются как при подкислении, так и подщелачивании почвы. Особенно тесно с реакцией почвен-

ного раствора связана обеспеченность почв подвижными формами алюминия. Чем кислее почва, тем больше в ней подвижных форм алюминия, которые сами могут действовать на растение токсически, отравляя его, т. к. интенсивно поступают в растение при кислой рН. Кроме того, благодаря гидролитическому распаду алюминий может служить источником свободных кислот в почве:



Понижение рН способствует более интенсивному поступлению в растения анионов, тогда как увеличение рН – поступлению катионов. Связано это с чрезвычайно высокой подвижностью ионов H^+ и OH^- . Влияние, которое рН оказывает на относительную скорость поглощения анионов и катионов растением, в общем незначительно. Находясь в зависимости от кислотности среды, растение в то же время способно в известной степени само воздействовать на величину рН почвенного раствора, как бы приспособляя среду к своим потребностям. Сдвиги рН зависят от двух причин: от наличия корневых выделений, подщелачивающих или подкисляющих почвенный раствор, и от физиологической щелочности и кислотности солей. Сами по себе соли, усваиваемые растениями, не являются кислыми или щелочными. В большинстве случаев они нейтральные. В то же время они вызывают подкисление или подщелачивание почвенного раствора в результате жизнедеятельности растения. Неравномерно поглощая катионы и анионы солей, растение вызывает сдвиг реакции среды в кислую или щелочную сторону. Так, например, сернокислый аммоний является физиологически кислой солью, т. к. катион NH_4^+ поглощается в большем количестве, чем анион SO_4^{2-} . Нитраты – это физиологически щелочные соли, т. к. анион NO_3^- поглощается интенсивнее, чем катион натрия или калия (KNO_3 и NaNO_3). В этом случае, благодаря явлению обменной адсорбции, накапливается избыток гидроксильных ионов и раствор подщелачивается. Явление физиологической щелочности и кислотности солей играет большую роль при применении удобрений, где с этим обстоятельством приходится считаться. Кроме того, растения могут изменить кислотность почвы, во-первых, благодаря выделению в среду образовавшихся при дыхании анионов HCO_3^- , которые необходимы для уравнивания поглощенных анионов (в частности NO_3^-), и увеличению подвижности фосфора; во-вторых, в результате выделения корнями в процессе активного транспорта ионов водорода; в-третьих, выделением органических веществ, которые могут иметь различную кислотность сами по себе (органические кислоты) или приобретать ее в результате использования их микрофлорой ризосферы. Последняя, участвуя в превращениях минеральных элементов в почве, также активно воздействует на ее кислотность, продуцируя масляную, молочную и другие кислоты.

3.3.2.3 Окислительно-восстановительные процессы в почвах

Почва – сложная окислительно-восстановительная система. В ней присутствует большое количество разнообразных веществ минеральной и органической природы, способных вступать в реакции окисления и восстановления. Наиболее часто здесь функционируют следующие окислительно-восстановительные (ОВ) системы: $\text{O}_2\text{--O}^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{2+}$, $\text{H}_2\text{--2H}^+$, $\text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{S}$, $\text{CO}_2\text{--CH}_4$. Помимо них, в почвах присутствуют и органические ОВ системы. Окислительно-восстановительные процессы оказывают влияние на плодородие почв и питание растений. С ними связаны процессы трансформации раститель-

ных остатков, темпы накопления гумуса, а также его групповой и фракционный состав. Избыточное увлажнение и устойчивая восстановительная обстановка замедляют разложение растительных остатков, обуславливают возрастание в составе гумуса доли фульвокислот и негидролизуемого остатка. Периодическая смена окислительно-восстановительного режима, имеющая место в орошаемых почвах и поймах рек, способствует активизации процессов разложения растительных остатков, что является одной из причин нарушения углеродного баланса этих почв, их дегумификации. ОВ режим почв оказывает существенное влияние на содержание и соотношение в почве элементов различной степени окисления, что имеет немаловажное значение в питании растений. Питательный режим почв складывается для растений неблагоприятно как при резко окислительной, так и при глубоко восстановительной обстановке. Повышение окислительно-восстановительного потенциала почвы (Eh) до 700-750 мВ приводит к существенному уменьшению подвижности железа, марганца и отчасти азота. Результатом этого является резкое ухудшение питания растений данными элементами. Снижение Eh до 200-250 мВ, наоборот, приводит к накоплению восстановленных соединений железа и марганца в количествах, токсичных для растений. Кроме того, анаэробноз способствует появлению в почвах сероводорода, фосфатидов, этилена и других, токсичных для растений, соединений. Самым тесным образом с ОВ состоянием почвы связаны процессы превращения соединений азота – нитрификация и денитрификация. Процесс нитрификации наиболее интенсивно протекает при значениях Eh порядка 550-600 мВ. С развитием восстановительных процессов господствующим в почве становится процесс денитрификации, с которым связаны основные потери азота из почвы.

И.П. Сердобольский предложил графический способ определения нормального питания растений марганцем, железом и нитратами в зависимости от Eh и pH (рис. 50).

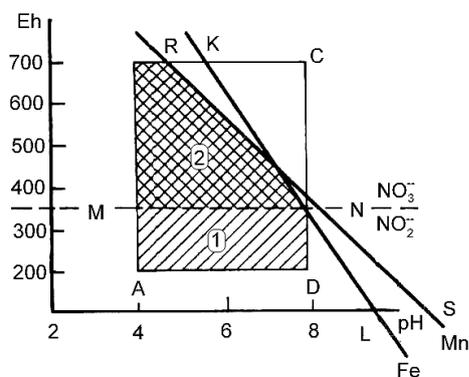


Рисунок 50 – Граничные условия нормального питания растений:

- 1-область нормального снабжения растений железом и марганцем;
- 2-область нормального снабжения растений железом, марганцем и нитратами

На этом графике прямоугольник ABCD охватывает типичные условия для большинства почв. Прямая RS ограничивает область нормального снабжения растений марганцем. Если Eh и pH таковы, что условия питания попадают в область, расположенную выше и правее прямой RS, то растения испытывают марганцевое голодание. Аналогично, прямая KL ограничивает область нормального питания железом. Линия MN, проведенная на уровне 340 мВ, отделяет область усиленной денитрификации. Следовательно, наиболее благоприятные для питания марганцем и железом условия ограничиваются

заштрихованной площадью, а с учетом денитрификационных процессов – площадью, отмеченной двойной штриховкой.

Основные приемы регулирования ОВ процессов в почве, а следовательно, и питания растений – улучшение ее структурного состояния, водного и воздушного режимов, что осуществляется с помощью таких агротехнических приемов как вспашка, прикатывание, орошение, дренирование.

3.3.2.4 Содержание воды

Содержание воды в почве является важным фактором, влияющим на интенсивность роста корней, доступность и поглощение растениями минеральных элементов. Ее влияние на поступление в растения питательных веществ обусловлено: 1) усилением физиологических процессов у растений, так как нормальная оводненность тканей способствует улучшению обмена веществ, который во многом определяет поглощение корнями питательных элементов; 2) возрастанием массы корней и увеличением в связи с этим их общей адсорбирующей поверхности; 3) универсальностью воды, как среды диффузии ионов из почвенного раствора и почвенно-поглощающего комплекса к корням. Чрезмерно низкое или высокое содержание воды в почве оказывает настолько сильное влияние на рост корней, что трудно отличить прямое действие на поглощение минеральных веществ от косвенного, вызванного изменениями скорости роста и дифференциации корней. В насыщенных водой почвах происходит денитрификация, а в сухих – активность микробов понижена. В переувлажненных почвах концентрация восстановленных форм железа и марганца резко возрастает и может достигнуть токсичного для растений уровня, а в сухих почвах, наоборот, у растений проявляются симптомы дефицита этих элементов. Растения, растущие на сухой почве, как правило, испытывают фосфорную и калийную недостаточность, т. к. эти элементы связываются почвой, и к тому же рост корней понижен и их адсорбирующая и поглощающая поверхность уменьшается. Степень насыщения почвы влагой оказывает влияние на аккумуляцию ионов корнями путем изменения количества, состава и подвижности почвенного раствора. Снижение поглощения ионов минеральных солей корнями при низком уровне влаги в почве обуславливается нарушением целостности водяной пленки почвы. При этом резко уменьшается растворяющая способность почвенной воды. В результате понижения уровня почвенной влаги уменьшается полнота скопления катионов вокруг почвенных частиц. Рациональным агротехническим способом улучшения водного режима почвы является орошение.

3.3.2.5 Освещенность

Одним из условий существования растительного организма является свет. Несмотря на то, что корни растений сами по себе и не подвергаются световым воздействиям, периодическая смена дня и ночи отражается на них через метаболизм надземных органов. Изменение освещения сопровождается закономерными сдвигами в физиологической активности корней и поглощении ими питательных элементов из почвенного раствора. Как правило, свет оказывает положительное влияние на эти процессы. Он действует на процессы поглощения ионов растениями посредством влияния на транспирацию, проницаемость клеточных мембран и фотосинтетическую активность. Кроме

того, растительные клетки способны накапливать ионы против градиента концентрации, используя для этого в качестве источника энергии свет. При затенении растений, наоборот, возможно освобождение ионов из связанного состояния и выход их из клеток в питательную среду.

Уменьшение освещенности отрицательно сказывается и на поступлении в растения азота. Причем, свет сильнее влияет на поглощение растениями аммония, чем нитратов. Последние при поступлении через корни в растение предварительно должны быть восстановлены. Следовательно, более сильное усвоение аммонийного азота объясняется меньшими энергетическими затратами, чем усвоение нитратов.

При затенении растения или уменьшении освещенности, обычно в пасмурную погоду, резко уменьшается поступление и усвоение ими фосфора. На этот процесс оказывает влияние не только интенсивность освещения, но и спектральный состав света. Под воздействием коротковолновой (380-580 нм) радиации эти процессы активизируются более существенно, чем длинноволновой (580-730 нм), что объясняется особой ролью фосфора в энергетических процессах. Кроме того, именно через фосфорный обмен осуществляется взаимосвязь углеродного и минерального питания.

Затенение растений, хотя и в меньшей степени, но все же угнетает поступление в растения калия. Поэтому растения особенно нуждаются в этом элементе в пасмурную погоду, что проявляется в благоприятном действии высоких доз калийных удобрений в годы с повышенной облачностью. В данном случае не исключена возможность, что калий, обладая радиоактивностью, может участвовать в энергетических процессах в растениях и этим компенсировать недостаток освещения в пасмурную погоду. Применение повышенных доз азота и фосфора под культурные растения целесообразно только в условиях высокой интенсивности освещения, а калия – при недостатке освещения, что следует учитывать в полевых условиях.

Ввиду большого влияния условий освещения на питание растений возникает необходимость в разработке приемов их регулирования в естественной обстановке. Улучшить световой режим позволяет правильный подбор способов посева и формирование оптимального стеблестоя растений. Немаловажное значение имеет и направление рядков. Для юго-восточной зоны наиболее благоприятным является направление рядков с запада на восток, поскольку при этом уменьшается вредное влияние избыточной инсоляции на растения в полуденное время. В северо-западной зоне наилучшее освещение растений в посевах достигается при направлении их с севера на юг. Освещенность посевов можно улучшить, регулируя не только густоту растений, но и их рост. Перспективным в этом отношении является создание низкорослых сортов. Оптимальные размеры листового аппарата благоприятствуют наилучшему освещению растений, более полному поглощению энергии солнечной радиации, повышению физиологической и метаболической активности корней.

3.3.2.6 Аэрация и питание растений

На интенсивность углеродного и минерального питания растений существенное влияние оказывают состав атмосферы и почвенного воздуха. Концентрация углекислоты в воздухе, действуя на надземные органы – листья, оказывает существенное влияние на поглощение азота, фосфора, калия и микроэлементов корневой системой растений.

В зависимости от содержания углекислоты в воздухе, поступление фосфат- и нитрат-анионов, а также катионов аммония и калия происходит неодинаково. Между поглощением NH_4^+ , H^+ и содержанием углекислоты в воздухе наблюдается прямая коррелятивная зависимость, а между поглощением NO_3^- , HPO_4^{2-} – обратная зависимость. Этим положением следует руководствоваться при решении вопроса о применении удобрений. В процессе дыхания корни потребляют кислород и выделяют диоксид углерода, поэтому необходим газообмен между почвенным воздухом и атмосферой. Минимальное содержание кислорода в почвенном воздухе, обеспечивающее жизнедеятельность растений, варьирует от вида к виду, однако, обычно рост корней заметно тормозится при падении концентрации кислорода ниже 10 %, а при его содержании менее 5 % развитие корней может совершенно прекратиться. Исключением из этого правила являются рис и культуры, имеющие специальную воздухоносную ткань – аэренхиму. Они хорошо растут при наличии весьма ограниченного количества кислорода в зоне распространения корней.

На рост и поглотительную способность корней оказывает влияние также содержание диоксида углерода. Для оптимального роста растений концентрация диоксида углерода в почвенном воздухе должна составлять не более 1 %. Растения переносят увеличение концентрации диоксида углерода до 15 %. Однако это оказывает неблагоприятное влияние на жизнедеятельность корней: задерживается их рост, подавляются процессы аммонификации и нитрификации, снижается поступление азота и фосфора в растение, тормозится синтетическая активность.

Приемы регулирования состава почвенного воздуха направлены на увеличение пористости (воздухоёмкости) почвы. Улучшение условий для проникновения в почву воздуха, а из почвы в атмосферу углекислоты может быть достигнуто при рациональной обработке почвы под сельскохозяйственными культурами.

3.3.2.7 Температура и питание растений

Нормальное питание растений возможно лишь в известных пределах температуры окружающей среды. Оптимальной для большинства культур является температура 25-30°C. Для хорошего роста корней температура почвы должна быть на 1-2°C ниже температуры воздуха. При экстремальных температурных условиях нормальное питание растений невозможно. Замедление поглощения растениями фосфора происходит при температурах 10-11°C, нитратного азота – 5-6°C, калия 7-8°C. Следовательно, температура 5-6°C является критической для поступления элементов минерального питания в растения. По снижению интенсивности поступления в растения при понижении температуры элементы питания располагаются в следующий ряд: $\text{PO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{K} > \text{Mg} > \text{NH}_4$, т. е. при похолодании в первую очередь замедляется поступление фосфора и нитратов, а в последнюю – магния и аммония. Иначе говоря, усвоение аммонийного азота происходит при более низких температурах, чем нитратного. По-видимому, низкие температуры в большей степени ингибируют процесс восстановления нитратов до аммиака, чем использование готового аммиака для образования аминокислот. Низкие температуры в начале вегетации существенно ослабляют поглощение растениями фосфора, что приводит к его дефициту и тормозит процессы дыхания и фотосинтеза. Минерализация азота также замедляется при понижении температуры.

Отрицательное влияние пониженных температур на поглощение растениями минеральных элементов из почвенного раствора обуславливается, в

первую очередь, ослаблением интенсивности дыхания и проницаемости протоплазмы. Это может происходить также и из-за замедления химических реакций, происходящих при активном поглощении, и за счет повышения вязкости, а следовательно, и снижения проницаемости клеточных мембран. Причиной снижения интенсивности поглощения питательных элементов может быть и ослабление образования макроэргических связей фосфора, а также замедление процессов активизации гексоз, гликолиза и дыхания.

Отклонение температуры от оптимального интервала в сторону повышения также неблагоприятно отражается на росте растений и усвоении ими питательных элементов. При 40-50°C интенсивность поглощения питательных элементов из почвенного раствора резко снижается. Падение скорости поглощения питательных элементов растениями при высоких температурах объясняется постепенной инактивацией ферментных систем, участвующих в этих процессах, а также повышением проницаемости цитоплазмы, в результате чего усиливается пассивная утечка элементов питания. Одним из приемов повышения температуры почвы является улучшение ее дренированности. Снег защищает почву от проникновения холодного воздуха, вследствие чего она промерзает на меньшую глубину в суровую, но снежную зиму, чем в менее морозную, но бесснежную. Существенное влияние на температуру почвы оказывает растительность. В ясную погоду днем температура воздуха над посевами выше, чем у поверхности почвы, а ночью – ниже. Над лишенной растительности почвой, наоборот, температура воздуха ниже, чем температура поверхности почвы в течение дня, но выше в течение ночи. Защитное влияние растительности может проявляться в зимний период, поскольку она уменьшает проникновение холода в почву. Температура почвы зависит и от рельефа. Поверхность почвы прогревается сильнее, если солнечные лучи попадают на нее под прямым углом. Следовательно, в северном полушарии южный склон теплее, чем северный.

3.3.2.8 Почвенная микрофлора и питание растений

Питание растений осуществляется при тесном взаимодействии с микрофлорой почвы, масса которой в пахотном слое достигает до 8 т/га. Наибольшее количество микроорганизмов сосредоточено в ризосфере. Почвенная микрофлора оказывает сильное воздействие на превращение питательных веществ в почве и доступность их растениям. Микроорганизмы осуществляют процесс аммонификации – разложения азотосодержащих соединений с выделением аммиака. Последний частично адсорбируется почвой и потребляется растениями и микроорганизмами как источник азота, а также выделяется в атмосферу, окисляется до нитритов и нитратов. Образовавшиеся нитраты используются растениями в качестве источника азота, вымываются из пахотного слоя почвы фильтрационными водами, закрепляются микроорганизмами в процессе ассимиляторной нитратредукции, восстанавливаются до молекулярного азота в результате денитрификации. Восстановление нитратов до молекулярного азота – широко распространенный процесс в переувлажненных почвах. В результате денитрификации в атмосферу ежегодно поступает 270-330 млн.т молекулярного азота. Этот процесс по масштабам сравним с азотфиксацией. Денитрификация – одна из причин невысоких коэффициентов использования растениями азота из удобрений и почвы.

Микроорганизмы разлагают находящиеся в почве растительные остатки, мертвые тела почвенной фауны и органические удобрения, в резуль-

тате чего содержащиеся в них питательные элементы становятся доступными для растений. Наряду с этим они способствуют переводу труднорастворимых соединений питательных элементов почвы в подвижные доступные растениям формы, а также фиксируют молекулярный азот атмосферы. Последнее осуществляется клубеньковыми бактериями бобовых растений и свободноживущими почвенными микроорганизмами. Ризосферные микроорганизмы выступают и в роли биологических закрепителей легкорастворимых соединений питательных элементов, тем самым предохраняя их от процессов геологического выноса из пахотного слоя почвы. Имобилизация питательных элементов микроорганизмами носит временный характер, т. к. после их отмирания и разложения эти питательные вещества вновь переходят в почвенный раствор и легко усваиваются растениями.

Ризосферные микроорганизмы утилизируют растительные токсины. Если бы не было ризосферных микроорганизмов, то растения погибли бы от накопления в ризосфере собственных метаболитов. Кроме всего этого микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности выделяют огромное количество стимуляторов роста, ферментов и витаминов, которые легко усваиваются растениями. Микроорганизмы продуцируют также антибиотики³⁸, обладающие фунгистатичностью. Прикорневая микрофлора почвы может выполнять не только положительную, но и отрицательную роль. Так, некоторые микроорганизмы могут выступать и как антагонисты в питании растений. К ним относятся целлюлозо- и гемицеллюлозоразрушающие микроорганизмы, которые потребляют азот и фосфор из легкодоступных соединений, тем самым ухудшая питание растений. Многие микроорганизмы выделяют токсичные для растений вещества.

3.3.3 Отношение растений к условиям питания в разные периоды роста и вынос элементов урожаем

Количество и соотношение потребляемых питательных элементов зависит от наследственной природы самого растения и условий внешней среды. Растения различаются и продолжительностью периода питания. Под этим понимается отрезок времени, в течение которого растения поглощают питательные вещества из внешней среды. Он не всегда совпадает с вегетационным периодом. На начальных этапах онтогенеза растение использует питательные вещества исключительно из семян, а к концу вегетации – удовлетворяют свои потребности за счет реутилизации ранее накопившихся элементов питания. Потребность в элементах питания определяется по их выносу с биомассой растений, либо в пересчете на основную и побочную продукцию. К началу созревания накопление элементов минерального питания в растении достигает максимума. Это соответствует понятию «потребность растений в питательных элементах». На последних этапах онтогенеза растений наблюдаются потери элементов питания в результате опадения листьев, оттока их из корней в почву. В естественных биоценозах поглощенные элементы питания возвращаются в почву после отмирания растений. В агроценозах с убранным урожаем сельскохозяйственных растений поглощенные элементы питания из почвы отчуждаются. Величина выноса минеральных элементов

³⁸ Антибиотики (от *анти...* греч. *bios* – жизнь) – специфические химические вещества, образуемые микроорганизмами и способные в малых количествах оказывать избирательное токсическое действие на другие микроорганизмы.

зависит от вида и продуктивности растения, а также от почвенно-климатических условий (табл. 29; Ионас В.А., Вильдфлуш И.Р., Кукреш С.П., 1998). Различают биологический и хозяйственный вынос питательных элементов. Под *биологическим выносом* понимают количество питательных элементов, потребляемое растениями для создания биологической массы урожая, т. е. зерно + солома + пожнивно-корневые остатки, а также питательные элементы, частично переходящие из корней в почву. Его можно условно разделить на две части: хозяйственную и остаточную. *Хозяйственный вынос* – это количество питательных веществ, отчуждаемое с поля урожаем основной и побочной продукции. Остаточная часть выноса включает питательные элементы, которые остаются в поле в составе пожнивно-корневых остатков, опавших листьев, потерь зерна и соломы, а также некоторого количества питательных элементов, перешедших из корней в почву.

Таблица 29 – Вынос элементов питания с 1 ц основной и соответствующим количеством побочной продукции, кг

Культура	Вид продукции	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	S
Пшеница	зерно	2,50	1,08	1,92	0,47	0,31	0,50
Рожь	зерно	2,80	1,21	2,33	0,41	0,31	0,60
Ячмень	зерно	2,50	1,11	2,50	0,46	0,30	0,71
Тритикале	зерно	2,60	1,15	2,10	0,42	0,32	0,86
Овес	зерно	2,59	1,24	2,86	0,42	0,33	1,20
Гречиха	зерно	3,75	1,98	4,82	0,81	0,34	0,80
Просо	зерно	3,00	1,20	3,00	0,36	0,18	1,20
Рис	зерно	2,16	1,10	2,86	0,30	0,38	0,96
Кукуруза	зерно	2,95	1,15	3,29	0,50	0,31	0,61
Фасоль	зерно	4,50	1,07	3,79	2,15	0,51	0,80
Горох	зерно	5,89	1,40	2,90	2,40	0,48	1,05
Лен	волокно	5,81	2,29	7,30	2,30	0,78	1,60
Конопля	волокно	6,02	3,28	5,04	7,43	0,80	2,16
Картофель	клубни	0,54	0,16	1,07	0,51	0,17	0,08
Свекла:сахарная	корни	0,40	0,16	0,65	0,16	0,12	0,16
кормовая	корни	0,35	0,11	0,78	0,19	0,08	0,10
столовая	корни	0,50	0,16	0,74	0,19	0,09	0,11
Капуста	кочаны	0,40	0,10	0,43	0,18	0,10	1,12
Огурцы	плоды	0,13	0,05	0,23	0,12	0,10	0,07
Помидоры	плоды	0,16	0,05	0,28	0,20	0,12	0,10
Лук	луковицы	0,30	0,12	0,40	0,20	0,11	0,26

Для предотвращения истощения почвы и получения запланированных урожаев сельскохозяйственных культур необходимо внесение удобрений. Сопоставляя количество элементов в почве и растении с величиной урожая, немецкий агрохимик Ю. Либих сформулировал закон минимума (или закон ограничивающих факторов). Согласно этому закону, величина урожая определяется, прежде всего, количеством в почве того элемента, который находится в относительном минимуме. Увеличение содержания этого элемента в почве за счет внесения удобрений будет приводить к возрастанию урожая пропорционально вносимым дозам до тех пор, пока в минимуме не окажется другой элемент. Этот закон, справедливый в условиях внесения простых

удобрений, трансформировался в представление о критических периодах. Под *критическим* понимают период, когда недостаток питательных веществ резко ограничивает рост и развитие растений, что отрицательно сказывается на продуктивности. Как правило, это происходит в первые фазы вегетации, когда поступление питательных веществ опережает накопление общей биомассы растения. В начальный период развития растения потребляют относительно небольшие абсолютные количества всех без исключения питательных элементов, но весьма чувствительны как к недостатку, так и к избытку их в почвенном растворе. В отношении азота, фосфора и других органогенных элементов критический период для культурных растений проявляется в первые 10-15 дней после появления всходов. Это обусловлено высокой интенсивностью синтетических процессов у молодых растений еще при слабо развитой корневой системе. Кроме того, критический период в отношении минерального питания обычно совпадает с низкой активностью микроорганизмов, разлагающих органическое вещество почвы. Необходимо знать, что недостаток питательных элементов в критический период нельзя устранить последующим обеспечением ими растений, но его можно избежать при основном или локальном способах внесения соответствующих удобрений.

Помимо критического периода, выделяют *период максимального потребления* элементов питания в растения, под которым понимается период наибольшего поглощения питательных веществ. Он в большинстве случаев совпадает со временем интенсивного роста и наибольшего накопления сухого вещества. Темпы накопления сухого вещества в этот период опережают поступления питательных элементов, что приводит к «эффекту разбавления» питательных элементов, т. е. относительное их содержание в тканях растений снижается по сравнению с предшествующим периодом. Недостаток питательных веществ в этот период может быть возмещен подкормкой растений.

Питательные вещества потребляются с различной интенсивностью, определяемой биологическими особенностями растений и этапом онтогенеза³⁹. Не совпадают также и периоды наибольшей потребности в отдельных элементах. У молодых растений поступление питательных элементов всегда существенно опережает накопление сухого вещества. В расчете на единицу биомассы содержание элементов питания у растений в молодом возрасте значительно больше, чем в более поздние периоды развития. Различия в поглощении растениями отдельных элементов определяются химической природой соединений, в виде которых данный элемент находится в тканях растения. Элементы, соединения которых подвижны, весьма активно поглощаются растениями на ранних этапах развития. Они поступают в растение со скоростью, превышающей накопление тем же организмом сухих веществ. Что касается элементов, дающих мало подвижное соединение, то их поглощение идет более или менее пропорционально синтезу сухих веществ, а в ряде случаев – даже отстает от последнего. Рациональная система удобрения должна учитывать меняющиеся в течение онтогенеза потребности растений в элементах питания, своевременно обеспечивать ими в необходимых количествах, соотношениях и в наиболее эффективных формах.

³⁹ Онтогенез (от греч. *ὄν*, родительный падеж *ὄντος* – сущее... *генез*), *онтогенез*, индивидуальное развитие особи, вся совокупность ее преобразований от зарождения (оплодотворения яйцеклетки, начало самостоятельной жизни органа вегетативного размножения или деление материнской одноклеточной особи) до конца жизни (смерть или новое деление особи). Термин "онтогенез" введен Э. Геккелем (1866).

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите механизмы подачи элементов минерального питания к поверхности корня.
2. Какие этапы включает процесс поглощения элементов минерального питания корнем?
3. В чем суть липоидной, ультрафильтрационной, адсорбционной и диффузионно-осмотической теории питания растений?
4. Охарактеризуйте пассивный и активный транспорт переноса веществ через мембрану.
5. Какие типы мембранных транспортных белков вы знаете?
6. Основные положения теории переносчиков.
7. В чем особенности эстафетного и челночного механизмов переноса веществ через мембрану клеток?
8. Как происходит трансмембранный перенос вещества по типу унипорта, симпорта и антипорта?
9. Принцип действия калий-натриевого насоса?
10. Как происходит перенос макромолекул через мембраны клеток?
11. Чем отличается эндоцитоз от экзоцитоза?
12. Какие типы ионного транспорта в растениях существуют?
13. Какие факторы влияют на поглощение растениями элементов питания?
14. В чем состоят современные представления о структуре биологических мембран?
15. От каких параметров зависит продуктивность фотосинтеза?
16. Проанализируйте на основании анализа взаимосвязи фотосинтеза, дыхания и роста возможные последствия внесения избыточных норм азота в загущенном посеве.
17. С какими физиологическими процессами связана поглотительная деятельность корневой системы?
18. Какова зависимость усвоения различных форм азота от pH среды?
19. Какова роль фотосинтеза растений?
20. Чем отличается фотосинтез типа C_3 от C_4 ?
21. Почему дыхание – основа обмена веществ и энергии?
22. В чем единство и отличие анаэробного окисления у растений и брожения у микроорганизмов?
23. Как изменяется состав растений и качество урожая в зависимости от условий внешней среды и режима минерального питания?
24. В каких формах соединений растения поглощают элементы питания?
25. Изложите современные представления о корневом питании растений.
26. Каковы особенности строения корневой системы различных сельскохозяйственных культур?
27. Внешние признаки недостатка элементов питания у растений.
28. Как влияют факторы внешней среды на питание растений:
 - концентрации солей;
 - соотношение элементов в растворе;
 - реакция почвенного раствора;
 - аэрация;
 - увлажнение;
 - тепловой режим.
29. Как изменяется потребление элементов питания в различные периоды роста и развития растений?
30. Изложите понятия критического периода питания и максимума поглощения.
31. Что понимается под биологическим и хозяйственным выносом элементов питания сельскохозяйственными культурами?

4 ПОЧВА – ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СРЕДА И ИСТОЧНИК ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ РАСТЕНИЙ

Задачи оптимизации функции почвы как источника элементов питания не исчерпываются устранением дефицита необходимых питательных веществ и ликвидацией токсических концентраций некоторых элементов. Не менее важной оказывается создание благоприятных условий поступления необходимых элементов в организм растения.

Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин, 1990

Почва – экологический гарант жизни на Земле и в этом ее функциональное значение в системе других природных тел.

Л.О. Карпачевский, 2005

Почва – самостоятельное естественно-историческое органо-минеральное природное тело, возникшее на поверхности Земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды, воздуха и имеющее специфические генетико-морфологические признаки, свойства, создающие для роста и развития растений соответствующие условия. Выделяют четыре физические фазы почвы – твердую, жидкую, газовую и живую.

4.1 Жидкая фаза почвы

Вода в почве и грунте вместе с содержащимися в ней растворами есть настоящая кровь живого организма. Поэтому в почвообразовании режиму воды следует отводить первое место.

Г.Н. Высоцкий, 1927

Жидкая фаза почвы представляет собой почвенный раствор, который формируется из воды, поступающей в почву с атмосферными осадками, из грунтовых вод, при конденсации водяных паров. При орошении дополнительным резервом влаги для почвенных растворов становятся поливные воды. Жидкая фаза почвы является наиболее мобильной, динамичной и в то же время активной ее частью. Почвенный раствор играет настолько важную роль в почвообразовании и питании растений, что Г.Н.Высоцкий образно назвал «кровью» почвы, а В.И. Вернадский считал его одной из важнейших категорий вод, «основным субстратом жизни», «основным элементом механизма биосферы». В почвенном растворе совершаются процессы разрушения и синтеза гумусовых веществ, формирования вторичных минералов, образования органо-минеральных соединений. Из почвенного раствора растения получают необходимые питательные вещества и воду. Вследствие того, что одни вещества почвы могут поглощаться растениями, микроорганизмами и коллоидами, а другие могут оставаться в почвенном растворе, между жидкой и твердой фазами почвы устанавливается динамическое адсорбционное равновесие. В почвенном растворе минеральные и органические вещества находятся в молекулярном, коллоидном и ионном состоянии. Кроме того, здесь присутствуют кислород, диоксид углерода и другие растворенные газы.

Органические соединения почвенного раствора представлены гумусовыми кислотами и их солями (в нейтральных почвах – фульваты кальция и магния; в сильнокислых – фульваты алюминия и железа; в щелочных – гуматы натрия), винной, щавелевой и другими органическими кислотами и их солями, а также сахарами, аминокислотами, спиртами, ферментами, дубильными веществами, извлекаемыми из растительных остатков или же образующимися в результате биохимических процессов. Минеральные соединения в почвенном растворе представлены преимущественно анионами HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} и катионами H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . В чрезвычайно малых количествах в почвенном растворе присутствуют ионы Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и других микроэлементов. Алюминий, железо, а также медь, ванадий, никель, хром и другие микроэлементы в почвенном растворе содержатся преимущественно в виде комплексных органо-минеральных соединений, где органическая часть комплексов представлена гумусовыми и низкомолекулярными органическими кислотами, полифенолами и другими органическими веществами.

Качественный и количественный состав раствора в разных почвах неодинаков. Даже в одной и той же почве его состав изменяется по генетическим горизонтам. Наиболее богат органическими соединениями почвенный раствор болотных и целинных дерново-подзолистых, а в пределах одной почвы – органогенный и гумусовый горизонты. Вниз по профилю почв количество органических соединений в почвенном растворе резко снижается в результате их закрепления и минерализации в верхних горизонтах. В каштановых почвах, черноземах, сероземах и солонцах в составе почвенных растворов нижних горизонтов увеличивается содержание минеральных соединений – карбонатов, гипса и легкорастворимых солей.

Вещества в почвенном растворе обуславливают его осмотическое давление, величина которого возрастает с повышением концентрации растворенных соединений. Осмотическое давление раствора у различных почв неодинаково и колеблется от $1,01\text{--}3,03 \cdot 10^5$ до $10,1\text{--}20,2 \cdot 10^5$ Па ($1,01 \cdot 10^5$ Па = 1 атм). Осмотическое давление клеточного сока корневой системы большинства культурных растений не превышает $5,05\text{--}8,08 \cdot 10^5$ Па. Нормальное потребление растениями воды и питательных веществ происходит только при условии, когда осмотическое давление почвенного раствора ниже осмотического давления клеточного сока корневой системы. Поэтому, все проводимые агротехнические приемы не должны привести к увеличению осмотического давления почвенного раствора выше осмотического давления клеточного сока у возделываемых культур. В противном случае это влечет за собой ряд неблагоприятных последствий для роста и развития растений.

В зависимости от концентрации почвенного раствора все почвы делятся на две группы – незасоленные и засоленные. *Незасоленными* называются такие почвы, у которых концентрация почвенного раствора не превышает нескольких граммов на 1 л при содержании легкорастворимых солей менее 0,25 %. Осмотическое давление их раствора не превышает $1,01\text{--}8,08 \cdot 10^5$ Па, что благоприятно для возделывания большинства сельскохозяйственных культур. Состав почвенного раствора в незасоленных почвах определяется характером и интенсивностью биологических процессов и составом твердой фазы почвы. Из минеральных соединений в растворе этих почв наиболее рас-

пространенными являются гидрокарбонаты кальция и магния, в меньшей степени встречаются KHCO_3 и NaHCO_3 , сульфаты кальция, магния и натрия, нитраты и фосфаты этих же катионов.

В засоленных почвах концентрация почвенного раствора может достигать нескольких десятков граммов на 1 л, а содержание легкорастворимых солей превышать 0,25 %. Осмотическое давление их растворов превышает $10,13\text{--}15,20 \cdot 10^5$ Па, что исключает возможность возделывания на них большинства культурных растений без предварительного проведения специальных мелиоративных мероприятий. Из минеральных соединений в почвенном растворе засоленных почв преобладают: хлориды – NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , и KCl ; сульфаты – Na_2SO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 ; карбонаты – Na_2CO_3 и MgCO_3 ; гидрокарбонаты – NaHCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Почвенный раствор находится в постоянном и тесном взаимодействии с твердой, газовой и живой фазами почвы, и как следствие, состав и концентрация его является результатом биологических, физико-химических и физических процессов, лежащих в основе этого взаимодействия. Темп и направление указанных процессов подвержены значительным изменениям, поэтому и состав почвенного раствора чрезвычайно динамичен. После выпадения дождя и таяния снега концентрация почвенного раствора понижается, а в сухое время повышается, вследствие чего некоторые растворенные вещества могут выпадать в осадок. Изменение состава почвенного раствора в значительной степени связано с тем, что часть растворенных веществ усваивается растениями и микроорганизмами, некоторое количество вымывается в глубокие горизонты, часть переходит в поглощенное состояние. Изменение водного режима ведет к трансформации концентрации и состава почвенного раствора и условий минерального питания растений, что, естественно, непосредственно отражается на их жизнедеятельности.

Важным свойством почвенного раствора является его реакция, которая напрямую зависит от солевого состава раствора, поглотительной способности и присутствия в почвах свободных кислот. По характеру реакции почвенного раствора почвы подразделяют на сильнокислые ($\text{pH} < 4,0$), кислые ($\text{pH} 4,0\text{--}5,5$), слабокислые ($\text{pH} 5,5\text{--}6,5$), нейтральные ($\text{pH} 6,5\text{--}7,0$), щелочные ($\text{pH} 7,0\text{--}8,0$), сильнощелочные ($\text{pH} > 8,0$). Сильнокислую и кислую реакцию имеют красноземы, подзолистые, дерново-подзолистые и торфяные почвы. Слабокислая и близкая к нейтральной реакции почвенного раствора характерны для черноземов и серых лесных почв, тогда как каштановые почвы, сероземы и солонцы имеют щелочную реакцию. Кислая реакция определяется наличием в растворе органических и минеральных кислот и кислых солей; щелочная – карбонатами и гидрокарбонатами натрия и магния.

В почвенном растворе практически никогда не содержится сильных кислот и сильных щелочей. Это объясняется тем, что почвенные растворы обладают способностью сопротивляться, противостоять изменению его реакции, т. е. буферностью. В почвенных растворах широко представлена буферная система из угольной кислоты и ее кальциевой соли – гидрокарбоната кальция: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Эти два соединения присутствуют в почвенном растворе почв, обладающих слабокислой, нейтральной и слабощелочной реакцией. В почвах с сильнокислой реакцией определяющую роль играют органические кислоты и их соли с кальцием, а в некоторых случаях с аммонием и другими основаниями. Кроме того, известное буферное действие могут оказывать фосфаты, если они находятся в растворе в нескольких степенях

замещения. Буферное действие фосфатов объясняется различной степенью диссоциации ортофосфорной кислоты H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Следует отметить, что буферность почвенного раствора, взятого отдельно, обычно очень незначительна по сравнению с буферностью почвы в целом.

Значение почвенного раствора в жизни почвы, растительности и микроорганизмов велико. Все процессы мобилизации питательных веществ в почве, в т. ч. и за счет вносимых удобрений, происходят через почвенный раствор. Вот почему состав и концентрацию почвенного раствора следует целенаправленно регулировать с помощью специальных агротехнических приемов. Концентрацию почвенного раствора уменьшают промыванием почвы пресными водами. Состав его изменяют внесением удобрений, а реакцию – известкованием или гипсованием почвы.

Формы воды и их соотношение в почве зависят от ее гранулометрического и минералогического состава, от структурности, определяющей размер и конфигурацию почвенной порозности, и, конечно, от степени ее влажности в данный момент. Вода в почве находится в сфере влияния трех видов сил: тяжести, молекулярного притяжения минеральных и органических частиц почвы и взаимного притяжения молекул самой воды. Различают следующие формы воды, отличающиеся между собой прочностью связи с твердой фазой, степенью подвижности и доступности растениям: 1) химически связанную; 2) твердую; 3) парообразную; 4) сорбированную; 5) капиллярную; 6) гравитационную.

Химически связанная вода. Характеризуется неподвижностью, высокой прочностью связей, неспособностью растворять, включает конституционную (гидратную) и кристаллизационную (кристаллогидратную) воду, входит в состав твердой фазы почвы. Конституционная вода – гидроксильная группа (ОН) находящихся в почве веществ: гидроксидов железа, алюминия, марганца, титана, коллоидно-дисперсных глинистых минералов, органических и органо-минеральных соединений. Кристаллизационная вода – это целые молекулы воды, входящие в кристаллы: гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гидрофилит ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Химически связанная вода не входит в состав почвенного раствора и растениям не доступна. При ее потере в результате дегидратации или синерезисе, т. е. уплотнении кристаллической решетки происходит необратимая трансформация минеральных, органических и органо-минеральных соединений.

Твердая вода – имеющийся в почве лед. Встречается зимой во всех почвах, где наблюдаются отрицательные температуры. В местах с вечной мерзлотой и тундрах лед в почве остается даже летом. Твердая вода растениям непосредственно недоступна, но она служит источником жидкой и газообразной воды.

Парообразная вода содержится в почвенном воздухе в виде водяного пара. Пары воды поступают в почву из атмосферы, а также образуются в почве при испарении воды и льда. Почвенный воздух обычно насыщен парами воды, относительная влажность его близка к 100 %. С повышением температуры увеличивается давление водяного пара и он передвигается от теплых слоев почвы к более холодным. При конденсации пар превращается в жидкую воду. Во многих случаях этот переход парообразной воды в жидкую становится важнейшим источником снабжения растений водой. В зимнее время в метровом слое почвы засушливых районов накапливается до 10–14 мм конденсированной воды. По данным С.Ф. Неговелова, на Кубани в отдельные годы накопление в почвенных слоях конденсированной воды к началу весны может достигать $200 \text{ м}^3/\text{га}$.

Сорбированная вода удерживается на поверхности почвенных частиц сорбционными силами, т. е. молекулы воды притягиваются к твердым частицам почвы и прочно удерживаются ими. Эта форма воды представлена *гигроскопической* и *пленочной*. Гигроскопическая вода образуется в результате адсорбции паров воды на поверхности твердых частиц почвы, непосредственно примыкая к ним в виде пленки из 2–3 ориентированных слоев молекул воды. Она удерживается очень прочно адсорбционными силами почвенных частиц и для растений недоступна. Содержание этой воды в почвах зависит от гранулометрического состава. В глинистых почвах количество гигроскопической воды достигает 5–6 %, а в песчаных и супесчаных ее содержание не превышает 1–2 % от массы почвы. Гигроскопическая вода может передвигаться в почве только после того, как перейдет в парообразное состояние. Пленочная вода тонким слоем облекает почвенные частицы поверх слоя гигроскопической воды. Она находится в менее прочно связанном состоянии с почвенными частицами по сравнению с гигроскопической водой и для растений частично доступна. Осмотическое давление внутриклеточного сока растений позволяет корневым волоскам всасывать пленочную воду. Тем не менее, подвижность этой воды крайне низкая. Она может передвигаться от почвенной частицы с большей пленкой к тем частицам, где пленка тоньше, и поэтому растения расходуют запас влаги быстрее, чем он восстанавливается. При снижении влажности почвы до уровня рыхлосвязанной воды у растений приостанавливаются синтетические процессы, и они начинают увядать.

Капиллярная вода находится в капиллярных порах в капельно-жидком виде и передвигается в них за счет капиллярных (менисковых) сил по различным направлениям. Капиллярные силы имеют наибольшее значение в порах диаметром 0,001–0,1 мм. Высота подъема воды тем выше, чем тоньше капилляр. Различают капиллярно-подпертую и капиллярно-подвешенную воду. Капиллярно-подвешенная – это вода, образующая капиллярные столбики, не смыкающиеся внизу с грунтовой водой или верховодкой. Такая вода появляется в почве при увлажнении ее сверху атмосферными и оросительными водами. Капиллярно-подпертая – это вода, которая образует капиллярные столбики за счет подъема грунтовых вод. Обе эти формы воды подвижны, особенно – капиллярно-подпертая. Капиллярная вода легкодоступна для растений и является продуктивной формой воды в почвах.

Гравитационная вода – свободная форма воды в почве, просачивающаяся в виде нисходящего тока под влиянием силы тяжести, и вода водоносного горизонта, удерживаемая водоупором. Она находится вне влияния сорбционных и капиллярных сил почвы. Для нее характерны жидкое состояние, высокая растворяющая способность и возможность переносить в растворенном состоянии соли, коллоидные растворы, тонкие суспензии. Присутствие значительных количеств свободной гравитационной воды в почве – явление неблагоприятное, свидетельствующее о временном или постоянном избыточном увлажнении, что способствует созданию в почвах анаэробной обстановки и развитию глеевого процесса. Гравитационная вода доступна для растений.

Таким образом, жидкую фазу почв можно определить как почвенный раствор, включающий почвенную воду, содержащую растворенные соли, органико-минеральные и органические соединения, растворенные газы и тончайшие коллоидные золи. Почвенный раствор включает пленочную и капиллярную воду. Объем его равен объему почвенной влаги за исключением воды на уровне максимальной гигроскопической влажности. Химически связанная и гигроско-

пическая формы воды не входят в состав почвенного раствора. Неправоммерно относить к почвенному раствору и гравитационно-просачивающуюся воду, проходящую почвенные горизонты по трещинам и ходам животных и корней.

Жидкая фаза почвы и питание растений. Водная фаза почвы представляет собой среду, из которой непосредственно происходит поглощение питательных веществ растениями. Но было бы большим упрощением утверждать, что состав почвенных растворов полностью определяет процесс корневого питания. Это неверно хотя бы потому, что в почвенных растворах находится лишь малая часть питательных веществ почвы.

К основным факторам, определяющим поглощение веществ растениями из почв, относятся: 1) фактор интенсивности; 2) фактор пополнения и 3) фактор ионного взаимодействия.

Фактор интенсивности – концентрация, или, точнее, активность ионов в водной фазе почвы. При этом именно активность в большей мере, чем концентрация, определяет уровень поглощения ионов корневой системой. Фактор интенсивности определяется химическим потенциалом иона (μ_i) согласно уравнению:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

где: μ_i^0 – стандартный потенциал;
 T – температура (°K);
 a_i – активность иона;
 R – газовая постоянная.

Фактор пополнения отвечает за стабильность обеспечения растений тем или иным элементом питания во времени. Способность почвы поддерживать уровень активности иона в водной фазе в определенном интервале зависит от буферной емкости почвы, резерва питательных элементов в ее твердой фазе, а также от скорости перехода элемента из ближнего (ППК) и дальнего (валовое содержание) резервов в раствор. В немалой степени эта скорость регулируется самими растениями, выделяющими в водную фазу всевозможные соединения.

Универсальные уравнения для описания фактора пополнения отсутствуют. Тем не менее, для ряда карбонатных и кислых почв показано, что количество фосфора (M), диффундирующее от поверхности почвы к корням, подчиняется следующей зависимости:

$$M = \alpha c \sqrt{Db},$$

где: c – концентрация фосфора в почвенном растворе;
 b – буферная емкость;
 D – коэффициент диффузии в поровом пространстве почвы;
 α – коэффициент, отражающий тип почвы, ее влажность и все остальные факторы.

Если обозначить величину $\alpha \sqrt{D}$ за коэффициент β и ввести понятие количества питательного элемента в резерве $q = cb$, то получится следующее выражение: $M = \beta \sqrt{sq}$, отражающее тот факт, что диффузионное поглощение ионов прямо пропорционально интенсивности и буферной емкости.

Фактор ионного взаимодействия отражает эффект воздействия других ионов на поглощение данного. Именно этим взаимовлиянием ионов объясняется тот факт, что один и тот же уровень (активность) одного иона в вод-

ной фазе может быть либо недостаточным, либо избыточным для растения в зависимости от присутствия других веществ.

В общем случае этот фактор может быть описан следующим образом:

$$V_i = \frac{V_{\max} \alpha_i}{k_i + \alpha_i + \sum k_i / k_j \alpha_j},$$

где: V_i – скорость поглощения i -го иона с активностью α_j ;
 V_{\max} – его максимальная скорость поглощения, когда его активность не является лимитирующим фактором;
 α_j – активность других ионов;
 k_i и k_j – константы Михаэлиса.

Подобное соотношение хорошо описывает и случаи конкурирующего поглощения ионов.

Рассмотренные факторы показывают, что состав почвенных растворов является удовлетворительным индикатором условий питания растений, часто более информативным по сравнению с традиционным анализом почвенных вытяжек. В то же время для полной характеристики процесса питания растений необходим комплексный сопряженный подход к исследованию всех компонентов почвы, ее твердой, жидкой и газообразной частей.

4.2 Газовая фаза почвы

Почва, взятая без газов, не есть почва... Роль почвы в истории земной коры отнюдь не соответствует тонкому слою, какой она образует на ее поверхности. Но она вполне отвечает той огромной активной энергии, которая собрана в живом существе, и способна к переносу благодаря проникающим в почву газам. Говоря о значении биохимических процессов в почвах и о значении почвы в области биосферы, мы другими словами, скрыто, указываем на первенствующую роль газов в почвенных процессах.

В.И. Вернадский, 1913

Газовая фаза почвы – это воздух, заполняющий в почве поры, свободные от воды. Его количество в почве зависит от общей порозности и степени увлажнения. Эта зависимость, в свою очередь, обуславливается типом почвы, структурным состоянием и степенью ее окультуренности. При одной и той же влажности в структурных почвах, обладающих некапиллярной пористостью, воздуха больше, чем в бесструктурных. Дополнительное насыщение почвы водой влечет за собой вытеснение из нее воздуха.

Газовый (воздушный) режим почвы – совокупность всех взаимосвязанных явлений, обуславливающих содержание и состав воздуха в почве: поступление газов в почву и их передвижение по ее профилю, изменение содержания газов в почвенном воздухе в результате поглощения или выделения отдельных газов при биологических и биохимических процессах и обмена газами между почвой и атмосферой, а также между почвенным воздухом и твердой и жидкой фазами почвы. Воздушный режим наиболее благоприятен в структурных и рыхлых почвах. Почвенный воздух формируется: 1) путем заполнения поровых пространств воздухом из приземного слоя атмосферы; 2) в результате диффузион-

ных процессов как следствие различия парциальных давлений отдельных компонентов почвенной газовой фазы и атмосферы; 3) как продукт почвенных биохимических и химических процессов, включая дыхание почвенных организмов. Содержание воздуха в почве рассчитывается по разности между общей порозностью и объемом пор, занятых водой, обычно выражается в процентах от общего объема почвы. Следует различать воздухоемкость и запас воздуха в почве. Воздухоемкость почвы — объем заполненных воздухом некапиллярных пор при влажности почвы, соответствующей наименьшей влагоемкости почвы.

Почвенный воздух находится в четырех физических состояниях: 1) свободном; 2) заземленном; 3) адсорбированном; 4) растворенном.

Свободный почвенный воздух – это воздух, который свободно перемещается по системе почвенных пространств и обменивается с атмосферой. Именно за счет него происходит аэрация почвы. После стекания гравитационной воды он обычно занимает крупные некапиллярные поры, но может также находиться и в капиллярах, если в них отсутствует влага. Его объем в воздушно-сухой почве соответствует ее порозности. При увлажнении почвы количество воздуха уменьшается пропорционально насыщению влагой.

Заземленный почвенный воздух – воздух, находящийся в порах, со всех сторон изолированных водными пробками. Его объем зависит от гранулометрического состава почвы и может быть найден по разности между общей порозностью почвы и объемом пор, занятых водой при влажности, соответствующей ее полной влагоемкости. Чем более тонкодисперсна почвенная масса и компактней ее упаковка, тем большее количество заземленного воздуха она может иметь. В среднем объем заземленного воздуха колеблется в пределах 5–8 %, достигая в суглинистых почвах более 12 % от общего объема почвы или более четвертой части всего ее порового пространства. Заземленный воздух неподвижен, практически не участвует в газообмене между почвой и атмосферой, существенно препятствует фильтрации воды в почве. При колебании температуры почвы, ее влажности и атмосферного давления изменяется давление заземленного воздуха на стенки пор, что может способствовать разрушению почвенной структуры.

Адсорбированный почвенный воздух – это воздух, удерживаемый поверхностью твердых частиц почвы. Газы адсорбируются в зависимости от свойства молекул в такой последовательности: азот < кислород < диоксид углерода < аммиак. Адсорбция газов пропорциональна их давлению и обратно пропорциональна температуре, кроме того, она зависит и от количества сорбента. Чем более дисперсна почва, тем больше содержит она адсорбированных газов при данной температуре. Из всех составных частей почвы наибольшей поглотительной способностью газов обладают гумус, перегной и полуторные оксиды, меньше эти свойства проявляются в гипсе, извести и кварце. Адсорбция газов почвой наблюдается при влажности меньше максимальной гигроскопической и наибольшего значения достигает с сухих почвах. При влажности почвы выше максимальной гигроскопичности вода почти полностью вытесняет адсорбированные газы, вовлекая тем самым их в газообмен с атмосферой.

Растворенный почвенный воздух – газы, растворенные в почвенной воде. Эта форма почвенного воздуха ограничено участвует в аэрации почвы, так как их диффузия в водной среде происходит очень медленно. Тем не менее, растворенный почвенный воздух играет важную роль как в обеспечении многих физико-химических процессов, происходящих в самой почве, так и в обеспечении физиологических потребностей растений, микроорганизмов и почвенных животных.

Растворенный почвенный воздух имеет компоненты, которые характеризуются различной растворимостью в воде. Наибольшей растворимостью обладают аммиак, сероводород, диоксид углерода. Растворимость газов в воде возрастает с увеличением их парциального давления и с понижением температуры. Кроме того, в почвенной воде растворимость газов уменьшается с увеличением ее минерализации. Газы в почвенном растворе существенно меняют свойства раствора. Так, с увеличением содержания диоксида углерода в почвенном растворе увеличивается растворимость карбонатов, гипса, фосфатов и других солей. Растворенный кислород, несмотря на относительно невысокую растворимость в воде, способен поддерживать окислительные свойства почвенного раствора. При этом его количество в 1 л почвенного раствора может колебаться от 0 до 14 мг. Чем выше биологическая активность почвы, тем больше расход растворенного кислорода и меньше насыщенность почвенного раствора этим газом. Наибольшая насыщенность почвенного раствора кислородом наблюдается весной, когда из-за низкой температуры биологическая активность почвы низкая, а почва перенасыщена водой, обогащенной кислородом.

По своему составу почвенный воздух отличается от атмосферного меньшим содержанием кислорода и большим – диоксида углерода. В атмосферном воздухе содержание азота составляет 78 %; кислорода – 21; диоксида углерода – 0,03; а в почвенном воздухе – азота 78–80; кислорода 5–20; диоксида углерода 0,1–15 %. Кроме названных газов в почвенном воздухе находятся в незначительном количестве метан, водород, сероводород, закись азота и фосфористый водород, образующиеся в результате анаэробного разложения органического вещества. Из всех газов наиболее легким является водород, он в 14,5 раза легче воздуха. Молекулы его движутся быстрее всех остальных газов. Он имеет наибольший коэффициент диффузии, вследствие этого концентрация его в поверхностных слоях почвы примерно такая же, как и в атмосфере. Кроме газов и паров воды, в почвенном воздухе могут содержаться летучие или газообразные органические вещества (углеводороды, спирты, сложные эфиры, альдегиды и др.), образующиеся в результате жизнедеятельности почвенных организмов. Многие из этих соединений поглощаются и ассимилируются почвенными микроорганизмами и корнями растений.

Состав почвенного воздуха непрерывно меняется. Основными причинами этого изменения являются деятельность микроорганизмов, дыхание корней растений и газообмен с атмосферой. При разложении органических остатков микроорганизмами и дыхании корней почвенный воздух обогащается диоксидом углерода и водородом, газообмен же приближает состав почвенного воздуха к атмосферному.

Содержание азота в почвенном воздухе не на много отличается от атмосферного, хотя изменения все же возможны, как в сторону уменьшения, так и увеличения. Уменьшение количества азота происходит в результате связывания его свободноживущими азотфиксирующими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, а увеличение – вследствие распада белков и денитрификации азотсодержащих веществ под действием денитрифицирующих микроорганизмов.

Различная концентрация кислорода и диоксида углерода в почвенном воздухе объясняется двумя противоположно направленными процессами: интенсивностью потребления кислорода и продуцирования диоксида углерода, с одной стороны, и способностью газообмена между почвенным и атмосферным – с другой. Содержание кислорода и диоксида углерода в почвен-

ном воздухе в значительной степени зависит от погодных условий, типа почвы, ее биологической активности, физических и химических свойств. Оно также подвержено сезонным изменениям. На пашне состав почвенного воздуха зависит от возделываемой культуры и применяемой агротехники.

Кислород поступает в состав почвенного воздуха из атмосферы в результате диффузии. Часть кислорода попадает в почву с водой или по растительным тканям. Он участвует в дыхании растений, почвенной фауны и микроорганизмов. При отсутствии кислорода жизнедеятельность почвенной биоты прекращается. При содержании его в почве менее 2,5 % начинают преобладать анаэробные процессы, которые сопровождаются накоплением закисных соединений, угнетающих развитие растений и почвенной биоты. При этом в почве также могут накапливаться восстановленные формы соединений азота и серы (NH_3 , H_2S). Оптимальные условия для развития растений создаются при содержании кислорода в почвенном воздухе около 20 %.

Основной источник накопления диоксида углерода в почвенном воздухе – дыхание растений и почвенной фауны. Возможно его пополнение за счет десорбции из твердой и жидкой фаз почвы, превращения гидрокарбонатов в карбонаты во время испарения почвенной влаги, окисления органического вещества и воздействия кислот на карбонаты почвы. Часть диоксида углерода может поступать в почву вместе с грунтовыми водами.

Биологическое значение диоксида углерода многосторонне. Он обеспечивает процесс фотосинтеза у растений. Велика и почвенно-химическая и геохимическая роль диоксида углерода. Почвенный раствор, насыщенный диоксидом углерода, растворяет многие труднорастворимые минералы – кальцит, доломит, магнезит, сидерит. Это вызывает миграцию карбонатов в почвенном профиле: вынос их из верхних горизонтов почвы или подтягивание из нижних горизонтов к верхним. Выщелачивание карбонатов под действием увеличивающейся концентрации диоксида углерода в почвенном воздухе и в почвенном растворе называется процессом декарбонизации, который обусловлен сдвигом равновесия ниже приведенной реакции влево:



Обратная картина этого явления – выпадение CaCO_3 в осадок и формирование в почвах горизонтов скопления карбонатных новообразований в виде белоглазки, журавчиков, карбонатной плесени. В то же время избыток диоксида углерода в составе почвенного воздуха замедляет прорастание семян, развитие растений, снижает интенсивность поглощения растениями воды. Оптимальные условия для роста и развития растений создаются, когда его содержание в почвенном воздухе находится в пределах 0,03–3,0 %.

Между почвенным и атмосферным воздухом происходит непрерывный обмен, в результате состав воздуха почвы выравнивается с атмосферным. Это явление называется газообменом в почве. Количественные различия в составе почвенного и атмосферного воздуха определяют градиент концентрации отдельных их компонентов. Пока этот градиент существует, через свободные от воды почвенные поры происходит диффузионное передвижение газов в сторону меньшей их концентрации: кислород атмосферы поступает в почву, а из почвы в атмосферу выделяется диоксид углерода. Чем быстрее и полнее обменивается почвенный воздух с атмосферным, тем благоприятнее в почве создаются условия для жизни растений и биохимических почвенных процессов.

Газообмен между почвенным и атмосферным воздухом, в результате которого выделяются образующиеся в почве газы и поступают в нее потребляемые газы, а также поступление воздуха в почву или его выделение в результате воздухообмена, называется аэрацией почвы. Аэрацию почвы следует рассматривать как сумму двух процессов – диффузии газов и газообмена.

Процесс выделения углекислого газа с поверхности почвы в атмосферу назван Г. Люндегордом *дыханием почвы*. Дыхание почвы характеризует интенсивность газообмена между почвой и атмосферой и является показателем биологической активности почвы.

Дыхание почвы и газообмен между почвой и атмосферой не следует смешивать с воздухообменом между почвой и атмосферой, который происходит в результате изменения барометрического давления, температуры и влажности почвы и протекает периодически в каком-либо одном направлении. При воздухообмене не происходит изменений концентрации отдельных компонентов атмосферного или почвенного воздуха, т. е. происходит выделение или поступление в почву не отдельных газов (CO_2 , O_2 , N_2), а всей смеси газов с установившимся для данного момента их парциальным давлением. Воздухообмен почвы с атмосферой происходит главным образом через некапиллярные поры.

Основными факторами, влияющими на газообмен между почвой и атмосферой (аэрацию почвы), являются: диффузия газов, физико-химические свойства почв и метеорологические условия, обуславливающие объемные движения воздуха. К метеорологическим факторам, влияющим на аэрацию почвы, относятся: колебания атмосферного давления; изменения температуры почвы; изменение влажности почвы; влияние ветра; изменение уровня грунтовых вод и верховодки (Макаров Б.Н., 1988).

Диффузия – тепловое движение молекул под влиянием градиентов концентрации или температуры. Величина диффузии зависит от природы диффундирующих газов и свойств почвы (содержания гумуса, порозности, влажности, температуры). В связи с тем, что в почвенном воздухе концентрация кислорода меньше, а диоксида углерода больше, чем в атмосфере, под влиянием диффузии происходит поступление кислорода в почву и выделение диоксида углерода в атмосферу. Изменение температуры и барометрического давления также обуславливают газообмен, так как при этом происходит сжатие или расширение почвенного воздуха. Увеличение количества влаги в почве при выпадении осадков или орошении вызывает сжатие почвенного воздуха, его выталкивание на поверхность и последующее засасывание атмосферного воздуха. Газообмен под влиянием ветра проявляется, как правило, на хорошо оструктуренных, лишенных растительности почвах.

Для характеристики аэрации почвы – газообмена между почвой и атмосферой - важно знать величину диффузии газов в почве, главным образом CO_2 и O_2 . Масса вещества, переносимая при диффузии, определяется по первому закону Фика:

$$dm = DS \frac{dc}{dx} \cdot dt,$$

где: dm – масса вещества, диффундирующая за время dt через поверхность S и слой x ;

D – коэффициент диффузии, равный объему газа в см^3 , диффундирующего за 1 с через 1 см^2 при слое 1 см и градиенте концентрации, равном 1 ($\text{см}^3 \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$).

Взаимодействие почвенного воздуха с жидкой, твердой и живой фазами почвы происходит непрерывно. Почвы в значительных количествах и наиболее интенсивно поглощают из воздуха водяные пары, аммиак, в меньшей степени – кислород, диоксид углерода и еще меньше адсорбируют азот.

С аэрацией почвы тесно связаны ее окислительные и восстановительные процессы. Они измеряются окислительно-восстановительным потенциалом E_h или ОВП. Величина E_h характеризует упругость электронов в системе почва–раствор, способных принимать участие в процессах окисления и восстановления, которые зависят от аэрации почвы и прежде всего, от содержания в почвенном воздухе и в почвенном растворе кислорода. При значениях $E_h = 600\text{--}700$ мВ в почве создаются максимальные аэробные условия; при $E_h = 400\text{--}600$ мВ – почвы хорошо аэрируемые; $E_h = 300\text{--}400$ мВ – аэрация затруднена. Может иметь место денитрификация. Нижняя граница зоны окисления соответствует $E_h = 250\text{--}300$ мВ. Выше этой границы идут процессы окисления, ниже – восстановления. При значениях $E_h < 200$ мВ в почве активно развиваются процессы оглеения, переход окисных форм в закисные.

Агрохимические приемы улучшения газового режима почвы. Различные растения неодинаково относятся к условиям газового режима почвы. Такие культуры, как кукуруза, сахарная свекла, картофель, бобы, горох и многие корнеплоды, особенно нуждаются в хорошей аэрации почвы, тогда как рис и некоторые травы нормально развиваются на затопленных участках.

Основными агротехническими приемами улучшения газового режима являются обработка почвы, создание прочной комковатой структуры, углубление пахотного слоя. Внесение органических и минеральных удобрений оказывает большое влияние на газовый режим, особенно на интенсивность выделения CO_2 из почвы. При внесении удобрений существенно повышается интенсивность выделения диоксида углерода из почвы. Повышение содержания CO_2 в почвенном воздухе и интенсивности дыхания почвы при внесении органических и минеральных удобрений связано в основном с усилением микробиологической деятельности и лучшим развитием растений. Важным средством улучшения газового режима почвы являются мелиоративные мероприятия.

4.3 Живая фаза почвы

Многообразные функции почвенных организмов проявляются в превращении веществ в почве, в их влиянии на питание растений, перемещение веществ и на структуру почвы.

Э. Рюбензам, К. Рауэ, 1969

Живая фаза почвы – это населяющие ее организмы, непосредственно участвующие в почвообразовательном процессе. К ним относятся как микро-, так и макроорганизмы. Макроорганизмы в свою очередь делятся на макрофауну и макрофлору. Наиболее распространенные представители макрофауны – грызуны, насекомые, насекомоядные, двупарноногие, равноногие, клещи, брюхоногие моллюски, многоножки, пауки и кольчатые черви. Макрофлора почвы в основном состоит из корней растений.

Микроорганизмы включают микрофауну и микрофлору. Микрофауна делится на три группы: нематоды, простейшие и коловратки. Основными представителями почвенной микрофлоры являются бактерии, актиномицеты, водоросли и грибы.

Главными экологическими факторами, определяющими природу и количество заселяющих почву живых организмов, являются наличие органических остатков, температура и влажность почвы. Основные характеристики живой фазы: общая биологическая⁴⁰, микробиологическая и ферментативная⁴¹ активность почвы, общая численность микро- и макроорганизмов в почве. С их деятельностью связаны три источника почвенного плодородия: 1) снабжение растений элементами зольного питания за счет разрушения минеральной части почвы; 2) вовлечение в биологический круговорот солнечной энергии, закрепляемой растениями в химических связях, путем ее освобождения и преобразования при разложении и синтезе новых органических соединений, что в конечном итоге приводит к формированию гумуса – основного энергетического фонда почвы; 3) связывание молекулярного азота и перевод его в доступные для растений соединения. Кроме того, микроорганизмы, обладая большим разнообразным и лабильным ферментативным аппаратом, играют исключительно важную роль в формировании фитосанитарного состояния почвы.

4.3.1 Микрофлора почвы

Почва заселена огромным количеством микроорганизмов. В различных почвенно-климатических условиях их численность несколько отличается (табл. 30; Федоров М.В., 1963). В зонах с низкими температурами количество микроорганизмов незначительно, существенно больше их в умеренных, субтропических и тропических зонах. В почвах, богатых органическим веществом, микроорганизмов больше, чем в бедных гумусом. Большая часть микроорганизмов сосредотачивается в верхнем слое почвы.

Таблица 30 – Количество микроорганизмов в различных типах почв

Почвы	Количество микроорганизмов, млн. шт.	
	на 1 г почвы	на 1 мг N почвы
Дерново-подзолистые	1000–2000	250
Черноземы	2500–3000	750
Сероземы	1800–3000	2400

В пахотном слое дерново-подзолистых почв масса микроорганизмов составляет 3,5 т/га, черноземов – 5,2 и сероземов – 5 т/га. Если принять во внимание, что роль микроорганизмов в почве определяется не столько их массой, сколько поверхностью их соприкосновения с почвенным раствором, выражающей обычно сотнями тысяч квадратных метров на каждый гектар, то масштаб их воздействия на почву исключительно велик.

Микрофлора почвы представлена бактериями, актиномицетами, грибами, водорослями, вирусами и бактериофагами (рис. 51; Минеев В.Г., Ремпе Е.Х., 1990).

⁴⁰ Биологическая активность почвы – интенсивность биологических процессов, протекающих в почве.

⁴¹ Ферментативная активность почвы – способность почвы трансформировать химические соединения под влиянием ферментов.

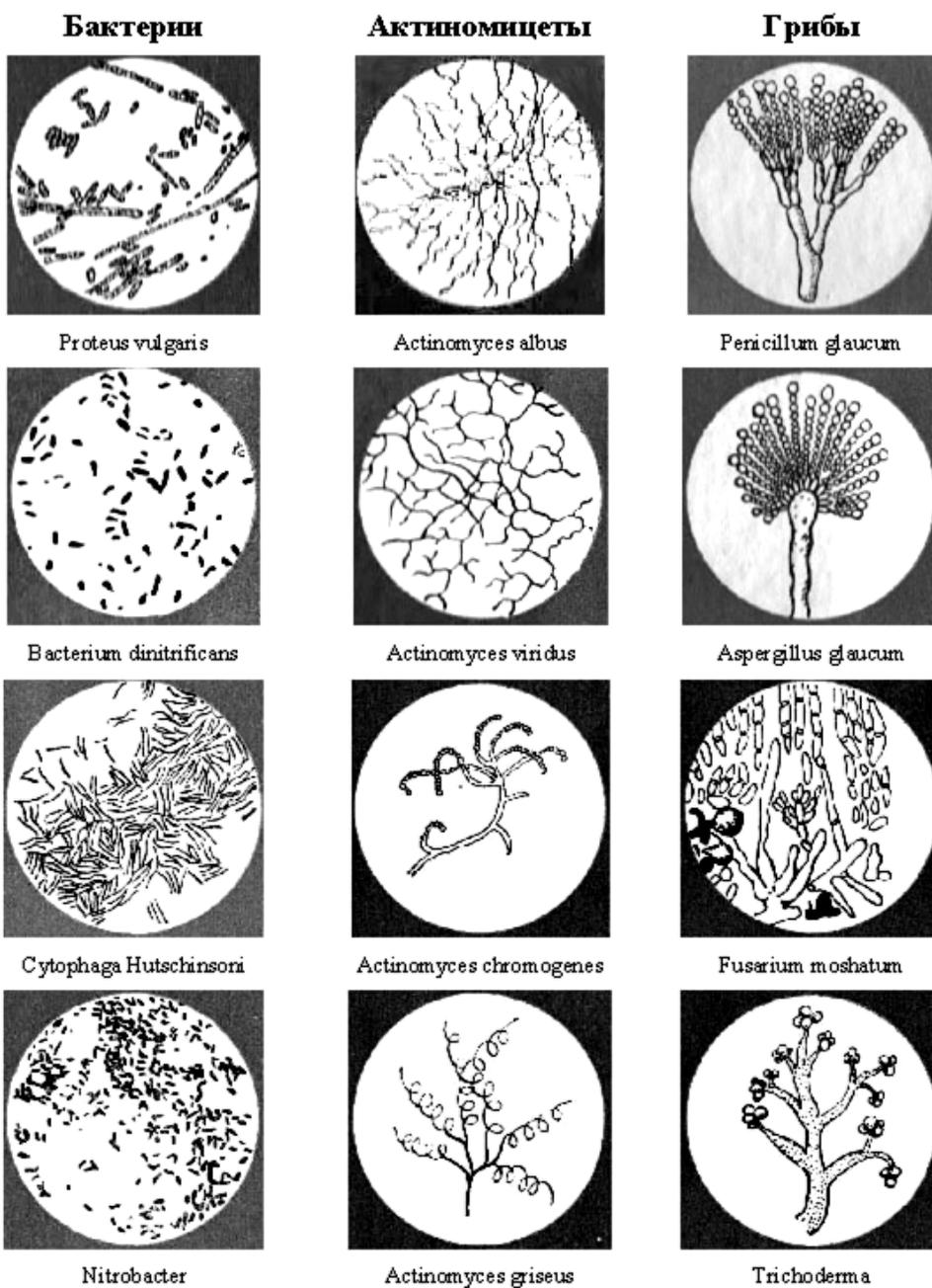


Рисунок 51 – Представители основных групп почвенной микрофлоры (увеличение в 1000 раз)

Бактерии – одноклеточные организмы с многочисленными и разнообразными морфологическими, анатомическими, физико-химическими и биохимическими свойствами. Эта группа является наиболее распространенной и составляет 70 % от всех почвенных микроорганизмов. В 1 г плодород-

ной почвы численность бактерий достигает нескольких десятков миллионов, а общая их биомасса превышает 0,5 т/га. Во всем мире не найдется почв, лишенных бактерий. Они присутствуют в почве даже на глубине около 5 м; но наибольшее их количество сосредоточено в верхнем 20 см слое. Бактерии чрезвычайно малы – от 1 до 10 мкм в длину и от 0,2 до 1 мкм в ширину. Масса бактерии среднего размера составляет $4 \cdot 10^{-9}$ мг.

Несмотря на свои маленькие размеры, бактерии играют важную роль в природе и обладают большой адаптивностью к внешним условиям и конкурентоспособностью. Эти организмы способны существовать как при очень низких температурах, так и при температуре, близкой к точке кипения воды. Они обладают способностью очень быстро размножаться – численность некоторых из них за 20 мин может удваиваться. При необходимости бактерии резко снижают активность, образуют споры и в таком состоянии могут переносить продолжительное обезвоживание, действие высокого давления и вакуума, низких и высоких температур. Среди них встречаются автотрофы и гетеротрофы. Они являются активными участниками процессов аммонификации, нитрификации, фиксации азота, превращения серы, железа и ряда других элементов, способствуют повышению биологической активности почв, а вместе с тем и плодородия.

Актиномицеты – микроорганизмы, занимающие промежуточное положение между бактериями и плесневыми грибами. Их называют еще лучистыми грибами или плесневидными бактериями. По численности в почве эти микроорганизмы занимают после бактерий второе место; составляя примерно 25–30 % почвенной микрофлоры. Они присутствуют в нейтральных или щелочных, хорошо аэрируемых, не богатых влагой, но содержащих достаточное количество органического вещества почвах. Актиномицеты обладают богатым ферментативным аппаратом, позволяющим минерализовать труднорастворимые органические вещества. Они активно участвуют в процессах образования и минерализации гумуса. Кроме того, актиномицеты являются продуцентами антибиотиков, тем самым способны оказывать губительное воздействие на различных возбудителей болезней, и, таким образом, играют важную роль в поддержании биологического равновесия в почве.

Грибы – обширная и разнообразная группа растительных гетеротрофных организмов, лишенных хлорофилла. По численности они составляют 1–3 % от общего количества микрофлоры почвы. В 1 г поверхностного слоя почвы насчитывается до 1 млн. грибов, а их биомасса достигает 1,5 т/га. Гетеротрофный тип питания обуславливает их активное участие в разложении растительных и животных остатков, благодаря чему они играют важную роль в образовании органических кислот и гумусовых веществ в почве. Широкое распространение грибов в почве и значительная активность объясняются большой устойчивостью их к факторам внешней среды. Многие грибы способны развиваться в условиях высокой кислотности почвы, при которой ингибируется активная жизнедеятельность большинства бактерий. Грибы, как правило, аэробы, поэтому развиваются обычно на поверхности субстрата. Они устойчивы к высыханию, но для развития предпочитают влажную среду. Грибы способны размножаться вегетативно и половым путем.

Водоросли – обширная группа микроскопических хлорофиллсодержащих растений. В отличие от других групп микроорганизмов, скопления водорослей легко заметить невооруженным глазом при их обильном развитии на почве. Особенно интенсивно развиваются водоросли на поверхности почв до посева и после уборки урожая сельскохозяйственных культур. При этом наблюдается позелене-

ние почвы, которое получило название «цветения». Чаще «цветение» почвы бывает весной и осенью при сочетании благоприятных условий влажности, температуры, освещенности и наличия элементов минерального питания. Народные приметы связывают «цветение» почвы с хорошим урожаем. В этот период на 1 см² поверхности почвы может развиваться до 40 млн. клеток, а их биомасса достигает 1,5 т/га. После отмирания эта биомасса включается в биологический круговорот, используется другими микроорганизмами и через них – высшими растениями.

Велика роль водорослей в почвообразовательном процессе. Они первыми заселяют вулканические пеплы и лаву, начиная, таким образом, процесс их превращения в почву. Пионерская роль водорослей, как первопоселенцев, проявляется и при их разрастании на чисто минеральных субстратах антропогенного происхождения – строительных выбросах, промышленных отвалах. Водоросли обнаруживаются во всех почвах, включая почвы тундр и пустынь. Их численность варьирует в одной и той же почве в зависимости от влажности, солевого режима и условий освещения от 5 тыс. до 1,5 млн. клеток в 1 г почвы, а биомасса достигает сотен килограммов на гектар. Годовая продукция водорослей в разных почвах колеблется в пределах 50–1500 кг/га. Водоросли повышают плодородие почвы, обогащая ее органическим веществом. Выделяемая ими слизь способствует оструктуриванию почвы. Водоросли обогащают почвенный раствор кислородом, выделяемым в процессе фотосинтеза, и тем самым создают благоприятные условия для развития аэробных микроорганизмов, играющих, в свою очередь, важную роль в процессе корневого питания растений. Наибольшее практическое значение имеют сине-зеленые водоросли, обладающие способностью связывать атмосферный азот и обогащать им почву.

Вирусы – группа ультрамикроскопических, облигатных внутриклеточных паразитов, способных размножаться только в клетках живых организмов. Они являются возбудителями заболеваний человека, животных, растений, насекомых, простейших и микроорганизмов. Вирусы обладают следующими характерными особенностями, отличающими их от других микроорганизмов: 1) не задерживаются бактериологическими фильтрами; 2) не имеют клеточного строения; 3) не способны к росту и бинарному делению; 4) не имеют собственных метаболических систем; 5) содержат нуклеиновые кислоты только одного типа ДНК или РНК; 6) для их воспроизводства нужна только нуклеиновая кислота; 7) используют рибосомы клетки-хозяина для образования собственных белков; 8) не размножаются на искусственных питательных средах и могут существовать только в организме восприимчивого хозяина. Вирусы не размножаются в почве, но могут долго сохраняться в ней. Размеры вирусов колеблются в пределах от 15–20 до 300–400 мкм.

Бактериофаги – вирусы бактерий и актиномицетов. Своей внешней формой они напоминают запятую или ракетку для пинг-понга. Масса бактериофага примерно в 1000 раз меньше массы бактерии. Фаги специфичны, они поражают только определенные виды клеток или группы близкородственных организмов.

Микрофлора почв рисовых полей. Затопление рисовых полей слоем воды вызывает изменение водного, воздушного и теплового режимов почвы. Процессы, происходящие в почве после затопления, условно можно разделить на две последовательные фазы. В первую, начинающуюся сразу после образования слоя воды, в порядке очередности происходит уменьшение количества O₂ и восстановление NO₃, Mn⁴⁺ и Fe³⁺. Эта фаза длится от двух до трех суток и зависит от количества окисного железа в почве. Во вторую фазу происходит образование сульфидов, развиваются водородное и метановое брожение. В ре-

зультате происходят количественные и качественные изменения микрофлоры, выражающиеся в смене аэробных и анаэробных групп. В первую фазу в почве преобладают аэробные и факультативно анаэробные микроорганизмы. Сразу после затопления рисового поля в поверхностном 5 см слое почвы происходит увеличение численности не только анаэробных, но и аэробных микроорганизмов. В дальнейшем количество аэробов постепенно снижается. Но они полностью не исчезают из почвы в течение всего вегетационного периода риса.

Качественный состав бактерий, населяющих почву под рисом, разнообразен, но преобладают главным образом факультативные анаэробы – *Bac. megatherium*, *Bac. mycoides*, *Bac. subtilis*, *Bac. mesentericus*, *Bac. idosus*, *Bac. cereus*. Спорообразующие бактерии развиваются во второй период вегетации, а в первый – преимущественно неспорообразующие. Количество аммонифицирующих микроорганизмов в затопленной почве всегда относительно высокое, однако, больше их в первый период после затопления, когда в почве еще имеется достаточное количество органических веществ. В дальнейшем численность этих микроорганизмов снижается до определенного уровня, после которого она практически не изменяется. Из аммонифицирующих микроорганизмов на затопляемых почвах рисовых полей преобладают представители рода *Bacillus* – *Bac. megatherium*, *Bac. mycoides*, *Bac. zotaus*, *Bac. glutinosus*.

Нитрифицирующие бактерии, являясь аэробными микроорганизмами, в большом количестве встречаются в почве в первые несколько дней после затопления, когда в среде еще имеется достаточное количество кислорода. В последующий период численность их резко падает, однако нитрификаторы, как и другие микроорганизмы-аэробы, всегда присутствуют в затопленной почве под рисом, что объясняется большой аэрирующей способностью корней этой культуры.

Денитрифицирующие микроорганизмы являются постоянными спутниками рисовых полей. Сразу после затопления численность этой группы возрастает, особенно, если предварительно в почву вносились минеральные удобрения.

Грибы встречаются в почве во все фазы вегетации риса. Во второй половине вегетационного периода, когда редукционные процессы достигают своего максимума, наблюдается заметное снижение их численности. Из этой группы микроорганизмов на почвах рисовых полей присутствуют представители родов: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucos*, *Alternaria*, *Fusarium*, *Phisopus*. В почвах Кубани, занятых посевами риса, кроме перечисленных, преобладают грибы родов *Cephalosporium* и *Cladosporium*. Из актиномицетов в почвах рисовых полей постоянно присутствуют *Act. albus sterilis*, *Act. sterilis ruber*, *Act. viridis*, *Act. globisporus griseus*, *Act. parvus*, *Act. intermedius*.

Группа целлюлозоразрушающих микроорганизмов на рисовых полях представлена как аэробными, так и анаэробными формами.

Развитие сульфатредуцирующих бактерий в затопляемых почвах находится в прямой зависимости от интенсивности протекающих в ней восстановительных процессов. Поскольку наиболее восстановленные условия в почве обычно создаются во вторую половину вегетационного периода, то и численность сульфатредуцирующих бактерий возрастает к этому же времени.

В затопленной почве имеет место и окисление соединений серы. В процессе окисления серы участвуют два вида микроорганизмов: анаэробный – *Thiobac. denitrificans* и аэробный – *Thiobac. thioparus*. Соединения марганца окисляются и восстанавливаются в затопляемой почве при участии актиномицетов.

Удобрения и микрофлора почвы. Внесение в почву органических и минеральных удобрений не только улучшает питание растений, но и изменя-

ет условия существования почвенных микроорганизмов, которые для жизнедеятельности также нуждаются в минеральных элементах. Сложный характер ответных реакций экосистемы на применение удобрений представлен на рисунке 52 (Шеуджен А.Х., 2000).

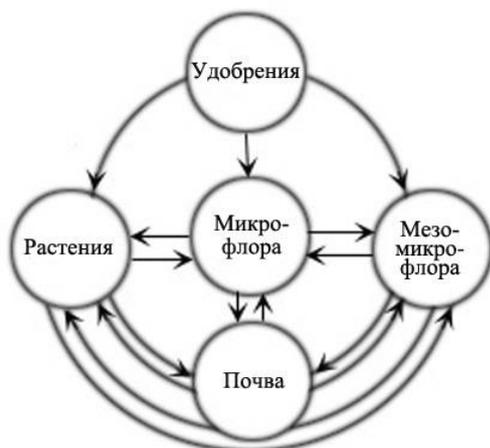


Рисунок 52 – Пути воздействия удобрений на почвенную микрофлору

Совершенно очевидно, что удобрения могут оказывать на микроорганизмы не только прямое, но и опосредованное воздействие – через растения и животных. При благоприятных климатических условиях численность микроорганизмов после удобрения почвы значительно возрастает (табл. 31; Федоров М.В., 1963).

Таблица 31 – Влияние навоза на количество микроорганизмов в почве, тыс. клеток/г почвы

Удобрения	Общее количество микроорганизмов	Бактерии	Актиномицеты	Грибы
Без удобрений	1180	470	700	10
Навоз, 30 т/га	2550	830	1700	20
Навоз + известь	1983	760	1200	23
Навоз + NPK	1101	366	700	35

Удобрение почвы навозом способствует повышению общего содержания в ней микроорганизмов примерно в два раза. При этом увеличивается не только число бактерий, но также актиномицетов и грибов. Положительное влияние на микрофлору почвы оказывают и минеральные удобрения. Однако их действие зависит от вида, дозы, срока и способа внесения. При внесении аммонийных форм азотных удобрений, преимущественно возрастает численность бактерий. Удобрение почвы карбамидом создает лучшие условия для развития как бактерий, так и актиномицетов. Нитратные формы удобрений в большей степени стимулируют развитие грибов и бактерий, использующих минеральный азот.

Существенное влияние на почвенную микрофлору оказывают фосфорные удобрения, хотя и в меньшей степени, чем азотные. Эти удобрения повышают как общую, так и численность отдельных групп микроорганизмов. В наибольшей степени фосфорные удобрения увеличивают численность аммонифицирующих бактерий и актиномицетов, минерализующих органическое вещество почвы.

4.3.2 Биологическая активность почвы

Биологическая активность почвы – это совокупность происходящих в почве биохимических реакций, которые приводят к возобновлению запаса использованных или разложившихся составных веществ, благодаря чему она обладает своеобразным гомеостазом. Биологическая активность почвы зависит от численности и видового состава обитающих в ней живых микроорганизмов, типа почвы, времени года, климата и культуры земледелия. Поэтому, говоря о биологической активности почвы, нужно учитывать всю совокупность условий и факторов, в которых данная почва сформировалась.

Показателями биологической активности служат: выделение углекислоты, то есть дыхание почвы; способность почвы к аммонификации и накоплению нитратов; скорость разложения клетчатки; активность ферментов азотного и фосфорного обмена, а также ферментов, катализирующих окислительные процессы; абсолютное количество микроорганизмов, особенно азотобактера, эпифитных бактерий и неспорных почвенных бактерий. Показатели биологической активности почвы необходимы для ее характеристики как биологической системы и оценки степени изменения под влиянием антропогенного воздействия, в особенности от повреждения токсикантами и техногенными перегрузками.

Ни один из показателей биологической активности в отдельности не отражает сложности биологических и биохимических изменений, происходящих в почве. Для сравнительной оценки биологической активности почвы по совокупности предложена шкала показателей (табл. 32; Кирюшин В.И., 1996).

Таблица 32 – Шкала сравнительной оценки биологической активности почвы

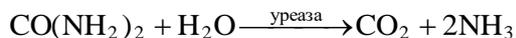
Показатель	Активность				
	очень слабая	слабая	средняя	высокая	очень высокая
Выделение CO ₂ , CO ₂ /10 г сут	<5	5–10	10–15	15–25	>25
Каталаза, O ₂ , см ³ /г/мин	<1	1–3	3–10	10–30	>30
Дегидрогеназа по восстановлению ТТХ*, мкл H ₂ г/сут	<3	3–7	7–15	15–22	>22
Фосфатаза, мг P ₂ O ₅ /10 г/ч	<5	0,5–1,5	1,5–5,0	5–15	>15
Протеаза, мг альбум/10 г/ч	<0,5	0,5–1	1–2	2–3	>3
Инвертаза, мг глюкозы/г/сут	<5	5–15	15–20	50–150	>150

Примечание. ТТХ – 2,3,5-трифенилтетразолий хлористый.

Наибольшее влияние на биологическую активность почвы оказывают органические удобрения и особенно навоз. С навозом в почву поступает большое количество питательных веществ для почвенной микрофлоры и масса микроорганизмов, для которых, однако, в почве нет условий для развития. Например, *Escherichia coli*, численность которой в 1 г навоза достигает 10000 клеток, в почве через короткое время обнаруживается в количестве до 100 клеток на 1 г. Только часть бактерий навоза сохраняется в почве и включается в ее метаболизм. Это микроорганизмы, разлагающие целлюлозу и пектин, а также аммонификаторы. Такое же положительное влияние на биологическую активность почвы оказывают зеленые удобрения и компосты, поскольку с ними микроорганизмы получают усвояемые соединения углерода и азота.

Действие минеральных удобрений на биологическую активность почвы зависит от вида, формы, срока, способа и нормы их применения. Здесь уместно

напомнить, что микроорганизмы не только используют внесенные в почву удобрения, как источник того или иного элемента питания, но и активно участвуют в их переводе в формы, доступные для растений. Например, мочевины в почве подвергается гидролизу до аммиака под влиянием уреазы – фермента, выделяемого микрофлорой. Сама по себе мочевина практически не поглощается растениями, но ионы аммония – превосходный источник азота для них. Ферментативный гидролиз мочевины осуществляется по следующей схеме:



Аммиак взаимодействует в почве с минеральными кислотами, образуя соли, диссоциирующие в водной среде на ионы.

Некоторые удобрения губительно действуют на почвенные микроорганизмы. Примером может служить цианамид кальция, который после внесения в почву стерилизует ее. Однако уже через короткое время это соединение под действием ряда бактерий и грибов разлагается и превращается в водорастворимый нетоксичный карбонат аммония, используемый микроорганизмами и растениями как источник азота. Повышают биологическую активность почвы калийные, кальциевые, магниевые, серные и железные удобрения. Таково же действие и микроэлементов. В общем можно сказать, что применяемые в сельском хозяйстве минеральные и органические удобрения повышают биологическую активность почвы, т. е. способствуют увеличению численности и группового состава микроорганизмов, усилению дыхания почвы и ее ферментативной активности. Однако применение высоких норм минеральных удобрений вызывает нарушение естественного круговорота основных органогенных элементов в природе, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Депрессивное влияние высоких норм минеральных удобрений на развитие активной микрофлоры связано с повышением концентрации почвенного раствора и наличием в нем больших количеств подвижных форм азота, особенно N-NO_3 , изменением pH почвы, а также накоплением нитратов, обладающих ингибирующими свойствами по отношению к растениям и микроорганизмам. В почвах с повышенным количеством нитратного азота наблюдается упрощение видового состава грибов рода *Penicillium*, увеличивается содержание стерильного мицелия, а у отдельных видов отмечается изменение некоторых морфологических признаков.

4.4 Твердая фаза почвы

Основные запасы элементов почвы находятся в твердой ее части. Водная фаза содержит лишь небольшую часть даже от обменных форм ионов, особенно в случае почв с развитым почвенным поглощающим комплексом.

В.В. Снакин, 1989

Твердая фаза почвы – это ее основа, матрица, формирующаяся из материнской породы, наследующая ее состав и свойства. Твердая фаза – органо-минеральная система, образующая твердый каркас почвы, наиболее устойчивая по объему, составу и во времени. Она состоит на 90–99 % из минеральной части и 1–10 % органической. В минеральной части почвы содержится все зольные элементы. Азот, углерод, кислород, фосфор и сера находятся в минеральной и органической частях почвы.

Твердая фаза почвы характеризуется *гранулометрическим* (относительное содержание в почве фракций элементарных почвенных частиц различного диаметра, независимо от их минералогического и химического состава), *минералогическим* (количественное соотношение различных минералов в почве, определяемое составом почвообразующих пород и протекающими в почве процессами выветривания) и *химическим* (содержание в почве различных соединений минерального и органического происхождения и отдельных химических элементов) составом, *сложением* (характер взаимного расположения в пространстве элементарных почвенных частиц и почвенных агрегатов и присущие этому расположению величина, раздробленность и конфигурация порового пространства почвы), *структурой* (форма и размер структурных отдельных в виде макроагрегатов [педов] размером более 0,25 мм, на которые распадается почва) и *порозностью* (суммарный объем всех промежутков между частицами [агрегатами] почвы, выраженный в процентах от общего ее объема).

4.4.1 Минеральная часть почвы

Почва – это своеобразный минералогический музей. Чтобы увидеть разнообразие минералов в почве, необходимо прежде всего отделить крупные минералы от мелких, снять с поверхности крупных первичных минералов пленки, которые состоят из очень мелких глинистых минералов, гумусовых веществ и полуторных оксидов. Почвенные минералы разных размеров, соприкасаясь друг с другом в определенном порядке, образуют материальную основу почвы – ее минеральную матрицу или своеобразный каркас.

Б.Ф. Апарин, 2012

4.4.1.1 Выветривание горных пород и образование почвенных минералов

Горные породы – это естественные минеральные агрегаты определенного состава и строения, залегающие в земной коре в виде самостоятельных тел. Горные породы подразделяются на *магматические*, *осадочные* и *метаморфические*.

Магматические горные породы – это естественные ассоциации минералов, минералов и вулканического стекла или одного вулканического стекла, образовавшиеся в результате кристаллизации или застывания магматических расплавов. *Минерал* – природное химическое соединение или самородный элемент, образующийся в земной коре или на ее поверхности в результате химических реакций и имеющий более или менее постоянный химический состав, внутреннюю структуру и внешние признаки. Общее число минералов, содержащихся в почвах, достигает 4 тысяч, однако наиболее часто встречающимися из них являются всего лишь 40-50.

Магматические породы делятся на два основных класса: *плутонических* (т. е. полнокристаллических, образовавшихся в результате длительной кристаллизации магматического расплава в земной коре) и *вулканических* (т. е. порфириновых и афировых, с микрокристаллической, криптокристаллической или стекловатой основной массой, образовавшихся при остывании и кристаллизации магмы, вышедшей на земную поверхность по вулканическим каналам, в субаэральных или подводных условиях) горных пород. Основой систематики

магматических горных пород служат количественные химические параметры в совокупности с минеральным составом. По содержанию кремнезема магматические породы подразделяются на четыре группы: ультраосновные ($\text{SiO}_2 = 30\text{--}45\%$), основные ($\text{SiO}_2 = 45\text{--}53\%$), средние ($\text{SiO}_2 = 53\text{--}64\%$) и кислые породы ($\text{SiO}_2 = 64\text{--}78\%$). В зависимости от содержания щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) выделяют три ряда горных пород: нормальной щелочности, с повышенным содержанием щелочей (умеренно-щелочные, субщелочные) и щелочные.

Осадочные горные породы представляют собой скопления минеральных или органических или же тех и других продуктов, возникшие на поверхности литосферы и существующие в термодинамических условиях, характерных для поверхностной части земной коры. Выделяют три класса осадочных пород: силикатные, несиликатные (оксидные, фосфатные, карбонатные, соляные) и органические. На практике руководствуются и другими классификациями осадочных горных пород. Одна из них принадлежит М.С. Швецову, который выделял *обломочные, глинистые, химические и биохимические, кремнистые и фосфатные, карбонатные породы, соли и каустобиолиты*. Большой популярностью у исследователей пользуется и классификация осадочных горных пород В.Т. Флорова:

I. Окисные.

1. Аквациты (водные, ледяные породы).
2. Силициты (кремниевые породы).
3. Манганолиты (марганцевые породы).
4. Ферролиты (железистые породы).
5. Аллиты (алюминиевые породы, бокситы).

II. Солевые.

6. Эвапориты (собственно соли).
7. Карбонатолиты (карбонатные породы).
8. Фосфориты (фосфатные породы).

III. Органические.

9. Каустобиолиты (органические породы).

IV. Силикатные.

10. Глины (глинистые породы).
11. Кластолиты (обломочные кварц-силикатные породы).

Метаморфические горные породы – горные породы, образованные в толще земной коры в результате метаморфизма, т. е. трансформации осадочных и магматических горных пород вследствие изменения физико-химических условий. Благодаря движениям земной коры, осадочные и магматические горные породы подвергаются воздействию высокой температуры, большого давления, различных газовых и водных растворов; при этом они начинают изменяться.

По условиям образования, устанавливаемым по геологическому положению, структурно-текстурным признакам и в меньшей мере по особенностям минеральных парагенезисов, выделяют пять классов метаморфических пород: 1) регионально-метаморфические, 2) контактово-метаморфические, 3) гранитизированные или ультраметаморфические, 4) метасоматические или метасоматиты (горные породы, возникшие в результате процесса замещения первоначально слагающих их минералов другими минералами с сохранением объема и твердого состояния породы в целом), 5) тектоно-метаморфические (динамометаморфические, тектониты). Отдельно рассматриваются ударно-метаморфические породы – импактиты, импактные брекчии.

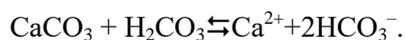
Горные породы, после их выхода на поверхность Земли, начинают разрушаться под воздействием различных факторов окружающей среды. Они

изменяются химически, приобретают новые свойства, превращаются в рыхлые продукты. Процесс разрушения массивных горных пород и превращение их в рыхлые продукты называют *выветриванием*. Выветривание всегда в той или иной мере предшествует почвообразовательному процессу.

В связи с разнообразием факторов выветривания горных пород различают три его формы: *физическое*, *химическое* и *биологическое*. Но такое деление условно. В природе все эти формы выветривания переплетаются в единый и многогранный процесс размельчения и преобразования горных пород и минералов.

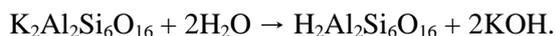
Физическое выветривание – механическое разрушение горных пород и минералов под воздействием физических агентов без изменения их химического состава. Этот процесс сопряжен с континентальностью климата, прежде всего контрастностью суточных температур. Основными факторами физического выветривания являются температура, механические силы воды, ветра, движения ледников. Они способствуют превращению горных пород в более мелкие обломки, щебень, песок и пыль, размельчают их механически, не изменяя петрографического и химического состава. В таких случаях по обломкам породы легко определить, из какого материала образовался данный рыхляк. Под влиянием физических факторов выветривания массивная кристаллическая горная порода становится рыхлой, проницаемой для воды и воздуха, но еще не обладает достаточной влагоемкостью. Вместе с тем, по мере дробления горных пород увеличивается поверхность соприкосновения обломков с элементами атмосферы и биосферы, что способствует более энергичному воздействию на них химических и биологических факторов выветривания.

Химическое выветривание – это процессы химического разложения минеральных компонентов породы и образования за их счет новых минералов, устойчивых в физико-химических условиях земной поверхности. Факторами химического выветривания являются атмосферная вода, диоксид углерода и кислород. Вода является энергичным катализатором различных химических реакций и растворителем горных пород и минералов. К хорошо растворяющимся породам относятся отложения солей, известняки, гипсы. Например, растворение известняков:



Реагентоспособность воды возрастает с повышением температуры и насыщением ее углекислым газом. Последний придает воде кислую реакцию, что увеличивает ее разрушающее действие на минералы. Под влиянием воды с растворенным в ней углекислым газом и кислородом в горной породе происходит ряд существенных изменений, в результате которых образуется рыхлая тонкая масса, отличающаяся от исходной породы. С действием воды связаны не только процессы растворения, но и *гидролиз*, *восстановление*, *гидратация* и другие, более сложные процессы.

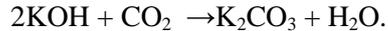
Гидролиз – реакция взаимодействия минералов горных пород с водой, при которой происходит разложение этих минералов и воды с образованием новых соединений. Эту реакцию можно схематически рассмотреть на примере ортоклаза:



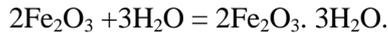
Образовавшееся основание (KOH) обуславливает щелочную реакцию раствора, при которой происходит дальнейшее разрушение кристаллической решетки ортоклаза с отщеплением части кремнезема и образованием каолинита:



КОН при наличии CO_2 переходит в форму карбонатов:

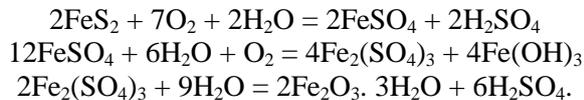


Другим процессом, связанным с водой и играющим важную роль в химическом выветривании горных пород, является *гидратация*. Это химический процесс присоединения воды к частицам минералов с образованием соединений с иными свойствами, нежели исходные. Так, при гидратации гематита (Fe_2O_3) образуется лимонит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):



Гидратация наблюдается также в силикатах и алюмосиликатах, что приводит к их разрыхлению и в дальнейшем обеспечивает более тесное взаимодействие с водой, воздухом и другими факторами выветривания. Впоследствии из вторичных алюмосиликатов в результате химических реакций образуются каолинит, галлуазит, монтмориллонит, нонтронит, серицит. Эти минералы имеют форму мелких кристаллов и обладают рядом основных свойств, присущих коллоидам – обменной поглотительной способностью, большой поверхностной энергией. Благодаря коллоидальным свойствам эти вторичные минералы имеют большое агрономическое значение.

В зоне выветривания также широко распространена реакция *окисления*. Этому процессу подвергаются минералы, содержащие закисное железо или другие способные к окислению элементы. В качестве примера окислительных реакций при выветривании рассмотрим взаимодействие сульфидов с кислородом в водной среде. Следует отметить, что процесс окисления металлов может происходить только при наличии воды:



При окислении пирита, наряду с сульфатами и гидратами оксидов железа, образуется серная кислота, участвующая в создании новых минералов. Присоединение к входящим в состав кристаллической решетки ионам закисного железа кислорода и воды оказывает расклинивающее действие на решетку и способствует ее дальнейшему разрушению.

Таким образом, химическое выветривание заключается в разрушении кристаллической решетки минералов и образовании соединений с иным составом и свойствами, главными причинами которого является гидратация, гидролиз и окисление.

Биологическое выветривание – это механическое разрушение и химическое изменение горных пород и минералов под действием организмов и продуктов их жизнедеятельности. Биологические факторы выветривания действуют на горные породы одновременно с физическими и химическими. При биологическом выветривании организмы извлекают из пород минеральные вещества, необходимые для построения их тела, и аккумулируют их в поверхностных слоях. Тем самым создаются предпосылки для формирования почвы. С поселением организмов на горной породе возрастает интенсивность ее выветривания. Живые организмы в процессе дыхания выделяют углекис-

лоту и, создавая локальное повышение ее концентрации, усиливают ее действие. Одни организмы способны выделять различные органические кислоты, воздействующие на минералы. Другие – в процессе своей жизнедеятельности образуют минеральные кислоты, например: нитрификаторы – азотную кислоту, тионовые бактерии – серную. Эти кислоты растворяют многие минеральные соединения и усиливают процесс выветривания. Группа силикатных бактерий, выделяющих диоксид углерода и органические кислоты, разрушает полевые шпаты и фосфориты. При этом высвобождаются в доступной растениям и почвенной микрофлоре форме калий и фосфор. Отдельные виды железобактерий окисляют и разрушают соединения железа.

В числе биологических факторов выветривания заметную роль играют водоросли. Так, диатомовые водоросли, извлекая из горных пород кремниевую кислоту, способствуют их разрушению. Мхи и лишайники также являются энергичным фактором выветривания. Они воздействуют на горные породы как химически, благодаря выделению в процессе жизнедеятельности диоксида углерода и органических кислот, так и механически, разрыхляя их проникающими по плоскостям спайности зерен первичных минералов ризоидами и гифами. Высшие растения и животные также обеспечивают биологическое выветривание благодаря разрыхлению пород и воздействию на них продуктов их жизнедеятельности. Бактерии, водоросли, лишайники, грибы не только способствуют выветриванию горных пород биологическим путем, но и образуют на их поверхности первые следы органического вещества. Под воздействием биологических факторов в процессе выветривания в рыхлой породе в очень небольших количествах происходит концентрация элементов питания растений.

Характер разрушения при выветривании зависит от условий среды, в которой оно протекает, и минералогического состава пород. Разные породы и минералы характеризуются неодинаковой устойчивостью. Наиболее устойчивы к выветриванию метаморфические породы, например, кварциты, а в наибольшей степени ему подвержены осадочные. Из минералов самым устойчивым к выветриванию является кварц, что определяет его высокое содержание в коре выветривания. Далее по этому показателю следуют полевые шпаты, а затем минералы, в состав которых входят закисные формы железа.

В результате процессов выветривания происходит разрушение массивных горных пород и формирование коры выветривания с образованием обломков различной величины и формы. Те минералы в ее составе, которые претерпели только механическое разрушение, не изменяя своего химического состава и строения, называются *первичными минералами*. Это – кварц, слюды, полевые шпаты. Если вследствие воздействия внешних факторов на горную породу и минералы изменился их химический состав и строение, сформировались *вторичные минералы*, т. е. образовавшиеся в результате трансформации первичных минералов или неосинтеза в ходе выветривания и почвообразования.

Еще раз подчеркнем, что интенсивность и направленность процессов выветривания зависят не только от характера и состава горных пород, но и от среды, в которой они протекают. Большое значение имеют концентрация и состав солевых растворов, реакция среды и окислительно-восстановительные условия. Заметную роль в этом играют также климатические условия: интенсивность выветривания определяется главным образом температурой воздуха и количеством осадков.

В проявлении процессов выветривания наблюдается определенная стадийность. Б.Б. Полюнов выделяет четыре *стадии выветривания*:

1. Обломочная. Преобладает механическое разрушение горных пород.

2. Обызвесткованная сиаллитная. Из горных пород выносятся хлор и сера, расщепляются силикаты и алюмосиликаты, причем имеет место вынос натрия, калия, кальция и магния, в результате чего формируется щелочная реакция среды. Кальций вступает в реакцию с углекислым газом, поэтому элювий обогащается известью. Этим и обусловлено название данной стадии выветривания. Для нее характерно образование гидрослюд и других промежуточных вторичных минералов (мусковита, серицита, монтмориллонита);

3. Кислая сиаллитная. Характеризуется почти полным выносом из горных пород всех оснований и кислой реакцией среды. На этой стадии образуются промежуточные глинные минералы группы каолинита и галлуазит. Кальцит выносится водой за пределы зоны выветривания. В случае отсутствия промывного водного режима в почвах обычно присутствуют минералы монтмориллонитовой и гидрослюдистых групп, содержащие много кремнезема;

4. Конечная аллитная (латеритная) форма. Встречается только в условиях жаркого тропического климата. Все силикаты и алюмосиликаты разрушаются. Из них образуются простейшие, наиболее устойчивые в поверхностных условиях соединения – водные оксиды алюминия, железа и кремния, являющиеся соответственно составными частями бокситов, бурого железняка, опала. В тундре процессы выветривания завершаются обломочной стадией, в умеренном климате – кислой сиаллитной, в субтропиках – латеритной формой.

Таким образом, в процессе выветривания горные породы подвергаются глубоким физическим и химическим изменениям, и порода приобретает ряд новых свойств, благоприятных для жизни растений.

4.4.1.2 Минералогический состав почв и пород

Минералогический состав, как было уже отмечено, – это относительное содержание в почве или породе различных минералов. Почва наследует его от почвообразующей породы. Почвообразование меняет минералогический состав незначительно. Процессы выветривания изверженных горных пород, рассмотренные выше, являются первым этапом в процессе почвообразования. В результате их развития формируются рыхлые горные породы, представляющие собой смесь продуктов физического и химического выветривания, т.е. смесь первичных и вторичных минералов.

Первичные минералы представлены преимущественно частицами $> 0,001$ мм, вторичные - $< 0,001$ мм. Первичные минералы составляют скелет почвы; содержатся в них главным образом в виде частиц песка (от 0,05 до 1 мм) и пыли (от 0,001 до 0,05 мм) и в незначительном количестве в виде илистых ($< 0,001$ мм) и коллоидных ($< 0,25$ мкм) частиц. В большинстве почв первичные минералы преобладают по массе над вторичными, за исключением ферраллитных почв, в которых часто их меньше, чем вторичных. Количество первичных минералов, составляющих изверженные породы, исчисляется сотнями, однако, количество минералов, слагающих основную массу пород, невелико. Наиболее распространенными в почве первичными минералами являются кварц, оливин, полевые шпаты, амфиболы, пироксены и слюды.

Полевые шпаты (алюмосиликаты) – большая группа широко распространенных и относительно устойчивых к выветриванию минералов. Они составляют около 60 % массы земной коры, а в почвах их около 10–15 %. Полевые шпаты делятся на две подгруппы: калиевые и натриево-кальциевые. К первым относится один из наиболее распространенных представителей поле-

вых шпатов – ортоклаз (KAlSi_3O_8). В подгруппу натриево-кальциевых полевых шпатов входят альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Минералы этой подгруппы встречаются в почве реже.

Кварц (SiO_2) один из самых распространенных минералов-оксидов. Он составляет значительную часть минеральной массы почвы; в песчаных почвах его доля может достигать 90% и более от всех почвенных минералов. Кварц – типичный остаточный минерал древних кор выветривания кварцсодержащих пород и элювиальных горизонтов почв. Столь большая доля кварца связана с высоким содержанием его в земной коре, где он занимает второе место после полевых шпатов, а также с тем, что этот минерал отличается высокой устойчивостью к выветриванию. Поэтому он накапливается в осадочных породах и почвах, а его частицы имеют крупные размеры. В крупных фракциях почвенной массы доля кварца максимальна. Кварц относится к каркасным силикатам.

Слюды – минералы, имеющие листоватую структуру, к типичным представителям которых относятся *мусковит* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$, *биотит* $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и *флогопит* $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Характерная их особенность – высокое (до 10–12%) содержание калия. Биотит также может содержать до 30% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, флогопит – 20–30 % MgO . Слюды как неперменный компонент входят в граниты и их пегматиты. В метаморфических горных породах (гнейсы и сланцы) мусковит и биотит – основные минералы. Они легко подвергаются выветриванию, особенно биотит, но благодаря высокому содержанию в массивнокристаллических породах их содержание в почвах составляет около 10 %.

Амфиболы и пироксены отличаются невысокой устойчивостью к выветриванию, поэтому их содержание в почвах невелико. По этой же причине они часто встречаются в молодых почвах и отсутствуют в древних. Амфиболы относятся к ленточным силикатам. Наиболее распространенным их представителем в почвах является роговая обманка. Пироксены, представленные в почвах авгитом, относятся к цепочечным силикатам.

Фосфаты и сульфиды. Среди первичных минералов, представляющих фосфорнокислые соли, наиболее широко распространен *апатит* $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$. Он содержится повсеместно во всех почвах в количестве 0,3–0,5 %. Из обширной группы сульфидов в почвах обычно присутствует лишь сульфид железа – *пирит* FeS_2 или его полиморфная разновидность *марказит*, различающиеся формой кристаллов. Оба минерала легко подвергаются выветриванию, их содержание в почве составляет 0,2–0,5 %.

Оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ принадлежит к группе островных силикатов. Он широко распространен в основных и ультраосновных изверженных породах. Кремнекислородные тетраэдры в оливине представляют изолированные группы, соединенные двухвалентными катионами. Такая структура неустойчива к процессам выветривания, поэтому содержание оливина в почвах не превышает 1 %.

У. Кларк определил минералогический состав магматических пород: полевые шпаты – 59,5 %, амфиболы (роговые обманки) и пироксены – 16,8 %, кварц – 12,0 %, слюды – 3,8 %, прочие минералы – 7,9 %. Эти минералы, как отмечалось ранее, характеризуются различной устойчивостью к выветриванию. По прочности их можно расположить в следующей последовательности: кварц > полевые шпаты > роговые обманки и пироксены > слюды. В связи с этим относительное содержание первичных минералов в почвах и почвообразующих породах иное, чем в магматических. Преобладающим минералом в них является кварц, его доля составляет 40–60 %. Второе место занимают полевые шпаты (≥ 20 %), характеризующиеся большой механиче-

ской прочностью, но менее устойчивые к химическому выветриванию. Также легко поддаются выветриванию амфиболы, пироксены и слюды, поэтому их содержание в почвах и рыхлых породах невелико.

Устойчивость первичных минералов к выветриванию определяется их химическим составом и кристаллической структурой. Рассматриваемые минералы обладают структурами ионного типа, образованными противоположно заряженными ионами. Пространственное расположение ионов в кристаллах минералов называется *кристаллической решеткой*. Она характеризуется геометрически правильным строением. Поэтому кристаллы минералов имеют форму правильных многогранников. Для каждого минерала она индивидуальна.

Взаимное расположение анионов и катионов в кристаллической решетке определяется их объемом или величиной радиуса. Число ионов противоположного заряда, окружающих данный ион, называется *координационным числом*. Последнее определяет взаиморасположение ионов или форму структурной единицы строения кристалла. Выделяют три основные структурные единицы: тетраэдр, октаэдр и куб.

Тетраэдр представляет собой трехмерную фигуру с четырьмя треугольными сторонами. Схематично его можно представить в виде пирамиды с треугольным основанием. В центре такой пирамиды располагается катион кремния Si^{4+} , реже алюминия Al^{3+} , а по вершинам – ионы кислорода. Тетраэдр представляет собой компактную структуру, расстояние между ионами кислорода равно 0,28 нм. Координационное число катионов, расположенных внутри тетраэдра, равно 4.

Октаэдр можно рассматривать как две четырехсторонние пирамиды, соприкасающиеся основаниями. Он имеет восемь сторон и шесть вершин. По вершинам располагаются ионы кислорода. Пространство внутри октаэдра больше, чем в тетраэдре, связи в нем длиннее и менее прочные. Он содержит катионы средних размеров, такие как алюминий Al^{3+} , магний Mg^{2+} , железо Fe^{2+} . Координационное число катионов октаэдра равно 6.

Куб – самая простая из возможных форм расположения ионов кислорода. Он обеспечивает пространство для таких катионов как Na^+ , Ca^{2+} , K^+ . Координационное число такой структурной единицы равно 8.

Главным элементом структуры широко распространенных в почве кислородных соединений кремния является кремнекислородный тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Он обладает четырьмя свободными валентными связями, которые могут быть компенсированы присоединением катионов или соединением с другими кремнекислородными тетраэдрами. Соединяясь между собой через кислородные ионы, тетраэдры образуют различные типы структур: каркасные, островные, цепные, ленточные, листоватые (слоистые). Каркасная структура распространена в полевых шпатах, кварце, цепная – в пироксенах, листоватая – в слюдах, глинных минералах, ленточная – в амфиболах, островная – в оливине.

В островные структуры входят кремнекислородные радикалы, включающие 1, 2, 3 и более, но конечное, число тетраэдров (рис. 53; Ремезов Н.П., 1957). В цепных, ленточных, листовых, каркасных структурах кремнекислородные тетраэдры образуют бесконечные радикалы, сочленяясь в цепочки, ленты, листы, каркасы (рис. 54; Ремезов Н.П., 1957). Формула таких радикалов показывает число атомов в элементарном звене, которое бесконечное число раз повторяется в структуре.

От количества первичных минералов в почве зависят ее агрофизические свойства; они являются резервным источником элементов питания для растений, из них и на их базе образуются вторичные минералы.

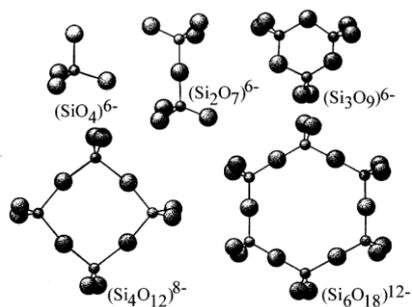


Рисунок 53 – Островные кремнекислородные радикалы

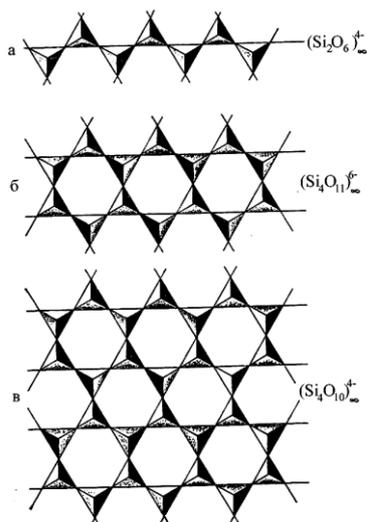


Рисунок 54 – Кремнекислородные радикалы:
а – цепные; б – ленточные; в – листоватые

Вторичные минералы в почвах представлены тремя основными группами: минералы простых солей, минералы гидроксидов и оксидов и глинные минералы.

Минералы простых солей образуются при выветривании первичных минералов, а также в результате почвообразовательного процесса. Они могут накапливаться в почвах в достаточно больших количествах в условиях сухого климата. К таким минералам относятся: кальцит $CaCO_3$, магнезит, доломит, сода, гипс, мирабилит, галит, сильвин, фосфаты и нитраты.

Кальцит ($CaCO_3$) образуется биогенным и гидротермальным путем, а также в процессе выветривания. Входит в состав многих осадочных и метаморфических горных пород. Имеет следующий химический состав: CaO – 56 %, CO_2 – 44 %, примеси Mg , Fe , Mn – до 8 %; и бурно вскипает при действии 10 %-ного раствора HCl .

Магнезит ($MgCO_3$) входит в состав метаморфических горных пород и имеет следующий химический состав: MgO – 47,6 %, CO_2 – 52,4 %. Он сходен с кальцитом, но вскипает при действии горячего раствора HCl .

Доломит [Ca , Mg , $(CO_3)_2$] имеет гипергенное и гидротермальное происхождение и следующий химический состав: CaO – 30,4 %, MgO – 21,7 %, CO_2 – 47,9 %, Ca и Mg часто замещаются Fe и Mn . В зоне выветривания доломит разрушается медленно, вскипает в порошке при действии раствора HCl .

Сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) образуется в некоторых соляных озерах, выпадая из насыщенных растворов во время испарения при нормальном давлении и температуре 2–32°C. Имеет следующий химический состав: Na_2O – 21,6 %, CO_2 – 15,4 %, H_2O – 63 %. Она легко растворяется в воде и в растворе HCl . В районах с сухим климатом сода, выпадающая из почвенных и грунтовых вод, образует на поверхности многочисленные снежно-белые выцветы, налеты и корки, которые оказывают крайне вредное действие на развитие растений.

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – типичный минерал осадочных горных пород, встречающийся в виде самостоятельных залежей, а также в глинах, мергелях и песках. Основная масса гипса образовалась в результате выпадения солей из водных растворов морей и озер. Он имеет следующий химический состав: CaO – 32,5 %, SO_3 – 46,6 %, H_2O – 20,9 %. Гипс образует призматические, игольчатые и пластинчатые кристаллы. Для него характерны двойники, часто встречаются формы волокнистого строения.

Мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), или глауберова соль, осаждается на дне и по берегам мелких морских заливов при сильном испарении воды и при температуре ниже 33°C. Имеет следующий химический состав: Na_2O – 19,3 %, SO_3 – 24,8 %, H_2O – 55,9 %. Мирабилит дает мелкозернистые игольчатые кристаллы, рассыпающиеся в сплошные массы землистого облика. На вкус он горько-кислый. В сухом воздухе мирабилит постепенно теряет воду и превращается в тенардит.

Галит (NaCl), или поваренная соль, залегает обычно пластами среди осадочных пород и имеет следующий химический состав: Na – 39,4 %, Cl – 60,6 %, иногда содержит включения глинистых частиц, органического вещества и гипса. Легко растворяется в воде, имеет соленый вкус.

Сильвин (KCl) осаждается, подобно галиту, в морских (лагунных) и озерных водоемах и обычно залегает в верхних частях соляных залежей, поэтому нередко его скопления размываются подземными водами. Он имеет следующий химический состав: K – 52,5 %, Cl – 47,5 %, часто содержит жидкость и газы. Легко растворяется в воде и имеет горько-соленый вкус. Сильвин – главная калийная агрономическая руда (камень плодородия).

Натриевая селитра (NaNO_3) образуется в условиях сухого жаркого климата в результате биогенного разложения азотсодержащих органических веществ (гуано, отбросов птиц и животных) и имеет следующий химический состав: Na_2O – 36,5 %, N_2O_5 – 63,5 %. Кристаллы натриевой селитры имеют вид ромбоэдров. Подобно кальциту, она обладает двойным лучепреломлением. Залегает этот минерал в сплошных зернистых массах, а также в виде корок и выцветов.

Калиевая селитра (KNO_3) образуется при разложении животных останков и имеет такие же физические свойства, как и натриевая селитра. Она негигроскопична, кристаллизуется в ромбической сингонии. Встречается этот минерал преимущественно в окрестностях курганов, древних городов и крепостей и в местах прошлых стоянок скота.

Фосфориты – это аморфный минеральный агрегат, представляющий собой смесь апатита с кальцитом, гипсом и другими минералами; образуется при химическом осаждении в морях или биогенным путем в результате разложения остатков фосфорсодержащих организмов. Состав его – непостоянный, содержание P_2O_5 в них меньше, чем в апатите, и колеблется от 15 до 30 %. Фосфориты встречаются в плотных или землистых массах, в форме желваков, шаровидной или иной формы конкреций среди глин, известняков и песчаников. Они также как и апатиты, являются важнейшей агрономической рудой.

Вивианит $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ – это водный фосфат закиси железа, образующийся в болотных почвах и залегающий в торфяниках в виде землистой разновидности вместе с лимонитом, сидеритом и болотной известью. Он имеет следующий химический состав: FeO – 43 %, P_2O_5 – 28,3 %, H_2O – 27,8 %, иногда присутствует Fe_2O_3 . В свежем состоянии вивианит бесцветен, однако на воздухе быстро окисляется, становясь вначале синим, зеленым, а затем бурым. Это крайне нестойкий минерал. Источник фосфора – органические остатки, приносимые в болота грунтовыми и поверхностными водами.

Минералы гидроксидов и оксидов представлены гидроксидами кремния, алюминия, железа, марганца. Они образовались при выветривании первичных минералов в аморфной форме в виде гидратированных высокомолекулярных гелей, затем прошли этап дегидратации и кристаллизации с образованием оксидов и гидроксидов кристаллической структуры. Кристаллизации способствуют экстремальные температуры (как повышенные, так и пониженные), высушивание, окислительные условия почвы. К этой группе минералов относятся халцедон и кварц, образовавшиеся в результате преобразования гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; пиролюзит MnO_2 и псиломелан $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – производные гидроксида марганца. В результате кристаллизации гидроксидов железа и алюминия образуются такие вторичные минералы, как бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидраргилит (гиббсит) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, гематит Fe_2O_3 , гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидрогетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С ростом степени окристаллизованности снижается растворимость названных соединений. На нее также влияет реакция среды: при $\text{pH} < 5$ в ионную форму переходит алюминий, а при $\text{pH} < 3$ – трехвалентное железо.

От содержания и природы аморфных соединений зависят многие свойства почвы. Так, полуторные оксиды, наряду с гумусовыми соединениями, играют важную роль в структурообразовании, а аморфные полутораоксиды обладают высокой поглощающей способностью в отношении фосфатов и делают их малодоступными растениям.

Первичные продукты выветривания могут вступать в химические реакции друг с другом. В этом случае особенно важны соединения кремнезема, с одной стороны, и полуторных оксидов, с другой, в которые также включаются некоторые основания, чаще калий и магний, реже кальций и натрий. При этом образуется ряд новых вторичных алюмо- и ферросиликатов или, так называемых, *глинных минералов* (рис. 55; Molloy L., 1988). Названы они так в связи с тем, что преимущественно определяют минералогический состав глин. Важнейшая роль глинных минералов состоит в том, что в силу присущей им поглотительной способности они определяют емкость поглощения почв и наряду с гумусом являются основным источником поступления минеральных элементов в растения.

Число глинных минералов довольно велико, но широко распространены лишь некоторые. К наиболее часто встречающимся относятся минералы группы монтмориллонита (монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, сапонит), каолиновой группы (каолинит, галлуазит, диккит), гидрослюды (гидромусковит, гидробиотит), вермикулит, хлориты, смешаннослоистые минералы.

Минералы группы каолинита (каолинит, галлуазит, диккит, накрит) имеют отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ соответственно формуле $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Неподвижная двуслойная кристаллическая решетка состоит из одного слоя кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмогидроксильных октаэдров (рис. 56; Чухров Ф.В., 1955).

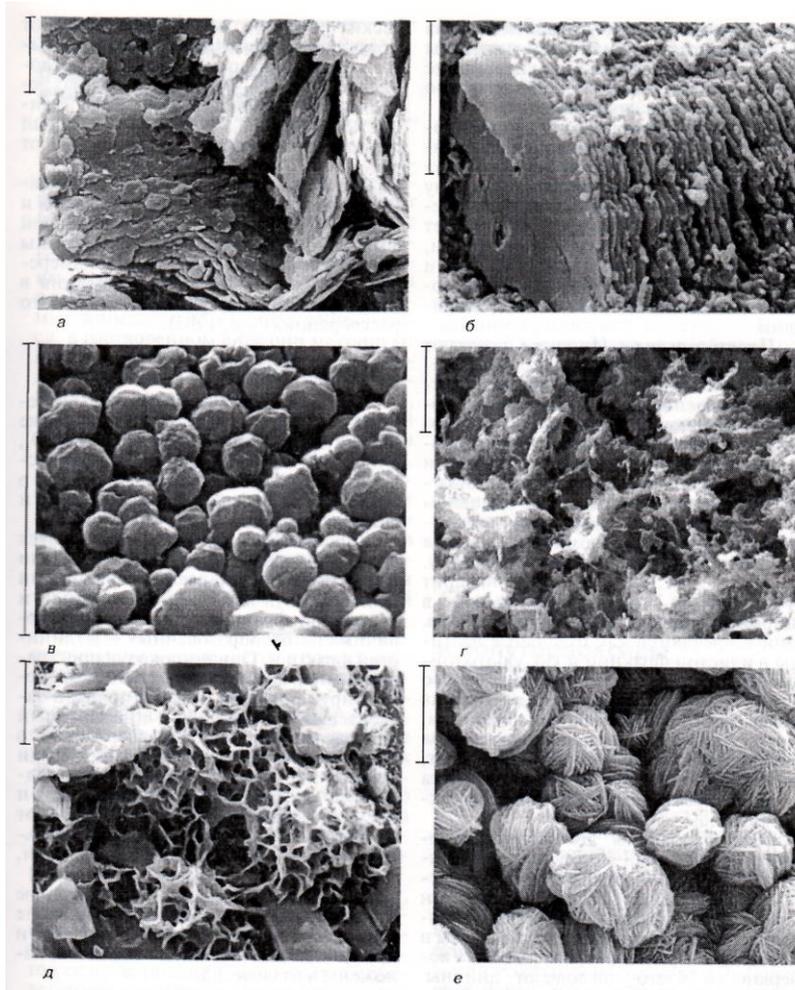


Рисунок 55 – Глинные минералы и полутораоксиды (фотографии СЭМ):
 а – чешуйки слюды; б – пластины каолинита, примыкающие друг к другу как страницы книги;
 в – сферы галлуазита, представляющего собой 1:1 глинный минерал, похожий на каолинит;
 г – аллофан, ворсистый, как волокна хлопковой ваты; д – зерна кварца, связанные вместе с
 решетками оксида железа (возможно ферригидрата) в ожелезненной части подзола; е – иголки
 гетита, свернутые подобно клубкам шерсти. Длина масштабного отрезка 5 мкм

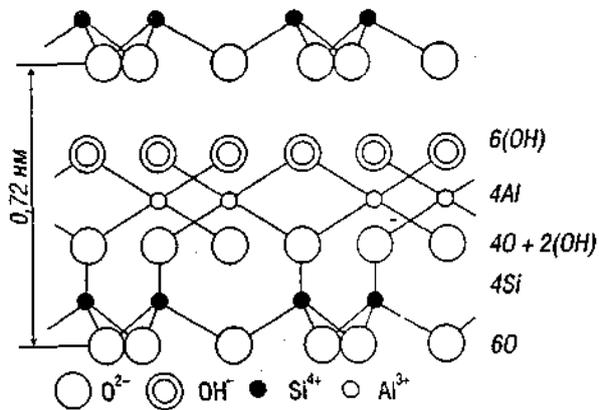


Рисунок 56 – Схема строения кристаллической решетки каолинита

Между пакетами кристаллической решетки образуется довольно прочная водородная связь, что исключает увеличение межпакетных промежутков. Это делает невозможным проникновение в межпакетные пространства молекул и ионов; иными словами, каолинит не способен к межслоевой сорбции вещества и поэтому, в частности, не набухает и имеет хорошую водопроницаемость и низкую липкость. Емкость поглощения низкая – 25–30 мг-экв./100 г. Наиболее распространенные каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и галлузит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$ образуются при выветривании по схеме: полевой шпат → серицит → гидрослюда → монтмориллонит → каолинит → галлузит. Последний отличается от каолинита повышенной емкостью поглощения до 40–60 мг-экв./100 г и наличием межслоевой воды. Содержание каолинита в почвах незначительно, за исключением почв субтропиков и тропиков. Минералы группы каолинита формируются в процессах выветривания и почвообразования, в особенности в условиях экваториального климата, однако значительная часть минералов этой группы образуется в процессе гидротермальных и других негипергенных процессов.

Минералы группы монтмориллонита (монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, сапонит) имеют отношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 4$ соответственно формуле $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Имеют подвижную трехслойную кристаллическую решетку, состоящую из двух слоев кремнекислородных тетраэдров и одного алумогидроксильного октаэдра, заключенного между ними (рис. 57; Чухров Ф.В., 1955).

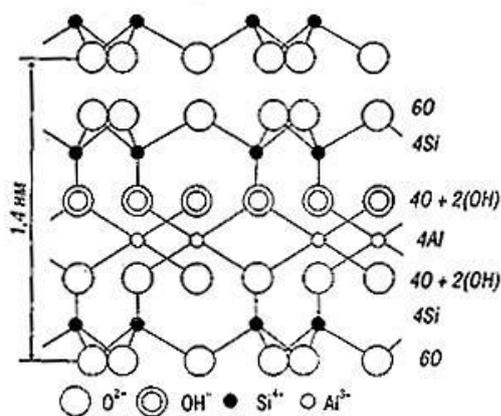


Рисунок 57 – Схема строения кристаллической решетки монтмориллонита

Связь между слоями слабая, расстояние между пакетами 14,2Å. При увлажнении кристаллическая решетка сильно расширяется, минералы при этом набухают, с водой в межпакетное пространство свободно проникают обменные основания. При дегидратации они переходят в необменную форму (фиксированные аммоний, калий и др.).

Монтмориллонит – $Al_3(OH)_4[Si_4O_8(OH)_2] \cdot H_2O$ обладает высокой устойчивостью: 40–50 % коллоидных частиц и до 80 % частиц меньше 0,001 мм, что обуславливает емкость поглощения до 80–120 мг-экв./100 г при высоком содержании кальция и магния. Минералы этой группы имеют неблагоприятные водно-физические свойства, они слабо водопроницаемы, обладают значительной липкостью. Эти свойства существенно улучшаются на богатых гумусом почвах, когда образуются водопропрочные агрегаты, формирующие агрономически ценную структуру.

Минералы группы гидрослюд или, как их часто называют, минералы группы иллита представляют собой трехслойные алюмосиликаты с нерасширяющейся решеткой. Емкость поглощения гидрослюд составляет 45–50 мг-экв./100 г. Гидрослюды содержат значительное количество калия (до 6–8 % K_2O) частично доступного растениям. Минералы этой группы широко распространены в осадочных породах и в различных количествах присутствуют почти во всех почвах, особенно часто в подзолистых и сероземах. К гидрослюдам близок минерал вермикулит, характеризующийся расширяющейся кристаллической решеткой и большей емкостью поглощения – до 100 мг-экв./100 г.

Группа вермикулита. Минералы этой группы также относятся к трехслойным силикатам с кристаллической решеткой типа 2:1. По своим свойствам они занимают промежуточное положение между минералами группы гидрослюд и монтмориллонитов. Это связано с тем, что величина заряда, обусловленного изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} , у вермикулитов меньше, чем у иллитов, но больше, чем у монтмориллонита.

Группа смешаннослойных минералов является одной из наиболее распространенных в почвах умеренного и холодного гумидного, а также арктического поясов, где глинные минералы на 30–80 % представлены этой группой. Смешаннослойные минералы состоят из слоев различных индивидуальных минералов, в связи с чем обозначаются составными названиями, например: гидрослюда-монтмориллонит, хлорит-вермикулит. В зависимости от характера переслаивания и доли участия индивидуальных минералов смешаннослойные образования могут иметь довольно различные характеристики с точки зрения химических, физических свойств, емкости поглощения.

Группа хлорита. Минералы этой группы имеют кристаллическую решетку типа 2:1:1. В ней трехслойные пакеты типа 2:1 чередуются с добавочным октаэдрическим слоем (рис. 58; Dixon I.B., Weed S.B., 1989).

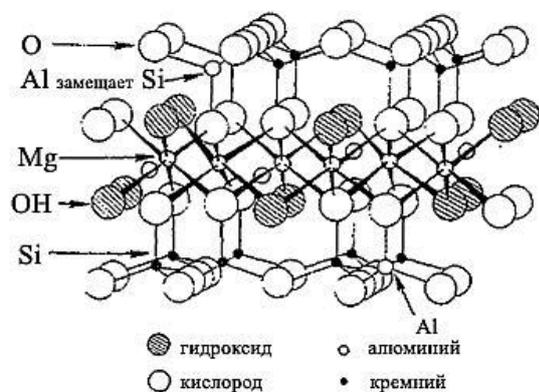


Рисунок 58 – Строение кристаллической решетки хлорита

Хлориты отличаются высоким разнообразием химического состава. Их частицы имеют относительно большие размеры и представляют не только илистую фракцию, но и фракции более крупных частиц. Большие размеры частиц хлоритов определяют их небольшую удельную поверхность, что в сочетании с неспособностью к межпакетному поглощению веществ обуславливает малую емкость катионного обмена, низкую водоудерживающую способность, практически полное отсутствие набухаемости. Минералы группы хлорита имеют не гипергенное, а в основном метаморфическое происхождение.

Особо выделяют *группу почвенных хлоритов*. В отличие от собственно хлоритов добавочный октаэдрический слой в них не сплошной, а представлен отдельными фрагментами. Такая структура кристаллической решетки является как бы переходной от 2:1:1 к 2:1. Минералы этой группы образованы в основном в результате процессов почвообразования. Существует тесная связь между содержанием в почве хлоритов и ее гидролитической кислотностью.

Вторичные минералы оказывают разностороннее влияние на физические, водно-физические, физико-химические свойства почв и во многом определяют их плодородие. Они являются источником многих элементов минерального питания растений. Присутствие в почве большого количества гидрослюды – признак ее богатства калием. В состав вторичных минералов входят такие биофильные элементы, как кальций, магний, железо. Источниками серы являются гипс, мирабилит. Оксиды и гидроксиды железа и алюминия, многие глинные минералы активно поглощают фосфат-ионы, что отражается на их поведении в почвах. Соли (сульфаты, хлориды, карбонаты) влияют на реакцию среды и состав почвенного раствора. Их избыток приводит к засолению и осолонцеванию почв, что отрицательно сказывается на плодородии.

Глинные минералы – наиболее активная и реакционноспособная часть твердой фазы большинства почв. На поверхности глинных минералов происходят разнообразные процессы и реакции: сорбции, десорбции, обмена катионов, гидратации и дегидратации, взаимодействие с органическими веществами специфической и неспецифической природы, пестицидами.

Содержание и состав глинных минералов непосредственно определяют многие важнейшие свойства почв: емкость поглощения, буферность, водно-физические свойства (набухаемость, липкость, пластичность, фильтрацию), обеспеченность растений макро- и микроэлементами, способность к необменному поглощению калия и аммония. Глинные минералы сильно влияют на численность и физиологическую активность микроорганизмов.

Почвы, в минералогическом составе которых преобладают минералы группы каолинита, характеризуются облегченным гранулометрическим составом, слабо набухают, имеют невысокую емкость обмена и бедны основаниями. Почвы, богатые минералами группы монтмориллонита, отличаются высокой поглощательной способностью, но при низком содержании гумуса имеют неблагоприятные агрофизические свойства. Для них характерна высокая дисперсность и слабая водопроницаемость. При увлажнении такие почвы приобретают высокую липкость, сильно набухают и содержат большое количество влаги, недоступной для растений, а при высыхании они чрезмерно уплотняются и растрескиваются. В почвах с высоким содержанием гумуса и преобладанием гуминовых кислот минералы группы монтмориллонита образуют с последними водопрочные агрегаты и придают почвам благоприятные агрофизические свойства (Мамонтов В.Г., 2006).

Все вторичные алюмо- и ферросиликаты имеют различное строение кристаллических решеток, но вместе с тем они отличаются рядом общих свойств:

1. Глинные минералы характеризуются высокой дисперсностью, они представлены в виде мелких кристаллов, размер которых не превышает нескольких микрометров.

2. Кристаллы глинных минералов имеют пластинчатую форму, реже – игольчатую.

3. Глинные минералы обладают поглощательной способностью, которая заключается в способности катионов оснований, расположенных на поверхностях кристаллов, обмениваться на катионы, находящиеся в соприкасающемся с кристаллами растворе.

4. Присутствие в составе минералов химически связанной воды, которая выделяется лишь при нагревании.

5. Непостоянство химического состава. В кристаллической решетке глинных минералов, особенно в монтмориллоните и нонтроните, одни элементы могут замещаться другими. Например, кремний может быть замещен алюминием, алюминий – железом и магнием.

Алюмосиликаты, в меньшей мере ферросиликаты и вторичные силикаты магния, являются важнейшей составной частью различных глин и сообщают им ряд характерных свойств: пластичность, вязкость, способность к набуханию. Этим и обусловлено то, что указанные минералы носят также название глинных.

4.4.1.3 Гранулометрический состав почв

Твердая фаза почвы (скелет, основа почвы), как было ранее отмечено, состоит из агрегатов (педов), частиц размером $> 0,25$ мм, которые в свою очередь – из микроагрегатов, т. е. частиц размером $< 0,25$ мм. Основой микроагрегатов служат *элементарные почвенные частицы* – обломки горных пород и минералов, а также аморфные соединения, все элементы которых находятся в химической взаимосвязи и не поддаются разрушению общепринятыми методами пептизации.

Схема, отражающая иерархическое строение почвы представлено на рисунке 59 (Шеин Е.В., 2005).

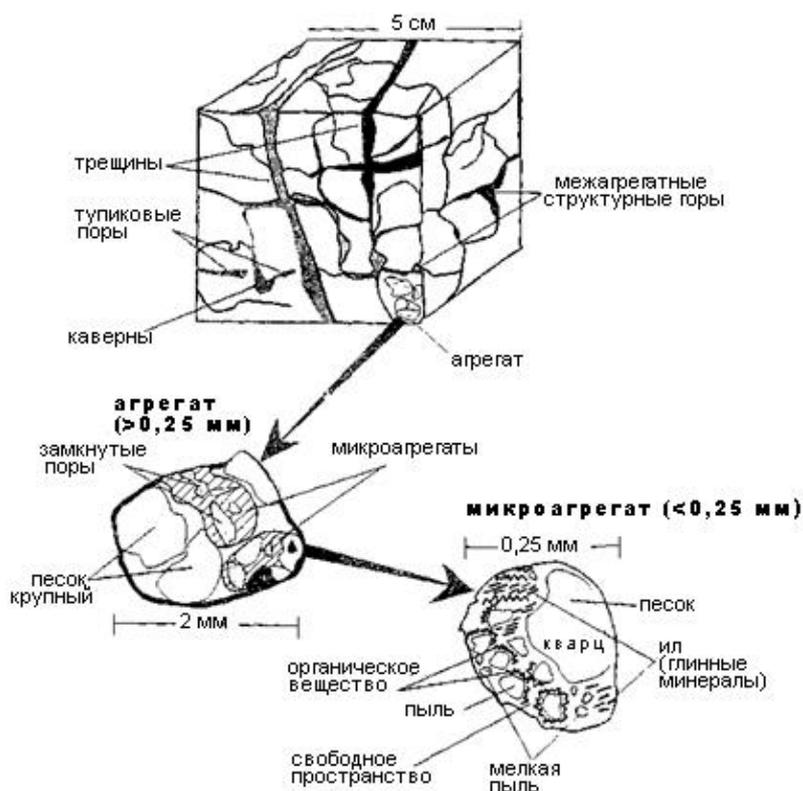


Рисунок 59 – Схема агрегатного строения почвы

Гранулометрический состав почвы, или ее текстура, как отмечает Е.В. Шеин, – это уровень «базовой структуры». Базовой – потому что именно на этом уровне изучения почвы формируются основные, базовые, свойства почвы. От того, в какой степени в почве представлены крупные или мелкие частицы, будут зависеть все ее фундаментальные свойства, поведение в отношении поглощения, проведения веществ и энергии, их трансформация, т. е. все основные процессы, которые определяют облик, свойства, внутреннюю жизнь почвы и ее функции в биосфере. Такая важная характеристика почвы, как дисперсность, проявляется в двух качествах - в виде свойств малого размера частиц и в высокой удельной поверхности. Во многом эти свойства взаимосвязаны. Однако они обладают и определенной независимостью, характеризуя дисперсность почвы, как по наличию частиц разного размера, так и по состоянию и свойствам поверхности этих частиц. Наличие в составе твердой фазы почвы частиц различного диаметра оценивается по ее гранулометрическому составу. Под гранулометрическим (механическим, почвенной текстурой) составом почв, как уже было отмечено, понимают относительное содержание в них элементарных почвенных частиц различного диаметра, независимо от их минералогического и химического состава. Гранулометрический состав выражается, прежде всего, в виде массовых процентов фракций гранулометрических частиц различного размера.

Различают три типа гранулометрических частиц: минеральные, органо-минеральные, органические. В почвах преобладают минеральные частицы, на долю которых приходится 80–90 % и более. Понятно, что размер каждой частицы определить невозможно. Поэтому их условно объединяют в группы частиц определенного размера или фракции механических элементов. Группировка частиц по размерам называется *классификацией гранулометрических элементов*.

В настоящее время не выработано универсальной мировой классификации. В связи с этим в различных регионах Земного шара используют свою группировку. В частности, в западноевропейских странах применяют для характеристики гранулометрического состава шкалу А. Аттерберга. Он и его последователи выделили следующие фракции: < 0,002 мм – глина, 0,002–0,05 – пыль, 0,05–0,2 – тонкий песок, 0,2–2 – грубый песок, >2 мм – гравий. Эти фракции и составляют основу большинства современных зарубежных классификаций. На рисунке 60 схематично представлено расположение и границы выделенных А. Аттербергом фракций на оси диаметров частиц от <0,001 мм до крупнее 1 мм.

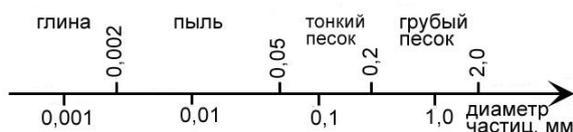


Рисунок 60 – Фракции гранулометрических частиц по А. Аттербергу

В Российской Федерации и странах ближнего зарубежья используется классификация Н.А. Качинского, являющаяся усовершенствованной классификацией В.Р. Вильямса и А.Н. Сабанина (табл. 33). Он выделяет не только большее число фракций, чем А. Аттерберг, но и их границы большей частью различны. В соответствии с этой классификацией гранулометрических частиц выделяют следующие фракции: <0,001 мм – ил, 0,001–0,005 – пыль мел-

кая, 0,005–0,01 – пыль средняя, 0,01–0,05 – пыль крупная, 0,05–0,25 – песок мелкий, 0,25–0,5 – песок средний, 0,5–1,0 – песок крупный, 1–3 мм гравий. Эти фракции представлены на «стреле» диаметров частиц на рисунке 61.

Таблица 33 – Классификация гранулометрических фракций по размеру в разных странах, мкм

Фракция	Россия	США (ДСХ)	ISSS	США	Англия и Уэльс	Германия	Россия (ИГ)
Коллоиды	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,25
Ил	<1	<2	<2	<5	<2	<2	<1
Пыль:	1-50	2-50	2-20	5-50	2-60	2-60	1-50
мелкая	1-5	-	-	-	2-6	-	1-5
средняя	5-10	-	-	-	6-20	-	5-10
крупная	10-50	-	-	-	20-60	-	10-50
Песок:	50-1000	50-2000	20-2000	50-2000	60-2000	60-2000	50-2000
тонкий	-	50-100	-	-	-	-	50-100
мелкий	50-250	100-250	20-200	50-250	60-200	60-200	100-250
средний	250-500	250-500	-	-	200-500	200-5000	250-500
крупный	500	500-1000	200-2000	250-2000	500-2000	500-2000	500-1000
грубый	1000	1000-2000	-	-	-	-	1000-2000
Гравий	>1000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000

Примечание: Россия – классификация Н.А. Качинского, модифицированная Почвенным институтом им В.В. Докучаева; ДСХ – Департамент сельского хозяйства США. ISSS – классификация международного общества охраны почв; Англия – британский стандарт; Германия – немецкий стандарт. Россия (ИГ) - классификация, принятая в инженерной геологии в России.

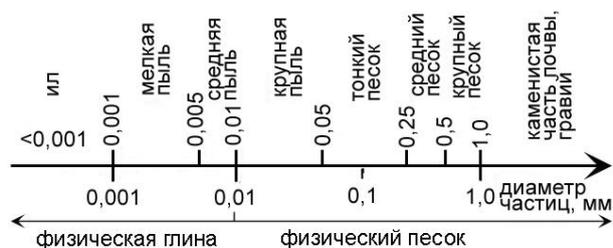


Рисунок 61 – Фракция гранулометрических частиц по Н.А. Качинскому

Некоторые фракции имеют и свое название. Так, фракция крупной пыли носит название «лёссовидной фракции», т. к. именно она преобладает в лёссах. Впрочем, справедливо и обратное: если в суглинке заметно преобладает лёссовидная фракция, то суглинок называют лёссовидным. Границей такого преобладания служит величина 40 %: если в суглинке содержание крупной пыли >40 %, то это лёссовидный суглинок.

Выделение фракций гранулометрических элементов позволяет классифицировать, сравнивать и оценивать почвы на основе преобладания тех или иных фракций, в частности выделять «тяжелые» и «легкие» по гранулометрическому составу почвы. Названия «тяжелые» и «легкие» – традиционные, народные, т. к. образовались по народным наблюдениям: если почву легко копать, обрабатывать – она «легкая», если тяжело – «тяжелая». С точки зрения гранулометрии тяжелая – это почва, содержащая большое количество тонких глинистых частиц, а легкая – в основном содержит песчаные компоненты. Сумму частиц с диаметром больше 1 мм принято считать *почвенным скелетом*. Частицы <1 мм называют *мелкоземом*. В его пределах все частицы >0,01 мм объединяют в группу *физического песка*, а все частицы <0,01 мм – в группу *физической глины*.

Гравий состоит из обломков первичных минералов. Его содержание в почве обуславливает неблагоприятные водно-физические свойства – провальная водопроницаемость, низкая влагоемкость, отсутствие водоподъемной способности.

Песок состоит из более мелких обломков первичных минералов, в основном кварца и полевого шпата. Эта фракция имеет высокую водопроницаемость, незначительную капиллярность и влагоемкость; не набухает, не пластична; характеризуется очень низкой поглотительной способностью. Если влагоемкость достигает 10 %, то такие пески пригодны для выращивания сельскохозяйственных культур, для лесных культур она должна быть не менее 3–5 %.

Пыль крупная по минералогическому составу и свойствам почти не отличается от *мелкого песка*, но уже в *средней пыли*, наряду с первичными, встречаются и вторичные минералы, доленое участие которых еще более увеличивается во фракции *мелкой пыли*. С повышением дисперсности повышаются влагоемкость, высота капиллярного поднятия воды, пластичность, но уменьшается водопроницаемость. Отличается низкой величиной удельной поверхности – 1–2 м²/г. Поглотительная способность фракции пыли выражена слабо, т. к. содержание органических веществ и вторичных минералов невелико.

Ил – частицы диаметром <0,001 мм; состоит преимущественно из высокодисперсных вторичных минералов с незначительным количеством первичных в виде кварца и полевого шпата. Различают ил: *грубый* (0,001–0,005 мм) и *тонкий* (0,005–0,01 мм). Илистая фракция имеет большое значение в создании плодородия почвы. Благодаря высокой удельной поверхности – 200–250 м²/г, она играет определенную роль в физико-химических процессах, протекающих в почве. Ил отличается высокой поглотительной способностью и является своеобразным кладезем элементов питания растений. Наибольшую роль в структурообразовании и формировании почвенного поглощающего комплекса принадлежит коллоидной части этой фракции.

Таким образом, свойства почвы определяются соотношением гранулометрических фракций. Многочисленные количественные сочетания гранулометрических фракций обусловили большое разнообразие почв по гранулометрическому составу.

Существует несколько классификационных схем для определения гранулометрического состава почв в зависимости от соотношения фракций гранулометрических элементов. В Российской Федерации и странах ближнего зарубежья принята разработанная Н.М. Сибирцевым и впоследствии уточненная Н.А. Качинским очень удобная для пользования двучленная классификация почв по гранулометрическому составу основанная на соотношении физической глины и физического песка (табл. 34).

Таблица 34 – Классификация почв по гранулометрическому составу

Название почвы по гранулометрическому составу	Содержание физической глины (<0,01 мм), %			Содержание физического песка (>0,01 мм), %		
	почва					
	подзолистого типа почвообразования	степного типа почвообразования; красноземы и желтоземы	солонцы и солонцеватые	подзолистого типа почвообразования	степного типа почвообразования; красноземы и желтоземы	солонцы и солонцеватые
Песок рыхлый	0–5	0–5	0–5	100–95	100–95	100–95
Песок связный	5–10	5–10	5–10	95–90	95–90	95–90
Супесь	10–20	10–20	10–20	90–80	90–80	90–80
Суглинок легкий	20–30	20–30	15–20	80–70	80–70	85–80
Суглинок средний	30–40	30–45	20–30	70–60	70–55	80–70
Суглинок тяжелый	40–50	45–60	30–40	60–50	55–40	70–60
Глина легкая	50–65	60–75	40–50	50–35	40–25	60–50
Глина средняя	65–80	75–85	50–65	35–20	25–15	50–35
Глина тяжелая	> 80	> 85	> 65	< 20	< 15	< 35

Н.А. Качинский отмечал, что «глина или другая по механическому составу почва – это не субстрат, содержащий во всех случаях x % физической глины и y % песка, а почва, обладающая определенной вязкостью, сопротивляемостью при пахоте и прочими свойствами. А так как свойства почвы зависят не только от количества механических элементов определенной крупности, но и от свойств этих элементов, и в различных почвах они не одинаковы, то закономерно дифференцировать классификации применительно к типам почв». В связи с этим в своей классификации он учитывал тип почвообразования или почвы. Все породы и почвы по гранулометрическому составу им объединены в 9 групп с характерными для каждой физическими, физико-химическими и химическими свойствами.

В целях отгениения в гранулометрическом составе соотношения фракций гравия, песка, пыли и ила, в классификационную таблицу вводится понятие преобладающих фракций. Ими являются гравелистая фракция (1–3 мм), песчаная (0,05–1 мм), крупнопылевая (0,01–0,05 мм), пылевая (0,001–0,01 мм) и илистая (<0,001 мм).

В детальной классификации учитывается соотношение всех вышеназванных гранулометрических фракций. Например: черноземная почва содержит 70 % физической глины, 45 % ила, 25 % пыли (средней и мелкой), 20 % крупной пыли, 10 % песка. В этой почве первой преобладающей фракцией будет ил, на втором месте по количеству будет пыль, на третьем – крупная пыль и песок. Такая почва по гранулометрическому составу будет носить следующее название: глина легкая пылевато-иловатая.

Краткая шкала, учитывающая только соотношение физической глины и физического песка, используется при ориентировочном определении гранулометрического состава в поле и при составлении мелкомасштабных карт. Подробная шкала рекомендуется при: картировании опытных участков и участков Госсортосети; крупномасштабных исследованиях в почвенно-

мелиоративных целях; обследовании территорий под специальные культуры (свекла, хлопок, чай, виноградники, садовые культуры); всех почвенных съемках, начиная с масштаба 1:25000 и точнее.

При использовании любой из двух названных шкал, *классификация каменистых почв по гранулометрическому составу* должна сопровождаться указаниями на степень их каменистости.

Камни – это обломки горных пород. Наличие их в почве затрудняет обработку и ускоряет износ сельскохозяйственной техники, что делает необходимыми мелиоративные работы по удалению камней. По каменистости выделяют следующие почвы (табл. 35; Качинский Н.А., 1958): 1) *некаменистая* – каменистого материала <0,5 %, почва в отношении обработки считается нормальной, 2) *слабокаменистая* – каменистого материала 0,5–5,0 %; при условии, что этот материал представлен мелким щебнем или галькой, почва обрабатывается нормально, но наблюдается ускоренный износ рабочих поверхностей орудий обработки; 3) *среднекаменистая* – содержание каменистого материала 5–10 %; для нормальной обработки почвы необходимо вычесывание крупного каменистого материала; 4) *сильнокаменистая* – каменистого материала >10 %; для возделывания однолетних культур требуются специальные работы по удалению каменистого материала с поля.

Таблица 35 – Классификация почв по каменистости

Частицы размером 3 мм, %	Степень каменистости	Тип каменистости
<0,5	Некаменистая	Устанавливается по характеру скелетной части Могут быть валунные, галечниковые, щебенчатые
0,5–5,0	Слабокаменистая	
5,0–10,0	Среднекаменистая	
> 10,0	Сильнокаменистая	

Ведущий российский ученый почвовед-физик Е.В. Шеин (2005), характеризуя отечественную классификацию почв по гранулометрическому составу, обращает внимание на следующие два момента:

Первый момент. Диапазоны в содержании физической глины для различных категорий почв неравномерны. Например, для перехода от «песка рыхлого» к «песку связному» необходимо увеличение содержания физической глины всего на 5 %. А от супеси к суглинкам и между суглинками – уже на 10 %. Диапазоны глин имеют еще более широкий интервал – до 15 %. Связано это с тем, что в песках даже небольшое количество глины ведет к заметному изменению свойств почвы в целом. Напротив, для глинистых почв необходимо значительное количество физической глины, чтобы отличить глину легкую от глины средней.

Второй момент касается введения в классификацию типа почвообразования. Очень важным является то, что Н.А. Качинский выделил градации не просто по содержанию физической глины, но и с учетом типа почвообразования. Действительно, например, глина тяжелая в подзолистых почвах будет выделяться при содержании физической глины более 80 %, а в солонцах – уже при 65 %. Связано это с тем, что в солонце частицы глины совсем по-иному ведут себя, чем, скажем, в подзолистой почве. Глинистые частицы в солонце, как правило, насыщены ионом натрия. Эти частицы сильнее набухают, лучше прилипают к различным предметам. Следовательно, они начи-

нают проявлять свойства «тяжелых» почв при их более низком содержании, чем частицы того же размера, но в почвах гумидной области. Таким образом, в своей классификации Н.А. Качинский учел влияние качественного состава глины, и прежде всего состава почвенного поглощающего комплекса и минералогии, на различие почв в их поведении как легких или тяжелых.

Международная классификация почв по гранулометрическому составу – трехчленная, основанная на учете относительного содержания, выделенных А. Аттербергом, фракций физического песка, пыли и глины. Тип почвообразования при этом не учитывается. Классификационную принадлежность почвы в международной классификации определяют, пользуясь гранулометрическим треугольником, предложенным Ферре (рис. 62). В этом равностороннем треугольнике по левой стороне отложено содержание глины, по правой – пыли, а по основанию треугольника – содержание песка в процентах. Чтобы определить классификационную принадлежность почвы по гранулометрии, необходимо совместно анализировать три фракции гранулометрических частиц. Для этого на левой стороне треугольника, где отложено содержание илистых частиц, находят точку, соответствующую содержанию ила и проводят из нее прямую, параллельную основанию (сторона «песка»). На правой стороне треугольника («содержание пыли») также находят точку, соответствующую содержанию пыли в исследуемой почве, и из нее параллельно левой стороне («содержание глины») проводят прямую. Третья прямая проводится из точки соответствующей содержанию песка на основании («содержание песка») треугольника Ферре параллельно стороне «содержание пыли». Эти три прямые пересекутся внутри какой-либо области, отвечающей за определенную классификационную группу почв по гранулометрии. Принципы определения названия почвы по гранулометрическому составу и в этом случае остаются те же.

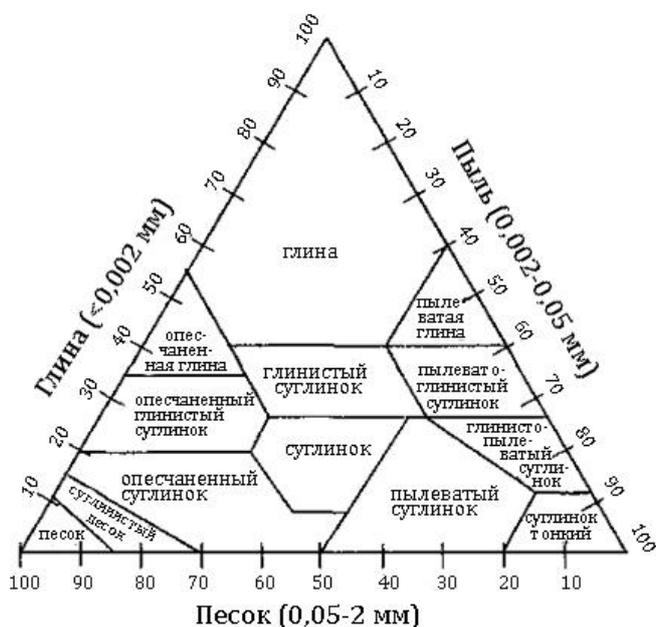


Рисунок 62 – Треугольник Ферре для классификации почв по гранулометрическому составу

Как уже указывалось, отечественная классификация (Н.А. Качинского) – двухмерная, основанная на соотношении содержания физической глины и физического песка, а зарубежные – трехмерные – учитывают соотношение глины, пыли и песка. Кроме того, границы фракций гранулометрических частиц в этих классификациях не совпадают. Так, в нашей стране к физической глине относят гранулометрические частицы диаметром $<0,01$ мм, а в зарубежных – $<0,002$ мм. В связи с этим прямой переход из одной классификации в другую невозможен. Для решения задач такого типа, Е.В. Шеин, Л.О. Карпачевский и А.В. Дембовецкий (2007) рекомендуют воспользоваться интегральной кривой распределения частот гранулометрических частиц. Для ее построения по оси абсцисс откладывается диаметр гранулометрических частиц в логарифмическом выражении ($\lg a$, где a – диаметр в мм), а по оси ординат кумулятивные частоты содержания частиц (в процентах к массе абсолютно сухой почвы).

Пример [заимствован у Е.В. Шеин, Л.О. Карпачевский и А.В. Дембовецкий (2007)]. Определить название почвы по гранулометрии в соответствии с международной классификацией, если ее гранулометрический состав по Качинскому: $<0,001$ мм – 37,5 %, (0,001–0,005 мм) – 8,9, (0,005–0,01 мм) – 18,9, (0,01–0,05 мм) – 30,2, (0,05–0,25 мм) – 3,5 и (0,25–1,0 мм) – 1,0 %.

В классификации Н.А. Качинского для гранулометрических частиц почвы границы фракций по их диаметру равняются 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,025 и 1,0 мм. Логарифмы этих диаметров, соответственно, равны: $-3,00$; $-2,30$; $-2,00$; $-1,30$; $-0,60$ и $0,00$ (табл. 36).

Таблица 36 – Расчеты для построения интегральной кривой

Интервал (\varnothing частиц, мм)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,25	1
Частота встречаемости (f , %)	37,5	8,9	18,9	30,2	3,5	1
$\lg \varnothing$ частиц	$-3,00$	$-2,30$	$-2,00$	$-1,30$	$-0,60$	$0,00$
Кумулятивные частоты	37,5	46,4	65,3	95,5	99	100

Построение графика. На оси абсцисс размещаем значения логарифма для каждой фракции гранулометрических частиц. По оси ординат откладываем процентные содержания всех частиц мельче этого диаметра, т. е. кумулятивное (суммарное) содержание частиц диаметром $<0,001$, $<0,005$, $<0,01$ мм и т. д. Последняя точка по оси абсцисс (0 в отсутствии гравия и некаменистых почвах) соответствует 100%. Полученные точки соединяют плавной кривой (рис. 63).

Для определения процентного содержания фракций по международной классификации (песок 2–0,005 мм, пыль 0,05–0,002 мм и глина $<0,002$ мм) на оси абсцисс находят точки, соответствующие границам этих трех фракций: 0,05 и 0,002 мм, что на логарифмической шкале соответствует $-1,30$ и $-2,70$. Значению $-2,70$ будет соответствовать на ординате содержание глины – 38,5 %, а значению $-1,30$ – содержание «глины+пыли» 95,5 % в нашем примере. Следовательно, содержание пыли будет равно $95,5 - 38,5 = 57,0$ %, а песка – $[100 - (\text{глина} + \text{пыль})] = 100 - 95,5 = 4,5$ %. По треугольнику Ферре исследованный чернозем относится к пылевато-глинистому суглинку.

Отметим, что точный переход от названия почвы по российской классификации (классификации Н.А. Качинского) к международным названиям почв по гранулометрии возможен лишь по приведенной выше прописи с использованием кумулятивной кривой гранулометрического состава. А вот примерный «обратный» переход от названия почвы по международной классификации к отечественной возможен (на качественном уровне) с использованием таблицы 37.

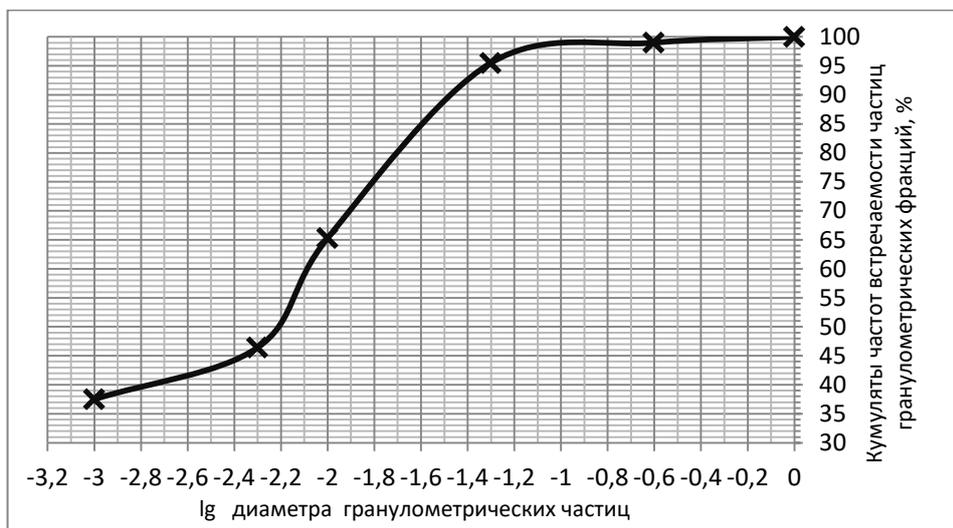


Рисунок 63 – Кумулятивная кривая распределения гранулометрических элементов по размерам

Таблица 37 – Соответствие названий почвы международной и отечественной классификаций

Название почвы по международной классификации	Соответствующее название почвы по российской классификации
Sandy loam – песчаные суглинки	Средний [легкий] суглинок (крупнопылеватый)
Loam – суглинки	Средний [легкий] суглинок (пылеватый)
Clay loam – глинистые суглинки	Средний суглинок (иловато-пылеватый)
Silty clay loam – песчано-глинистые суглинки	Тяжелый суглинок (иловатый)
Sandy clay – песчано-глинистые	Легкая глина (иловато-крупнопылеватая)
Silty clay – илстые глины	Средняя [легкая] глина (иловато-пылеватая)
Clay – глины	Средняя [тяжелая] глина
Silty loam – илстые суглинки	Средняя глина (иловатая)
Silt – илстые;	Средняя глина (пылеватая)
Sandy clay loam – илсто-глинистые суглинки	Тяжелый суглинок (крупнопылевато-мелкопесчаный)

Примечание: в круглых скобках указаны дополнительные названия по преобладающим фракциям, в квадратных – возможный гранулометрический аналог

Гранулометрический состав влияет на почвообразование и сельскохозяйственное использование почв. От него зависит интенсивность почвообразовательных процессов, связанных с превращением, миграцией и аккумуляцией органических и минеральных соединений в профиле почвы. Поэтому в одинаковых климатических условиях на почвообразующих породах разного гранулометрического состава формируются почвы, различающиеся своими свойствами и

уровнем плодородия. От гранулометрического состава зависят водопроницаемость, водоудерживающая и водоподъемная способности почв, потенциальный резерв элементов минерального питания, структурное состояние, поглотительная способность, твердость и удельное сопротивление почвы при обработке.

Гранулометрический состав почвы весьма консервативный признак. Его коренное изменение реально может быть осуществлено на сравнительно ограниченной площади. Для улучшения песчаных и супесчаных почв применяют глинование – внесение 300–800 т/га тяжелосуглинистого или глинистого материала. Бесструктурные тяжелосуглинистые и глинистые почвы улучшают путем пескования – внесения 300–800 т/га песка. Глинование и пескование обычно сопровождается внесением торфа или торфоновозных компостов из расчета 150–300 т/га.

Кроме гранулометрического состава почв, различают еще их *агрегатный состав*. Дело в том, что в почвах отдельные гранулометрические элементы, склеены в комочки различной величины от нескольких миллиметров до тысячных долей миллиметра. Эти комочки и называются агрегатами. Агрегаты объединяют во фракции по их размеру в соответствии с той же шкалой, что и для гранулометрического состава. На основании этого определяют агрегатный состав почв. Последний имеет большое значение для суждения о свойствах почв, так как такие агрегаты, как правило, являются водопрочными и сохраняются в почве, не распадаясь на составляющие их зернышки.

Сопоставляя гранулометрический и микроагрегатный состав, рассчитывают показатели микроагрегатированности почв. Таковыми являются «фактор дисперсности» (коэффициент дисперсности почвы), «фактор структурности» и число агрегации. Их удобно использовать для сравнительной характеристики почв, подвергнутых какому-либо оструктуривающему воздействию, при котором изменяется микроагрегатный состав. Они хорошо выявляют различия и между генетическими горизонтами почв.

1. «Фактор дисперсности» (степень измельчения) по Н.А. Качинскому, представляет собой выраженное в процентах отношение содержания илистых частиц в почве, определенное при микроагрегатном анализе (а), к их содержанию, установленному при гранулометрическом анализе (в):

$$K_k = \frac{a}{b} \times 100\%.$$

Чем выше значение «фактора дисперсности» (коэффициента дисперсности), тем более распылена почва и тем хуже ее водно-воздушные свойства, и как следствие, условия произрастания растений.

2. «Фактор структурности» ($100\% - K_k$) характеризует водоустойчивость микроагрегатов и потенциальную способность почвы к оструктуриванию.

3(а). Число агрегации по В.Н. Димо (K_d):

$$K_d = \sum A - \sum \text{Ч},$$

где: ΣA – сумма микроагрегатов 0,25-0,01 мм;
 $\Sigma \text{Ч}$ – сумма частиц такого же размера.

3(б). Число агрегации по Н.Д. Пустовойтову (K_n):

$$K_n = \sum A - \sum \text{Ч},$$

где: ΣA – сумма микроагрегатов 1-0,01 мм;
 $\Sigma \text{Ч}$ – сумма частиц такого же размера.

4.4.2 Органическое вещество почвы

С какой бы стороны мы не рассматривали почву, с точки ли зрения ее происхождения, ее состава, ее химических и физических свойств и процессов в ней происходящих, будем ли рассматривать вопрос о плодородии почвы, или о содержании в ней питательных веществ, станем ли рассуждать об обработке почвы, об удобрении ее, об осушении или орошении, - всюду сейчас же выплывает вопрос об органических веществах почвы как о главном факторе, определяющем весь характер, все свойства, всю физиономию почвы.

В.Р. Вильямс, 1900

Органическое вещество почвы, живое и мертвое – начало круга жизни, «реактор» жизни, который своим действием захватывает косные компоненты планеты, «оживляет» их и создает великое многообразие экосистем разного ранга и сложности, эволюционно идеально подогнанных друг к другу и под соответствующие экологические ниши.

**А.М. Лыков, А.И. Еськов,
М.Н. Новиков, 2004**

Основным признаком, отличающим горную породу от почвы, является наличие в последней органического вещества. Первоначальное накопление органического вещества происходит в результате жизнедеятельности низших организмов, поселяющихся на горных породах. В результате действия и взаимодействия физических, химических и биологических факторов выветривания порода разрыхляется, приобретает большую влагоемкость; постепенно создаются условия, благоприятствующие произрастанию высших растений. Важную роль в этом процессе играют биологические факторы: в результате жизнедеятельности низших организмов, поселяющихся на породах, происходит первоначальное накопление органического вещества, а также локальная аккумуляция азота, фосфора, серы, кальция и других биофильных элементов. С поселением высших растений значительно ускоряется процесс накопления органического вещества.

4.4.2.1 Состав органического вещества почв

Органическим веществом почвы называют всю совокупность присутствующих в ней органических соединений. Это понятие включает как органические остатки компонентов биоценоза, так и гумус (рис. 64).

4.4.2.2 Остатки компонентов биоценоза и их морфологическая характеристика

Морфологические описания органических остатков, встречающихся в почвах, выполнены Е.И. Парфеновой и Е.А. Яриловой (1977). Мы приводим их в изложении авторов.

Свежие растительные остатки. Полностью свежие ткани наблюдаются на срезах корешков и надземных органов в опаде⁴². Свежие ткани отличаются хорошо выраженным клеточным строением, по которому возможно

⁴² Опад – отмершие части растений, опавшие на поверхность почвы или дно водоема.

установить принадлежность к тому или иному органу растения. Содержимое клеток бесцветно или имеет бледно-желтую окраску; последние обладают довольно высоким двупреломлением⁴³ (ярко золотисто-желтая или беловато-серая окраска), присущим клетчатке. Иногда в тканях, особенно четко в коре неразрушенных корешков, видны кристаллы вевеллита, в обрывках листьев злаковых растений встречаются фитолиты кремнезема.

Слабо- и среднеразложившиеся растительные остатки. Клеточное строение в *слаборазложившихся* остатках еще хорошо различимо, стенки клеток не утрачивают двупреломления, но содержимое клеток преобразовано в бурую коллоидную массу. Начальные стадии разложения, хорошо заметные на срезах корешков, проявляются в отделении от коровой части всех внутренних тканей при слабом их сжатии, но почти без нарушения клеточного строения; кора при этом сильно буреет. В *среднеразложившихся тканях* наблюдается отделение от стенок плазменного вещества, которое буреет, съеживается в округлый комок, постепенно уменьшающийся в размерах, и исчезает; в конечном счете, остается только каркас из стенок клеток, которые иногда сохраняют двупреломление. Дальнейшее разложение затрагивает и сами стенки, распадающиеся на мелкие округлые бурые зерна; структура тканей плохо распознается. Остатки разрушающихся волокнистых тканей имеют вид бурых и черно-бурых тяжей.



Рисунок 64 – Формы органического вещества почвы

⁴³ Двупреломление (двулучепреломление) – раздвоение проникающего в среду луча света и изменение направления его распространения.

Сильноразложившиеся остатки. Для этой стадии разложения характерна лишь слабая (и только в отдельных участках ткани) сохранность их клеточной структуры. Внутри бурой, темно-бурой или желтой (в зависимости от типа почвы) хлопьевидной или расплывшейся коллоидной массы видны остатки клеток с еще достаточно четким их контуром, заполненных бурым содержимым и расположенных группами или отдельными рядами; иногда сохраняются лишь единичные клетки. От механических тканей остаются мелкие волокна, в значительной мере преобразованные в аморфный непрозрачный темноокрашенный гумус. Последний может создавать и более обширные аккумуляции, среди которых заметными остаются лишь следы растительных волокон. Часто между двумя более или менее параллельными волокнами, представляющими преимущественно остатки стенок сосудов, находится светло-бурая коллоидная масса с заметным двупреломлением, близким к двупреломлению тонкого глинистого материала. Почвенная масса вблизи таких сильноразложившихся растительных остатков, как правило, пропитана бурым органическим веществом коллоидного вида.

Углеподобные растительные остатки. Они имеют вид как бы полностью обугленных непрозрачных тканей интенсивно-черного цвета разного размера. В более крупных фрагментах может хорошо сохраняться каркас из стенок уже ничем не заполненных клеток или такой каркас может быть настолько видоизменен, что от клеток остаются только мелкие отверстия в плотной черной массе. Мелкие обрывки – до почти неразличимых под микроскопом частиц – отнесены Е.И. Парфеновой и Е.А. Яриловой (1977) к гумусо-глинистой плазме. Эти образования широко распространены в гумусовых горизонтах почв. У наиболее мелких плотных черных частиц, входящих в состав плазмы, уже трудно распознать их связь с растительными тканями, хотя часто при больших увеличениях различаются контуры, свойственные обрывкам тканей.

Останки животных организмов. К ним относятся главным образом небольшие остатки желто-окрашенного хитина (темнеющие после воздействия на них почвенных микроорганизмов), раковины некоторых организмов, цисты. Многие из них обнаруживают двупреломление. Продукты распада животных тел являются преимущественно источником тонкого органического вещества почвы. Они редко встречаются в шлифах⁴⁴, что свидетельствует о большой скорости их разложения, а также невозможности идентификации из-за сильного сжатия при высыхании.

Остатки биоценоза, не утратившие анатомического строения, составляют всего лишь 5-10 % общего содержания органического вещества почвы.

4.4.2.3 Неспецифические и специфические органические вещества

Гумус включает в себя неспецифические органические соединения, или по В. Флайгу «вещества известного строения», и специфические, т. е. гумусовые вещества. Д.С. Орлов помимо названных двух групп веществ в составе гумуса различает и промежуточные продукты распада и гумификации, которые включают вещества частичного гидролиза, окисления, деметоксилирования лигнина, белков, углеводов, которые по сумме признаков еще не могут считаться специфическими гумусовыми веществами, но уже не могут быть идентифицированы как характерные для живых организмов индивидуальные органические соединения.

⁴⁴ Шлиф (нем. Schliff) – хорошо отшлифованная пластинка горной породы, минерала или почвы толщиной 0,025–0,030 мм для исследования в проходящем свете под микроскопом.

4.4.2.3.1 Неспецифические органические соединения

Неспецифические органические соединения – органические вещества, имеющие фито-, зоо- и микробоценологическую природу, поступившие в почву из разлагающихся остатков биоценоза и в результате жизнедеятельности живых организмов. Эта группа представлена такими веществами, как лигнин, целлюлоза, протеины, аминокислоты, моносахариды, воска, жирные кислоты, т. е. практически всеми компонентами, составляющими животные и растительные ткани или входящими в состав прижизненных выделений макро- и микроорганизмов. Химический состав поступающих в почву органических веществ зависит от типа отмерших организмов (Александрова Л.Н., 1980, табл. 38).

Таблица 38 – Химический состав органических остатков, % сухой массы

Организмы	Зола	Белки	Углеводы		Лигнин	Липиды, таннины
			гемицеллюлоза, пектиновые вещества	целлюлоза		
Бактерии	2–10	40–70	есть	нет	0	1–40
Водоросли	20–30	10–15	50–60	5–10	0	1–3
Лишайники	2–6	3–5	60–80	5–10	8–10	1–3
Мхи	3–10	5–10	30–60	15–25	–	5–10
Папоротникообразные	6–7	4–5	20–30	20–30	20–30	2–10
Хвойные:						
древесина	0,1–1	0,5–1	15–25	45–50	25–35	2–12
хвоя	2–5	3–8	15–20	15–20	20–30	5–20
Лиственные:						
древесина	0,1–1	0,5–1	20–30	40–50	20–25	5–15
листья	3–8	4–10	10–20	15–25	20–30	5–15
Травы:						
злаковые	5–10	5–12	25–35	25–40	15–20	2–10
бобовые	5–10	0–20	15–25	25–30	15–25	2–10

Углеводы – класс органических соединений, которые содержат одновременно гидроксильные и карбонильные группы – альдегидоспирты и кетоспирты. Они являются одними из важнейших источников энергии для почвенных микроорганизмов и беспозвоночных. Среди углеводов выделяют моносахариды, олигосахариды – растворимые в воде, и полисахариды – нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения. К полисахаридам, содержащим одинаковые молекулы, относятся пентозаны (полимеры пентоз) и гексозаны (полимеры гексоз). Пентозаны представлены ксиланами и арабанами. К гексозанам (полимерная единица глюкозы) относятся крахмал, изолихенин, целлюлоза, полифруктозаны, полигалактаны, полиманнаны.

Крахмал является запасным питательным веществом растений и откладывается преимущественно в семенах и клубнях. Зерновки риса, например, содержат до 80 % крахмала, клубни картофеля – 14–22 %. Под действием ферментов диастаз крахмал гидролизует до мальтозы. В свою очередь молекула мальтозы расщепляется на две молекулы d-глюкозы. То же самое происходит при кипячении крахмала с кислотами.

В растениях основное количество углеводов представлено целлюлозой и гемицеллюлозами. Сохраняющиеся в почве и возвращающиеся в нее растительные остатки на 40-70 % состоят из целлюлозы. Целлюлоза является главной составной частью клеточных стенок растений вместе с лигнином и другими, так называемыми инкрустирующими веществами. В наиболее чистом виде она встречается в волокнах семян хлопчатника, содержание ее в которых доходит до 85-90 %. Целлюлоза не растворяется ни в воде, ни в спирте, ни в эфире и является весьма стойкой по отношению к разбавленным кислотам и щелочам. Кислород воздуха в обычных условиях на нее почти не действует. Растворяется она в аммиачном растворе оксиды меди – реактиве Швейцера⁴⁵ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. При непродолжительном воздействии соляной и серной кислот этот полисахарид переходит в гидроцеллюлозу. Конечным продуктом гидролиза целлюлозы является d-глюкоза. В природе разрушение целлюлозы происходит под воздействием бактерий и грибов.

Второе место после целлюлозы по распространенности в природе среди углеводов занимают гемицеллюлозы – гетерополисахариды с молекулярной массой 10 000-20 000, состоящие из остатков моносахаридов – арабинозы, ксилозы, глюкозы, галактозы, маннозы, рамнозы, глюкокуроновой кислоты. В растениях они входят в состав клеточных стенок и частично играют роль запасных веществ. Солома и луб содержат гемицеллюлоз до 30 %, жмых сахарного тростника – 30 %, древесина лиственных пород – 20-25 %, хвойных – 7-12 %. Гемицеллюлозы растворяются в щелочах и легко гидролизуются, распадаясь на сахара и уроновые кислоты. К группе полисахаридов относится также хитин, который представляет собой азотсодержащий аналог целлюлозы. Он входит в состав клеточных оболочек грибов и является основным компонентом панциря насекомых. Углеводы, поступающие в почву с остатками биоценоза, довольно быстро подвергаются ферментативному гидролизу, окислению и конденсации. Их химическая трансформация в дальнейшем может происходить различными путями: а) в условиях высокой биологической активности почвы наблюдается распад углеводных соединений до мономеров с их дальнейшей конденсацией; б) низкая биологическая активность – способствует накоплению высокомолекулярных соединений за счет процессов ароматизации и карбоксилирования. Наиболее быстро процессам разложения подвергаются моно- и дисахариды. Углеводы выполняют специфические функции в почве:

1) формирование структуры почвы за счет образования водопрочных агрегатов и усиления их стабильности, определяемых высокой клеящей способностью микробных слизей;

2) образование органоминеральных золь с полуторными оксидами и глинистыми частицами; ускорение выветривания минералов за счет образования хелатных соединений;

3) участие в ионнообменных процессах, т. е. значительное влияние на поглотительную способность почвы;

4) влияние на питание растений как путем непосредственного поглощения (моносахариды), так и косвенным - через образование различных соединений (полисахариды);

5) трансформация гумусовых веществ микроорганизмами ускоряется в присутствии углеводов как источника энергии и углерода.

⁴⁵ Раствор гидроксида меди в концентрированном растворе аммиака.

Лигнин – вещество, инкрустирующее клеточную стенку растений и вызывающее ее одревеснение. В виде аморфной массы он заполняет пространство между фибриллами целлюлозы, обуславливая прочность, твердость, химическую устойчивость вторичных клеточных оболочек тканей механического и проводящего назначения. По химическому строению лигнин – высокомолекулярное ароматическое соединение, состоящее из структур фенилпропанового типа. В растениях в его составе примерно 50 % кониферилового спирта, 30 % *n*-кискоричного спирта, 20 % синапового спирта и производных этих спиртов. Эти спирты и их производные, нерегулярно соединяясь между собой, образуют сложную разветвленную молекулу лигнина. По сравнению с целлюлозой он имеет более высокое содержание углерода и более низкое – кислорода. Содержание его в растительных остатках достигает до 40 %. Лигнин относится к классу соединений, наиболее устойчивых к разложению растительных тканей, но он хорошо гумифицируется и служит важным гумусообразователем. В расщеплении лигнина принимают участие лаказа, лиаза, оксидоредуктаза, эстераза и другие ферменты. Исследование скорости трансформации лигнина в растительном опаде хвойных лесов показало, что, в то время как идет утилизация белков и углеводов, лигнин как наиболее устойчивое в силу своей структуры соединение накапливается в разлагающемся материале.

Азотсодержащие вещества представлены белками и аминокислотами. *Белки* – полимеры, состоящие из аминокислотных остатков, соединенных амидной связью. В элементном их составе кроме углерода, водорода и кислорода содержится 15-19 % азота, 0,3-2,4 % серы и 0,5-0,8 % фосфора. При разложении белковых веществ в почве образуются *аминокислоты* – карбокислоты, содержащие, по крайней мере, одну аминогруппу. Среди аминокислот наиболее часто в почве встречаются глицин, аланин, серин, цистеин, треонин, валин и метионин.

Аминокислоты являются структурными элементами белка, субстратом эндогенного дыхания, регуляторами ферментативных реакций. Вниз по профилю почвы наблюдается снижение количества и состава аминокислот. При этом в сумме свободных аминокислот возрастает относительное число нейтральных соединений, устойчивых к минерализации. Одной из особенностей аминокислотного состава почв является его корреляция с запасами азота и гумуса. Таким образом, аминокислоты в почве являются важным звеном в системе *органическое вещество – питание растений*, обеспечивая условия для развития почвообразовательного процесса и жизнедеятельности растений.

Липиды – жироподобные вещества, производные жирных кислот, спиртов или альдегидов, входящие в состав клеток. Вместе с белками они образуют липопротеиновый комплекс, являющийся структурной основой всех биологических мембран, и участвуют в осуществлении их разнообразных функций. Липиды в почве разлагаются медленнее белков, сахаридов и крахмала; служат дополнительным источником энергии для микроорганизмов. Со временем скорость их трансформации еще более замедляется и становится меньше, чем у растительных остатков в целом. Происходит относительное накопление липидов. Картина осложняется нарастанием биомассы грибов, участвующих в разложении опада, т. к. клетки грибов содержат около 20 % липидов.

Таннины (дубильные вещества) – водорастворимые эфиры фруктозы и ароматических кислот содержащиеся в клеточном соке большего числа растений. В низших и однодольных травянистых растениях их мало. Значительное количество дубильных веществ находится в древесине и коре древесных растений. При отмирании клеток дубильные вещества окисляются и приобре-

тают бурю окраску. Дубильные вещества устойчивы к воздействию микроорганизмов, но они, подобно лигнину, относительно легко подвергаются физико-химическим изменениям. Вступая во взаимодействие с белковыми веществами, они образуют сложный нерастворимый в воде комплекс, трудно поддающийся микробиологическому воздействию. Дубильные вещества как бы консервируют белковые соединения, но, подвергаясь процессу окисления, они превращаются в так называемые *хлобафены*. Кроме того, дубильные вещества легко вступают во взаимодействие с железом. Они активно участвуют в образовании гумусовых веществ в почве.

Зольные элементы - элементы, которые остаются в золе после сжигания органического вещества растений. Составляют примерно 5 % от сухой массы растительной ткани. К зольным элементам относятся: кальций, магний, калий, натрий, кремний, фосфор, сера, железо, алюминий, микро- и ультрамикроэлементы. В золе древесных растений преобладает кальций, а в золе травянистых – калий. Мало зольных элементов в древесине деревянистых растений (0,3-0,4 %), больше их в хвое и листьях (2-8 %). Лиственные древесные породы богаче ими, чем хвойные. Из травянистых растений злаки и бобовые содержат золы около 10 %, полынь – 10-20 %, солянки полусухие – 20-30 %, солянки мокрые – 40-55 % (Муха В.Д., 2003).

Фенолы – ароматические соединения, имеющие гидроксильную группу, непосредственно связанную с бензольным ядром, обладают кислой реакцией в воде и легко растворяются в щелочах. Фенолы легко окисляются. При наличии нескольких оксигрупп такие соединения называются полифенолами. Высокое содержание фенолов и родственных ароматических соединений – характерная особенность химического состава растительных клеток, отличающая их от тканей животных. Фенольные соединения присутствуют во всех фазах почвы и участвуют в биологических, химических, биохимических и физико-химических процессах, происходящих в почве, подвергаясь многообразным метаморфозам биотического и абиотического синтеза и разложения. Вещества фенольной природы принимают участие в образовании органо-минеральных соединений. Почвенные фенолы существуют в нескольких формах: свободные, связанные и прочносвязанные с почвенной матрицей и не передвигающиеся в профиле почвы. Соотношение между ними определяется химической структурой фенолов и совокупностью почвенных условий.

Ферменты. Почва – самая богатая система по ферментному разнообразию и ферментному пулу. Источниками ферментов служит живая фаза почвы. Накапливаясь в почве, они становятся неотъемлемым реактивным компонентом экосистемы. В почвенной биодинамике наибольшее значение имеют оксидоредуктазы и гидролазы. Из оксидоредуктаз в почве наиболее распространены каталазы, дегидрогеназы, фенолоксидазы, пероксидазы. Они участвуют в окислительно-восстановительных процессах синтеза гумусовых компонентов. Из гидролаз наиболее широко представлены инвертаза, уреазы, протеаза, целлюлазы, гемицеллюлазы, фосфатазы. Эти ферменты участвуют в реакциях гидролитического распада высокомолекулярных органических соединений и тем самым играют важную роль в обогащении почвы доступными растениям и микроорганизмам формами соединений элементов питания.

По биохимической значимости в процессах почвообразования все неспецифические органические вещества почв разделяют на пять групп:

1) быстрорастворимые и поглощаемые микроорганизмами белки и сахара. Обеспечивают поступление в почвенный раствор биофильных элементов;

2) медленноразлагающиеся и расщепляющиеся под действием почвенных ферментов и являющиеся основными источниками гумусообразования (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, пектин);

3) трудноразлагаемые и ингибирующие микробиологическую деятельность вещества (таннины, воска, смолы). Способствуют консервации органического опада, образованию органогенных генетических горизонтов;

4) ферменты различной биохимической направленности;

5) фенольные соединения различного структурообразующего и функционального действия.

Неспецифические органические соединения присутствуют в почве в свободном состоянии или связаны с ее минеральной частью. Преобладающая часть их наиболее быстро реагирует на изменение экологических условий, многие из этих веществ сравнительно легко усваиваются и разлагаются микроорганизмами и с этих позиций представляют собой активное начало почвенного гумуса. Частично неспецифические соединения могут образоваться и за счет минерализации гумуса.

Неспецифические органические вещества почвы составляют около 10 % гумуса. Органические вещества индивидуальной природы, особенно низкомолекулярные и ароматические кислоты, а также углеводы и фенолы, играют активную роль в процессах почвообразования как источники энергии и компоненты, способствующие перемещению по профилю почвы различных минеральных соединений. Кроме того, неспецифические органические вещества почвы представляют интерес и как исходный материал для образования гумусовых веществ.

4.4.2.3.2 Специфические органические вещества

Специфические органические вещества (гумусовые вещества) – сугубо почвенные образования или химические субстанции. Это гумусовые кислоты и их органо-минеральные производные. Гумусовые вещества представлены гуминовыми кислотами, фульвокислотами, гиматомелановыми кислотами и негидролизуемым остатком, или гумином.

Гуминовые кислоты (ГК) – специфические природные высокомолекулярные темно-окрашенные органические кислоты циклического строения, образующиеся при трансформации остатков биоценоза вне живых организмов под действием мезофауны, микроорганизмов и абиотических факторов. Молекулярная масса гуминовых кислот лежит в пределах 40 000-70 000. Гуминовые кислоты в почве, как правило, находятся в виде органо-минеральных коллоидов.

Гуминовые кислоты слаборастворимы в воде, нерастворимы в минеральных и органических кислотах, хорошо растворяются в щелочах, из растворов легко осаждаются двух- и трехвалентными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Гуминовые кислоты, выделенные из почвы в виде сухого препарата, имеют среднюю плотность 1,6 г/см³. Элементный состав гуминовых кислот по массе: С – 50-62 %; Н – 2,8-6,6 %; О – 31-40 %; N – 2-6 %. Средний элементный состав гуминовых кислот существенно изменяется, если его вычислить в атомных процентах (табл. 39, Орлов Д.С., 1985). На первое место по количеству выходит, как правило, водород, тогда как атомы углерода составляют всего лишь 36-43 % от общего числа атомов в молекуле. Это указывает на значительную замещенность ароматических колец и развитие боковых алифатических цепей. Доля атомов азота остается постоянной и равной 2-2,7 %. Кроме углерода, водорода, кислорода и азота, при анализе гуминовых кислот в золе в зависимости от степени очищения обнаруживаются фосфор, сера, кремний, железо и алюминий в количестве 1-10 %. Последние, скорее всего, связаны с гуминовой кислотой вторичными реакциями присоединения.

Таблица 39 – Элементный состав гуминовых кислот

Почвы	Содержание, ат. %				Атомное отношение		
	С	Н	О	N	Н : С	О : С	С : N
Торфяно-болотные, торфяники	40,2	41,0	16,8	2,0	1,02	0,42	20,1
Пойменные, луговые	41,1	36,4	20,2	2,3	0,89	0,49	17,9
Рендзины	37,4	41,5	19,8	2,2	1,11	0,53	17,0
Дерново-подзолистые	37,5	39,8	20,3	2,4	1,06	0,54	15,6
Бурые лесные, буроземы	37,4	42,2	17,9	2,5	1,13	0,48	14,9
Серые лесные	38,1	40,3	19,2	2,4	1,06	0,50	15,9
Черноземы	42,5	35,2	19,9	2,4	0,83	0,47	17,7
Каштановые	37,7	42,1	17,4	2,8	1,12	0,46	13,5
Солонцы, солоды	40,5	36,4	19,9	3,2	0,90	0,49	12,7
Сероземы	39,0	40,1	18,1	2,8	1,03	0,46	13,9
Красноземы	42,1	33,4	21,8	2,7	0,79	0,52	15,6
Горно-луговые	42,7	32,0	22,3	3,0	0,75	0,52	14,2

В группе гуминовых кислот различают бурые гуминовые кислоты, находящиеся в почве преимущественно в свободном состоянии, и черные, которые образуют соли с ионами кальция и магния. Бурые гуминовые кислоты называют еще ульминовыми.

Для идентификации гуминовых кислот используют следующие признаки:

1) содержание углерода в пределах 46-62 % (массовых) при обязательном содержании азота – 3-6 %;

2) присутствие в продуктах окисления гуминовых кислот щелочным раствором перманганата калия бензол(пиридин)-карбоновых кислот (характерная особенность – наличие в них 3-6 % азота);

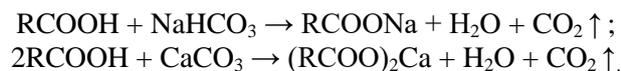
3) наличие негидролизуемого или «гуминового» азота в количестве 25-55 % от общего содержания азота (часть гуминового азота представлена гетероциклическим азотом);

4) монохромный характер электронных спектров поглощения при значениях $0,001\% E_{1\text{ см}, 465}$ порядка 0,01-0,1;

5) характерный набор и интенсивность полос поглощения в инфракрасных спектрах в интервале 3000-600 см^{-1} .

Основными компонентами молекулы гуминовых кислот являются ядро, периферические боковые цепи и функциональные группы. Ядро молекулы представлено ароматическими или гетероциклическими кольцами типа бензола, фурана, пиридина, нафталина, пиррола, индола, антрацена, хинолина, скатола. Эти ароматические компоненты соединены непосредственно через углерод ($-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}-$) или мостиками ($-\text{O}-$, $-\text{N}-$, $-\text{H}-$, $-\text{CH}_2-$) в рыхлую сетку. Степень уплотненности ароматических компонентов нарастает в процессе гумификации и по мере зрелости гуминовых кислот, что ведет к уменьшению их подвижности. Боковые цепи содержат функциональные группы: карбоксильные, фенолгидроксильные, метоксильные, карбонильные, амидные. Ароматические и гетероциклические компоненты гуминовых кислот составляют 50-60 %, углеводные компоненты – 25-30, функциональные группы – 10-25 %.

Кислотные свойства, емкость обмена и способность образовывать органо-минеральные соединения⁴⁶ обусловлены наличием функциональных групп в молекуле гуминовых кислот. Водород карбоксильных групп способен замещаться различными катионами с образованием солей – гуматов:



Гуматы натрия, калия и аммония растворимы в воде и поэтому легко мигрируют по профилю почвы. Гуматы кальция и магния, наоборот, в воде не растворяются и хорошо закрепляются в почвах. Не растворимы в воде также гуматы трехвалентных катионов алюминия и железа.

Рыхлое «губчатое» строение молекул гуминовых кислот, наличие у них множества пор обуславливает их способность к адсорбции и набуханию. Интересно, что ядро этих молекул обладает гидрофобными свойствами, а периферические цепочки – гидрофильными. Степень выраженности этих частей молекул обуславливает гидрофобность или гидрофильность гуминовых кислот.

В почвах большая часть гуминовых кислот находится в форме геля, меньшая – в подвижной коллоидной форме и совсем незначительная – в виде истинных растворов. Форма гуминовых кислот имеет большое значение для плодородия почв. Так, гуматы кальция, магния, железа и алюминия, закрепляясь в почве, способствуют накоплению в ней гумуса, гуматы же натрия и калия подвижны и легко вымываются из нее. Оптимальными для образования гуминовых кислот следующие условия: 1) нейтральная реакция среды; 2) умеренная биологическая активность, сохраняющаяся длительный период; 3) насыщенность среды кальцием, магнием и азотом; 4) благоприятный биохимический состав источников гумуса с узким отношением C : N; 5) отсутствие повышенных концентраций пептизаторов. Закреплению и накоплению гуминовых кислот способствуют: 1) высокая удельная поверхность минеральной части почв; 2) наличие свободной от гумуса поверхности минеральной части почвы; 3) насыщенность почвенного поглощающего комплекса (ППК) кальцием и магнием (наличие их избытка для связывания гуминовых кислот); 4) контрастность режима влажности.

Гуминовые кислоты преобладают в черноземах, каштановых почвах, иногда в серых лесных и хорошо окультуренных дерново-подзолистых.

Фульвокислоты (ФК) – группа гумусовых кислот, остающаяся в растворе после осаждения гуминовых кислот. Они, как и ГК, представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты. В их составе также найдены ароматические и гетероциклические кольца, аминокислотные, углеводные и углеводородные компоненты. Но в отличие от ГК в молекуле ФК доминируют алифатические структуры, аминокислотные и углеводные компоненты. Выход бензолполикарбоновых кислот из ароматического ядра ФК в 2 раза меньше, чем у ГК, а гидролизуемая часть молекулы ФК значительно больше, чем у ГК. Это относится и к азотсодержащим компонентам. Если у ГК их гидролизует 40-60 %, то у ФК – 70-75 %. Это происходит преимущественно за счет аминокислотных и пептидных группировок. В молекуле ФК аминокислотные и аммонийные формы азота составляют до 70 % всего

⁴⁶ Органо-минеральные соединения – все виды продуктов взаимодействия неспецифических веществ почвы или специфических гумусовых веществ с катионами металлов, гидроксидами, неорганическими анионами, силикатами и другими минеральными компонентами. Частным случаем органо-минеральных соединений являются продукты взаимодействия органических веществ с почвенными минералами; обычно имеются в виду глинные минералы – слоистые алюмосиликаты.

азота. Лучшая выраженность периферических структур в молекуле ФК обуславливает большую их гидрофильность по сравнению с ГК.

Фульвокислоты имеют те же функциональные группы, что и ГК. Реакционную способность ФК обуславливают кислотные функциональные группы, карбоксильные и фенолгидроксильные, водород которых может диссоциировать и участвовать в реакциях обмена. Емкость обмена ФК, обусловленная этими функциональными группами, больше, чем ГК, и составляет 800-1000 ммоль-экв./100 г ФК. В состав фульвокислот входят также карбонильные, метоксильные, хинонные и гидроксильные группы. В зависимости от концентрации фульвокислоты имеют цвет от соломенно-желтого до оранжевого. Этот внешний признак и определил их название (лат. «fulvus» – желтый).

Элементный химический состав фульвокислот по массе: С – 40-52 %; Н – 4-6; О – 40-48; N – 2-6 %. Они содержат значительно меньше углерода и больше кислорода по сравнению с гуминовыми кислотами. В таблице 40 приведен средний элементный состав фульвокислот в атомных процентах, где заметна слабо выраженная тенденция уменьшения содержания углерода в фульвокислотах бурых лесных почв, сероземов и черноземов (Орлов Д.С., 1985).

Таблица 40 – Элементный состав фульвокислот

Почвы	Содержание, ат. %				Атомное отношение		
	С	Н	О	N	Н : С	О : С	С : N
Подзолистые, дерново-подзолистые	33,4	39,3	25,3	2,0	1,18	0,76	16,6
Бурые, лесные, буроземы	30,8	40,9	26,1	2,2	1,33	0,85	13,9
Серые лесные	31,9	40,9	25,3	1,9	1,28	0,79	17,0
Черноземы, каштановые	30,9	40,6	26,3	2,2	1,31	0,85	14,3
Сероземы	29,4	41,7	26,7	2,2	1,42	0,91	13,3
Коричневые	32,2	34,9	30,9	2,0	1,08	0,96	16,3
Красноземы	36,6	33,4	27,9	2,1	0,91	0,76	17,6
Горно-луговые	30,2	42,1	25,4	2,3	1,39	0,84	13,2
Луговые, пойменные	31,9	41,2	24,4	2,5	1,27	0,79	12,8
Темноцветные, редзины	32,9	39,4	26,0	1,7	1,20	0,79	18,8

Состав фульвокислот меняется и по профилю почв. В дерново-подзолистых почвах в более глубокие горизонты мигрируют менее обуглероженные и наименее окисленные фракции. В профиле чернозема и серозема элементный состав фульвокислот более однороден.

Фульвокислоты обладают сильнокислой реакцией – рН их водных растворов равен 2,6-2,8, поэтому они очень активно действуют на минеральную часть почвы: способны разрушать минералы, образовывать комплексные и внутрикислотные соединения с гидроксидами и играют существенную роль в подзолообразовании. Эквивалентная масса фульвокислот вдвое ниже, чем у гуминовых кислот.

Свободные фульвокислоты имеют коллоидный характер. Степень диссоциации фульвокислот значительно выше, чем у гуминовых кислот. С одно- и двухвалентными катионами Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} фульвокислоты образуют водорастворимые соли (фульваты), которые могут мигрировать и выноситься за пределы почвенного профиля или накапливаться в нем. ФК в

основном связаны с полуторными оксидами, образуя кислые, хорошо растворимые комплексные (альфегумусовые) соединения. С ионами алюминия и железа фульвокислоты образуют соединения, нерастворимые в воде при нейтральной реакции, но растворяющиеся при кислой или щелочной реакции почвенного раствора. При этом условия подвижности для комплексных соединений фульвокислот с гидроксидом железа значительно шире, чем с гидроксидом алюминия. Подвижностью соединений фульвокислот с железом определяется усиленное его выщелачивание в процессе подзолообразования. Мигрируя с нисходящими токами воды, ФК разрушают кристаллическую решетку первичных и глинных минералов и способствуют дифференциации почвенного профиля. Так, подзолистый элювиальный горизонт A_2 в подзолах резко обеднен органическим веществом. По мере вертикальной фильтрации ФК связывают в комплекс новые количества полуторных оксидов и вследствие этого постепенно теряют свою агрессивность и подвижность. По достижении известной степени насыщения ФК полутороксидами происходит выпадение осадка и образуется иллювиальный (альфегумусовый) горизонт B_h, f , обогащенный полуторными оксидами и нередко гумусовыми веществами. По отношению к процессу минерализации ФК менее устойчивы, чем ГК. Время оборота ФК исчисляется столетиями. ФК (особенно фракция 1a) характеризуются наибольшей скоростью круговорота углерода по сравнению с ГК. Например, в серой лесной почве и типичном черноземе обновление фульвокислот происходит в течение 440 и 540 лет соответственно. ФК играют важную роль в пищевом режиме почв и служат источником углерода.

Гумин («негидролизующий остаток»), или «нерастворимый остаток» – неэкстрагируемая часть органического вещества, представляющая собой совокупность гуминовых и фульвокислот, прочно связанных с минеральной частью почвы, а также труднорастворимого компонента остатков растений: целлюлозы, лигнина, углистых частиц. Углистые частицы представляют собой инертные включения, не принимающие непосредственного участия в почвенных процессах. Они образуются в результате карбонизации растительных остатков при чередовании избыточного увлажнения и высушивания.

Согласно современной классификации гумусовых веществ, рекомендованной X Международным конгрессом почвоведов, *гумин* (негидролизующий остаток) – это совокупность органических соединений, остающихся в почве после экстрагирования лабильных компонентов щелочами и органическими растворителями, включающих специфические и неспецифические органические вещества и их органо-минеральные (и минерально-органические) производные.

Гумины близки по природе к гуминовым кислотам, но более прочно связаны с минеральной частью почвы. Этим объясняют более высокую устойчивость их к действию кислот и щелочей. Азот этой фракции гумуса составляет 20-30 % общего азотного фонда почвы, более прочно связан и устойчив к разложению микроорганизмами. В торфянистых почвах группа «гуминов» может содержать большую примесь не полностью гумифицированных органических остатков.

Гиматомелановые кислоты. В составе гумусовых кислот, помимо гуминовых кислот, фульвокислот и гуминов выделяют гиматомелановые кислоты – подгруппу гуминовых веществ, извлекаемых из гуминовой кислоты этиловым спиртом. Обладают промежуточными свойствами между фульвокислотами и гуминовыми кислотами. Отличается от гуминовых кислот растворимостью в полярных органических растворителях и более высоким содержанием углерода и водорода.

Гиматомелановые кислоты содержат 58-64 % углерода, 5-8 – водорода, 25-35 – кислорода и 2,0-2,5 % азота. В строении их молекул большую роль играют алифатические компоненты. По сравнению с гуминовыми кислотами гиматомелановые кислоты содержат почти в два раза больше углеводных фрагментов. В то же время емкость обмена их меньше 300-400 ммоль-экв./100 г препарата. Молекулярные массы гиматомелановых кислот находятся в пределах 40 000-60 000. Эти кислоты при характеристике гумусного состояния почв, как правило, не учитывают в связи с незначительным их содержанием.

4.4.2.4 Органо-минеральные соединения и комплексы в почвах

Наличие многочисленных функциональных групп в гумусовых кислотах обуславливает разнообразные их взаимодействия практически со всеми компонентами почв. Образование органо-минеральных соединений – обязательное звено любого типа почвообразовательного процесса. Оно начинается уже на самых ранних стадиях гумификации. К основным компонентам минеральной части почвы, которые принимают участие в реакциях с органическими соединениями, относят первичные и вторичные минералы, оксиды и гидроксиды кремния, железа и алюминия, обменные катионы, различные соли. Во взаимодействие с ними вступают как промежуточные продукты распада и гумификации, так и собственно гумусовые кислоты.

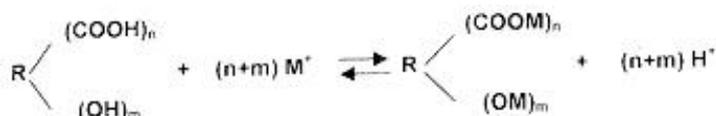
Д.С. Орлов следующими положениями охарактеризовал значение реакций взаимодействия между органическими и минеральными компонентами почвы:

- 1) под влиянием органических веществ преобразуются минералы почвообразующей породы;
- 2) органические вещества способствуют растворению многих минеральных соединений, переводя химические элементы в доступное растениям состояние;
- 3) органические вещества образуют покрытия на поверхности почвенных частиц или труднорастворимые соединения с рядом химических элементов, ингибируя тем самым процессы выветривания, следовательно, влияние органо-минеральных взаимодействий на почвенные процессы может быть неоднозначным;
- 4) участвуя в окислительно-восстановительных реакциях, органические вещества оказывают воздействие на состояние минеральных соединений;
- 5) следствием взаимодействия органо-минеральных соединений является формирование почвенных агрегатов.

По характеру взаимодействия органического вещества с минеральной частью почвы различают три группы органо-минеральных соединений:

- 1) гетерополярные соли;
- 2) комплексно-гетерополярные соли;
- 3) сорбционные комплексы.

Простые гетерополярные соли – гуматы и фульваты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов. Они образуются в результате обменной реакции между водородом карбоксильной COOH и фенольной OH функциональных групп гумусовых кислот и катионами почвенного раствора:

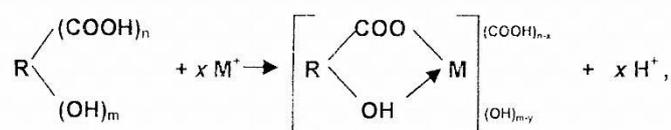


где: M – Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺.

Образовавшиеся фульваты и гуматы аммония и щелочных металлов, а также фульваты щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде и в почвах не накапливаются. Лишь в сильнощелочной среде при $pH > 10$ фульваты кальция и магния выпадают в осадок. Гуматы кальция и магния плохо растворяются в воде и образуют водопрочные гели, «цементируют» почвенные частицы, образуя водопрочную структуру, придают почвам темно-серую и черную окраску. В чистом виде гетерополярные соли гуминовых и фульвокислот, как правило, встречаются лишь на засоленных почвах. В других типах почв обычно формируются более сложные органо-минеральные производные, относящиеся к комплексно-гетерополярным солям.

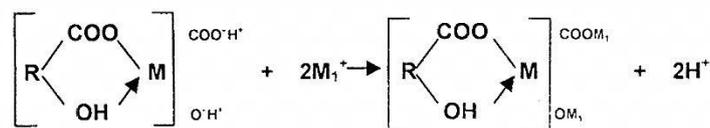
Комплексно-гетерополярные соли образуются при взаимодействии гумусовых кислот с катионами железа, алюминия, меди, цинка, никеля и других металлов за счет координационной и ионной связи. Характерная особенность этих соединений – вхождение металла в анионную часть молекулы и неспособность его к реакциям ионного обмена. К наиболее изученным соединениям этого типа относятся железо- и алюмогумусовые соединения.

Образование комплексно-гетерополярных солей может протекать по схеме:

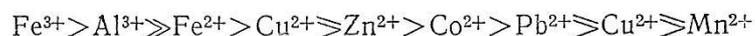


где: $M - Fe(OH)_2^+, Fe(OH)^{2+}, Al(OH)_2^+$ или $Al(OH)^{2+}$.

Такие комплексные соединения содержат металл в анионной части молекулы и катионы способные к обменным реакциям. Они обладают свободными карбоксильными и фенольными группами и поэтому могут вступать в дальнейшую реакцию с катионами одно-, двух- и трехосновных солей.



M_1 обозначает катионы сильных оснований - Na^+ и K^+ . В этой же позиции могут находиться катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} . Если оставшиеся свободными кислые функциональные группы не взаимодействуют с основаниями, то такие соединения проявляют себя как своеобразные металл-гумусовые кислоты. По способности образовывать соединения с гумусовыми веществами катионы образуют следующий ряд:



Положение металлов в этом ряду может несколько меняться в зависимости от химических особенностей гумусовых веществ, их происхождения и pH среды, в которой происходит реакция.

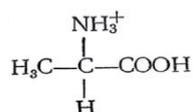
Емкость связывания металлов в комплексе в значительной степени зависит от химической природы самих металлов, состава гумусовых кислот и реакции почвенного раствора. Фульвокислоты связывают в комплекс больше железа и алюминия, чем гуминовые кислоты, а те и другие кислоты связывают больше

железа, чем алюминия, и поэтому придают почвам бурую окраску. Наиболее активными комплексообразователями в ряду гуминовых кислот являются бурые гуминовые кислоты, образующие прочные железогуминовые и в меньшей степени алюмогуминовые внутрикомплексные хелатные соединения. Емкость связывания железа в комплексно-гетерополярные соли гуминовых кислот колеблется от 50 до 150, алюминия – от 27 до 55 мг на 1 г ГК. Фульвокислоты имеют большую емкость. Они связывают в комплекс до 250 мг Fe и до 140 мг Al на 1 г ФК. Хелатные соединения гуминовых кислот с железом и алюминием менее подвижны, чем хелатные соединения фульвокислот. При избытке в растворе фульвокислот, создающих сильноокислую реакцию, они переходят в коллоидный раствор, в менее кислой среде они выпадают в осадок. Растворению железо- и алюмоорганических комплексов также способствует разбавление растворов. Чем больше содержание фульвокислот и степень разбавления растворов, тем более подвижны железо- и алюмоорганические комплексы с фульвокислотами.

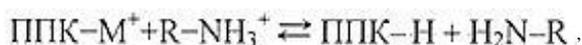
Наличие комплексных гетерополярных солей в почвенном растворе существенно изменяет растворимость и межфазное распределение, миграцию и аккумуляцию, доступность растениям соединений поливалентных металлов, особенно в тех почвах, растворы которых содержат большее количество органических веществ. Образование комплексных гетерополярных солей может происходить и в твердой фазе почвы при взаимодействии с сорбированным органическим веществом. В этом случае данный тип взаимодействия будет приводить к необменному комплексообразовательному поглощению катионов поливалентных металлов твердой фазой почвы. В условиях техногенных загрязнений почв образование комплексно-гетерополярных солей наблюдается с ионами металлов загрязнителей, что снижает опасное влияние химического загрязнения почв. Комплексно-гетерополярные соли могут взаимодействовать не только с катионами, но и с растворимыми фосфатами, пестицидами, снижая их подвижность почве.

Адсорбционные органо-минеральные соединения образуются путем сорбции гумусовых веществ на поверхности компонентов твердой фазы почвы. К ним относятся алюмо- и железогумусовые сорбционные комплексы, глино- и кремнегумусовые комплексы. Образование адсорбционных комплексов возможно за счет ионного обмена, хемосорбции и комплексообразовательной сорбции, интерламеллярного поглощения органических веществ.

«Ионная связь, – пишет Д.С. Орлов (1985), – может возникать в тех случаях, когда органическое вещество несет положительный заряд. Это могут быть органические катионы, например, аминокислоты при pH ниже изоэлектрической точки:



Механизм образования органо-минеральных производных в этом случае можно рассматривать как катионный обмен:



где: ППК – минеральная часть почвенного поглощающего комплекса,
M⁺ – насыщающий катион.

Если глинистая часть почвы насыщена водородным ионом, то такая Н-глина служит донором протонов:

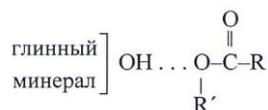


Большая часть гумусовых веществ несет отрицательный заряд, что влечет за собой поглощение анионов. Однако отрицательно заряженные ионы частично могут удерживаться электростатическими силами, поскольку на сколах кристаллов алюмосиликатов могут быть положительные заряды. В кислой среде это явление более заметно.

Значительное место в образовании минералоорганических соединений отводится водородным связям. Электроотрицательными атомами, между которыми возникает водородная связь, являются атомы кислорода на поверхности глинных минералов и атомы кислорода или азота гумусовых веществ. Кислород на поверхности глинного минерала образует водородную связь:



Гидроксильная группа минерала реагирует с кислородом эфирных групп:



Водородная связь с органическими веществами может осуществляться и за счет адсорбированных молекул воды».

Кроме названных способов взаимодействия минералов с органическими веществами существует еще один механизм, характерный исключительно для слоистых алюмосиликатов. Суть его состоит в том, что молекула органического вещества проникает в межпакетное пространство слоистого алюмосиликата и там закрепляется. Такое поглощение называют *интермицеллярным* или *интерламеллярным* (от англ. *lamella* – пластинка, тонкий слой). Сам процесс, как правило, называют *интеркалацией* (англ. *intercalation* – внедрение). В межпакетные промежутки слоистых алюмосиликатов сравнительно легко проникают аминокислоты, моносахариды, спирты и другие низкомолекулярные соединения. Интерламеллярное поглощение отрицательно заряженных молекул затруднено, т. к. частицы минералов сами также несут отрицательный заряд.

Алюмо- и железогумусовые комплексы образуются за счет химической реакции, происходящей на поверхности коллоидных гидроксидов железа и алюминия с функциональными группами гумусовых кислот, т.е. являются продуктами хемосорбции. В отличие от хелатных железогумусовых соединений в адсорбционных комплексах преобладает минеральная основа – аморфные гидроксиды железа и алюминия.

Кремнегумусовые комплексы, как правило, образуются за счет адгезионных сил (склеивания) в процессе дегидратации в виде пленок гумусовых

кислот или их солей на поверхности аморфных или кристаллических форм кремнезема. Число таких соединений зависит от величины удельной поверхности частиц кремнезема.

Глиногумусовые комплексы образуются при взаимодействии гумусовых кислот или их солей с обменными катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности глинных минералов в результате адгезии поверхностей при дегидратации компонентов за счет молекулярных сил. Сорбционная емкость глиногумусных комплексов возрастает с увеличением удельной поверхности минеральных частиц почвы. С илистой фракцией почвы связано наибольшее количество сорбированного гумуса. Как показали исследования Д.С. Орлова, проникновение фульвокислот в межпакетное пространство слоистых алюмосиликатов с расширяющейся решеткой возможно только при сильно кислой реакции (рН 2,5) почвенного раствора, т. е. рН порядка не более 2,5 единиц.

Образование органо-минеральных соединений может сопровождаться их миграцией в почвенном профиле или аккумуляцией на месте образования. Гуматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и легко перемещаются в почвенном профиле. Гуматы кальция плохо растворимы, гуматы магния относительно более подвижны и могут перемещаться по профилю в форме гидратированного золя. Фульваты щелочных и щелочно-земельных оснований хорошо растворимы в воде и могут легко мигрировать по профилю почвы. Гумусовые кислоты при взаимодействии с гидроксидами алюминия и железа способны частично переводить их в раствор в форме комплексных золь. При нисходящем токе почвенной влаги эти комплексные золи мигрируют по профилю почвы и при возрастании концентрации кальция переходят в состояние геля, выпадают в осадок. То же может происходить и при восходящих капиллярных токах.

В зависимости от гидротермического режима и минералогического состава почв прочность связи гумусовых кислот с минералами меняется. Процесс дегидратации, обогащенность почв солями кальция и минералами монтмориллонитовой группы способствуют образованию устойчивых малоподвижных органо-минеральных соединений. Повышенное увлажнение или обогащенность почв солями щелочных металлов ведет к пептизации органо-минеральных соединений и повышает их мобильность в почвенном профиле.

4.4.2.5 Гумус почвы и теории гумусообразования

Термин «гумус» использовался еще в античные времена римлянами, которые часто обозначали им почву в целом. Позднее это понятие относили к органическим веществам почв и компостов или к разным фракциям этих веществ, а также и к комплексным соединениям, получаемым действием химических реагентов на органические вещества. Начиная от Теофраста (371–287 гг. до н. э.) до Ю.Г. Валлериуса (1709–1785), в специальной литературе господствует понятие «*oleum unctuosum*» («мазеподобное масло») или «жир земли». Знаменитый шведский естествоиспытатель К. Линней (1707–1778) группировал почвы аналогично своей классификации растений. Среди разных типов почв у него можно найти: *humus daedalea* (садовая почва), *humus ruralis* (полевая почва), *humus latum* (навозная почва), *humus damascena* (глинистая почва), *humus chistosa* (краснозем). Ю.Г. Валлериус (1761) первым использует термин «гумус» как название для разложившегося органического вещества.

По определению Д.С. Орлова (1990), «гумус представляет собой совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в со-

став живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение, вернее, не участвующих в построении тканей таких остатков. Гумус – это индивидуальные органические соединения, продукты их взаимодействия, а также органические соединения, находящиеся в форме органо-минеральных образований».

Гумус – динамичная, сложная, хорошо организованная система с определенным соотношением компонентов, обусловленным биотермодинамическими факторами. Он образуется при разложении и гумификации органических остатков растительного и животного происхождения. При существующих химических и физико-химических методах анализа понятие «гумус» обозначает сложную смесь органических веществ, в составе которой количественно преобладают собственно гумусовые вещества. «Гумус, – пишет Ю.И. Ершов (2004), – это эмерджентный, то есть новый компонент почвы как биокосной системы, приобретенный в процессе ее развития из материнской породы. Он образуется только в почвах. Размеры накопления гумуса и его огромная планетарная роль в функционировании биогеоценозов и геосистем различных уровней и биосферы в целом позволяют говорить о специфической оболочке – гумосфере или гумусосфере, т. е. о гумусовой оболочке Земли, являющейся общепланетарным аккумулятором и распределителем углерода и универсальным экраном, удерживающим в биосфере углеродсодержащие соединения, защищая их от геохимического выноса в Мировой океан. Несмотря на очень незначительную мощность, гумусосфера определяет уровень почвенного плодородия и в значительной мере обеспечивает жизнь человечества». По образному выражению С.А. Вакмана (1937), гумус является «запасным источником и стабилизатором органической жизни на нашей планете». А.Д. Тэер (1808) считал гумус продуктом живого вещества и его источником.

Трансформация первичного органического вещества в почве происходит постепенно в несколько этапов. А.М. Лыков (1976) различает три этапа:

На первом этапе происходит химическое взаимодействие между отдельными органическими соединениями, поступающими в почву из разлагающихся остатков биоценоза. В качестве примера автор называет ароматические соединения клеточных стенок и белковые вещества, которые, по его мнению, могут вступать в химические реакции. Химическое взаимодействие между отдельными соединениями происходит при участии биологических и минеральных катализаторов. В роли биологических катализаторов чаще всего выступают фенолоксидазы, катализирующие процессы окисления полифенолов до хинонов. Высокая реакционная способность последних проявляется в энергичном взаимодействии их с азотсодержащими белковыми соединениями.

На втором этапе происходит механическая подготовка – перемешивание с почвой остатков биоценоза в результате жизнедеятельности почвенной фауны. Нельзя отрицать здесь и определенную биохимическую подготовку первичного органического вещества к микробному разложению при их прохождении через пищевой тракт почвенных животных.

На третьем этапе превращения органических остатков биоценоза в почве происходит минерализация их в результате деятельности микроорганизмов. В первую очередь минерализуются водорастворимые органические соединения, а также крахмал, пектины и белковые вещества. Значительно медленнее минерализуется целлюлоза, при разложении которой освобождается лигнин – соединение, весьма устойчивое к микробиологическому расщеплению.

Конечными продуктами превращений исходного органического вещества являются минеральные продукты: диоксид углерода, вода, нитраты, фосфаты, в анаэробных условиях – дополнительно сероводород и метан. Кроме того в почве в качестве продуктов метаболизма микроорганизмов

накапливаются муравьиная, уксусная, щавелевая и другие низкомолекулярные органические кислоты. Процессы минерализации органического вещества в почве носят экзотермический характер; при разложении 1 г сухого вещества освобождается 17-21 кДж энергии, участвующей в дальнейшем обмене веществ и энергии в почве. Часть продуктов биологического разложения остатков биоценоза превращается в особую группу высокомолекулярных соединений – специфические, собственно гумусовые вещества.

Гумусообразование (гумификация) – процесс образования высокомолекулярных гумусовых веществ специфической природы из промежуточных продуктов распада свежих органических веществ. Гумификация в широком смысле – совокупность процессов трансформации остатков биоценоза в гумус. В узком – фаза, следующая за разложением органических остатков; совокупность микробиологических и физико-химических процессов и построения новых молекул, т.е. образование высокомолекулярных веществ специфической природы. Иными словами термином «гумусообразование» обозначают все характерные процессы формирования и эволюции почв: разложение поступающих в почву свежих органических веществ растительного и животного происхождения, взаимодействие органических веществ с минеральной частью почвы, миграцию и аккумуляцию органо-минеральных соединений.

Интенсивность разложения растительных остатков и их гумификация зависят от соотношения С:N в них. Оптимальным, при котором гумификация растительных остатков протекает наиболее полно, является отношение С : N, равное 15–25: 1. Если оно превышает указанные значения процессы разложения замедляются, и происходит иммобилизация почвенного азота, а при меньших значениях – идет интенсивная минерализация органического вещества, в результате чего резко уменьшается количество новообразованного гумуса. Наибольшую ценность в качестве исходного органического вещества представляют растительные остатки многолетних бобовых трав, большое количество и благоприятный химический состав которых способствуют образованию значительного количества гумуса в почве. Наоборот, гумификация пожнивнокорневых остатков зерновых культур, имеющих широкое отношение С : N, протекает медленно, и полнота ее возрастает лишь под воздействием вносимых азотных удобрений. В пожнивных и корневых остатках клевера оно составляет 12-25:1, картофеля – 14-20:1, свеклы – 14-15:1, кукурузы – 30-40:1, горчицы – 35-40:1, зерновых и конопли – 40-50:1. При этом отношение С : N в корнях большинства культурных растений, за исключением картофеля, меньше, чем в стерне. Так, в соломе зерновых культур оно достигает 70-100.

Для количественной оценки процесса гумификации используют коэффициент гумификации K_g – доля поступающих в почву органических веществ, трансформирующихся в гумус при полном их разложении. Величина K_g рассчитывается в процентах или долях от годового количества поступающих в почву остатков биоценоза в пересчете на сухую массу. Расчетная величина K_g является усредненной, поскольку поступившие в почву органические вещества разлагаются и гумифицируются в течение нескольких лет. K_g сильно варьирует в зависимости от гидротермического режима, ботанического состава фитоценоза и количества органических остатков, а также характера их локализации. Коэффициенты гумификации органического вещества пожнивнокорневых остатков растений изменяются в пределах 0,05-0,20, органических удобрений – 0,10-0,30. Они выше для остатков многолетних бобовых трав, имеющих более благоприятное отношение С : N, и ниже для пропашных культур (картофеля,

овощей, корнеплодов), а также сидератов. М. Себейот рассчитал количество гумуса образующееся из растительных остатков сельскохозяйственных культур (табл. 41; цит. по А.И. Жукову, П.Д. Попову, 1988).

Таблица 41 – Количество гумуса, образующегося в почве за год из пожнивно-корневых остатков

Культура	Количество		Коэффициент гумификации
	пожнивно-корневых остатков, т/га сухой массы	образующегося гумуса, кг/га	
Сахарная свекла	3-6	450-900	0,15
Картофель	0,5	ничтожно мало	-
Пшеница	2-4	200-600	0,15
Ячмень	1-2	150-300	0,15
Кукуруза	5	750	0,15
Солома пшеницы	4	400	0,1
Люцерна 2-го года жизни	5-8	500-800	0,1
Люцерна 3-го года жизни	16-18	750-900	0,05
Рапс	1-1,5	200	0,15-0,20

Новообразование гумуса зависит от типа почвы. Так, в черноземах коэффициенты гумификации несколько выше, чем в дерново-подзолистых почвах или сероземах. Роль растений, относящихся к различным ботаническим семействам, в восполнении запасов гумуса в почвах неодинакова. Лишь при гумификации пожнивно-корневых остатков многолетних бобовых трав обеспечивается не только восстановление запасов минерализованного гумуса, но и увеличение его количества в почве. В среднем многолетние травы в зависимости от срока возделывания и уровня урожая накапливают в почве 0,5-1,0 т/га гумуса. При гумификации пожнивно-корневых остатков не бобовых культур израсходованный гумус восполняется лишь частично.

Существует ряд методов определения коэффициента гумификации. Прямое определение K_2 можно проводить в безгумусных субстратах (породах) при известном количестве поступающих или вносимых в почву органических веществ за определенный период. В пахотных почвах K_2 определяют в длительных опытах путем учета приращения гумуса на делянках с известными нормами органических удобрений по сравнению с исходным его содержанием в варианте без удобрений, при одинаковых культурах и агрофоне. Однако такие показатели не учитывают количество обновляющегося гумуса, а свидетельствуют лишь о его приросте. Поэтому правильнее их называть коэффициентами прироста гумуса. Величину K_2 можно оценить также по данным радиоуглеродного датирования возраста гумуса, сущность которого заключается в определении среднего времени пребывания (СВП) в составе гумуса углерода или его отдельных фракций по удельной активности распада ^{14}C . Величина, обратная СВП, соответствует доле углерода, обновляющегося в среднем за один год, и равна величине K_2 в долях запасов гумуса, поскольку количество минерализующегося гумуса в зрелых почвах равно количеству разлагающегося.

Почвоведы еще не пришли к единому мнению о природе гумуса и путях его формирования. Первое определенное мнение относительно природы этого процесса высказали одновременно и независимо друг от друга шведский агрохимик Ю.Г. Валлериус и наш гениальный соотечественник М.В. Ломоносов.

В первом научном руководстве по агрохимии «Химические основы земледелия» (1761) Ю.Г. Валлериус впервые дает определение понятия «гумус»: «Гумус есть земля... рыхлая, окрашенная в большинстве случаев в черный цвет; по мере впитывания воды сильно разбухает (расширяется) и делается губкообразным, при высыхании же становится пылеобразным ... имеет очень большое значение в развитии растений как средство, способствующее поглощению и задержанию «тучности» в окружающей среде». О происхождении гумуса Ю.Г. Валлериус высказывает следующие соображения: «гумус происходит путем разрушения растительности. Следовательно, гумус имеет очень большое значение в развитии растений, как средство, способствующее поглощению и задержанию «тучности» в окружающей среде».

В это же время М.В. Ломоносов в научном трактате «О слоях земных» (1761) высказал мнение, что «его происхождение не минеральное, но из двух прочих Царств природы, из животного и растительного, всяк признает»... «Известно, – писал он, – что именно от животных и растений происходит умножение черной садовой и огородной земли», об этом же свидетельствуют «жилые места и навозом удобренные пашни». Но откуда взялся перегной в лесах и лугах – «о том должно несколько подумать и высмотреть разные обстоятельства». «И каменные голые горы, – рассуждал он, – часто показывают на себе зелень мху молодого, которая после чернеет и становится землею; земля, накопясь долгою времени, служит после к произведению крупного мху и других растений... Итак, нет сомнения, что чернозем не первообразная и не первозданная материя, но произошел от согнития животных и растущих тел со временем».

М.В. Ломоносов считал, что почва возникает и развивается в результате воздействия растительности на горные породы. Влияние травянистой растительности на почву он описывает следующим образом: «То же должно рассудить и о лугах на черноземе, где трава не бывает скошена или стравлена от скота и в навоз перегнивает, тук земной умножая». Одним из возможных путей образования богатых перегноем почв ученый считал процесс перегнивания торфа. «А, как известно, – писал М.В. Ломоносов, – мох не только летом, но зимою растет под снегом; и для того не дивно, что мелкое впрочем сие прозябание весьма высоко подымается; так что в некоторых местах и дна не достигает. При сем весьма вероятно, что он снизу и подгнивает, обращаясь в черную землю». Он отмечал, что образование перегноя и накопление его в почве зависит не только от типа растительности, но и от характера горной породы и рельефа местности; указывал на неблагоприятное влияние на накопление перегноя песчаных пород, покатых склонов и пониженных участков рельефа: «...когда листопадной лес стоит на песку, то, конечно, тут песок глубок и чернозем в себя пожирает; или где на низких и покатых местах вымывает легкие черноземные частицы дождями и вдаль сносит, а песок, садясь скорее на дно, остается удобнее на старом месте».

Позднее был предложен ряд оригинальных гипотез и теорий происхождения тех громадных запасов гумуса.

Большой вклад в решение проблемы внес немецкий химик Ф.К. Ахард (1786), который первым разработал способ извлечения гумусовых веществ из торфа. Он распознавал также различные стадии образования гумуса и показал, что из более гумифицированных нижних слоев торфа щелочи извлекают значительно большее количество гумусовых веществ, чем из более молодых, верхних слоев. Более детально исследование гумусовых веществ провел швейцарский исследователь Н.Т. Соссюр. В 1804 г. вышел в свет его классический труд «Химические исследования жизнедеятельности расте-

ний», посвященный изучению питания растений и уделяющий значительное внимание также и гумусовым веществам. Н.Т. Соссюр уточнил старое определение перегноя и вопрос о его происхождении. Под перегноем он понимал черные вещества, образующиеся под влиянием кислорода воздуха и воды из отмершей растительности. Им впервые было показано, что углерод находится в перегное в более высоком соотношении с азотом, чем в растениях, из которых он происходит. Н.Т. Соссюр впервые выделил из перегноя его растворимую в воде часть, которая затем вошла в литературу под предложенным им названием «перегнойного экстракта» или «экстрактивного вещества».

Выдающимся вкладом в познание перегнойных веществ и их значения в земледелии являются работы немецкого ученого К. Шпренгеля (1826). Им были развиты идеи Н.Т. Соссюра об образовании и разложении перегноя и впервые даны описание и полные анализы перегнойной кислоты, большого количества ее солей и характеристика их свойств. К. Шпренгель впервые указал, что так называемые экстрактивные вещества Н.Т. Соссюра есть не что иное, как раствор «перегнойнокислых солей», т. е. гуматов. Существенный вклад в теорию гумификации внес и знаменитый шведский химик Й.Я. Берцелиус (1839). В своем фундаментальном сочинении «Учебник химии» он писал: «Гниющие на земле растительные вещества, в конце концов, оставляют черно-бурую порошоквидную массу, которую называют *Damterde, Humus, Terreau, перегной*. Весь растительный мир, который высыхает с окончанием вегетации зимой, превращается постепенно в перегной...»

Казалось бы, биологическое направление в теории гумусообразования имело все предпосылки для дальнейшего развития. Однако этот процесс длительное время рассматривался преимущественно с химических позиций. Важнейшими факторами гумусообразования считались исключительно экологические: влага, тепло, кислород атмосферного воздуха.

Существует несколько концепций гумификации, которые дополняют одна другую. Все они в той или иной степени подтверждены экспериментально.

4.4.2.5.1 Микробиологические концепции гумификации П.А. Костычева и С.П. Кравкова

Классические работы знаменитого французского микробиолога Л. Пастера (1857), приведшие к открытию биологической природы брожения, и последующее бурное развитие микробиологии послужили революционным, поворотным этапом в представлениях о процессах гумусообразования. С этого времени широкое развитие получают исследования гумусообразования как биологического процесса.

В России приоритет биологического направления в изучении процесса гумификации по праву принадлежит одному из основоположников почвоведения П.А. Костычеву. Он первым применил открытия в области микробиологии к изучению процессов разложения растительных остатков в почве и установил, что они являются непосредственными источниками перегноя, и их разложение сопровождается синтезом белковых веществ бактериями и грибами, развивающихся в огромных количествах на разлагающемся материале. В его представлении перегнойные вещества состоят не только из продуктов распада растительных остатков, но и из веществ, вновь синтезированных микробами, в частности из белковых соединений микробной плазмы. «Перегной, - писал П.А. Костычев (1885), – не мертвая масса, он в каждой точке дышит разнообразными проявлениями жизни». В своем фундаментальном

сочинении «Почвы черноземной области России: их происхождение, состав и свойства» (1885) он писал: «Геология... имеет второстепенное значение в вопросе о черноземе, потому что накопление органических веществ происходит в верхних слоях земли, геологически разнообразных, и чернозем является вопросом географии и физиологии высших растений и вопросом физиологии растений низших, производящих разложение низших веществ».

П.А. Костычев анализируя результаты опытов, имевших целью выявить причины разложения остатков биоценоза и формирование перегноя, пришел к выводу, что разложение органических веществ в почве происходит под влиянием бактерий, грибов и вследствие последующего химического взаимодействия составных частей разлагающегося вещества. По вопросу о том, каким условием определяется накопление перегноя в почве, ученый выдвинул известное ныне положение, что накопление перегноя в почвах может происходить только при условии, что разложение органических веществ меньше их поступления (на данной площади); если разложение и поступление равны, то накопления не происходит. При этом, чем меньше величина разложения по сравнению с поступлением, тем больше может быть при равных прочих условиях, накопление перегноя. Положение это, «как я думаю, – писал он, – может в значительной степени разъяснить наши понятия о процессе обогащения почв перегноем. Не признавая этого положения, мы всегда будем склонны думать, что для накопления в почве органических веществ необходимо особенное плодородие почвы; на самом деле обогащение почвы перегноем может происходить и при незначительных урожаях растений».

Изучая происхождение черноземов, П.А. Костычев пришел к выводу, что накопление в почве органических веществ может зависеть только от корней растений; просачивание и снос органических веществ в глубокие слои может иметь сравнительно с корнями ничтожное значение и при том чисто местное, а не всеобщее. Образование чернозема он считал результатом «сгнивания корней» и утверждал, что даже при обильном удобрении почвы органическими веществами количество органического вещества в почве уменьшается, если на полях не возделываются травы, т.е. противопоставил господствовавшему в тот период химическому направлению изучения перегнойных веществ почвы – биологическое. Таким образом, П.А. Костычев неразрывно связывал образование перегноя почв с микробиологической трансформацией растительных остатков, хотя и не расширял механизм этих процессов.

Дальнейшее развитие микробиологическая концепция П.А. Костычева получила в трудах С.П. Кравкова, в научном творчестве которого важное место занимали исследования процессов минерализации и гумификации поступающих в почву органических остатков растительного и животного происхождения. Результаты этих исследований опубликованы в серии статей 1905-1913 гг. и в двух монографиях. Из них первая «Материалы к изучению процессов разложения растительных остатков в почве» в 1908 г. защищена в качестве магистерской диссертации, а за вторую «Исследования в области изучения роли мертвого растительного покрова в почвообразовании» – в 1912 г. ученый получил степень доктора агрономии.

Значение этих работ трудно переоценить. Это было первое не только в русском, но и в мировом почвоведении экспериментальное исследование биогеохимии современного почвообразования. Широко поставленные экспериментальные исследования почвенных процессов методом моделирования в сочетании с полевыми наблюдениями показали, что скорость разложения и качественный состав образующихся при этом продуктов зависят как от природы растений, так и в

особенности от действия внешних факторов – температуры и влажности. В отличие от свежих растительных материалов, из которых первыми выщелачивались калий, магний и соединения серы, разлагающиеся растительные остатки с наибольшей скоростью и почти нацело в течение первых двух-трех недель теряли щелочноземельные основания, и, если по условиям эксперимента они подвергались вымыванию, подобно тому, как это имеет место в подзолистых почвах, в разлагающейся массе накапливались органические кислоты и процессы дальнейшей трансформации резко замедлялись. В опытах без промывания, где кальций и магний оставались в разлагающемся материале, окислительные процессы протекали более интенсивно, органические кислоты не накапливались, и кислотность водных вытяжек была намного меньше, чем это было в опытах с промыванием. Примечательно далее, что наряду с уменьшением кислотности в серии опытов без промывания в водных вытяжках также резко снижалось содержание щелочноземельных оснований, т. е. происходило их вторичное физико-химическое поглощение продуктами гумификации. Следовательно, минерализация и гумификация растительных остатков не являются независимыми друг от друга процессами, они тесно между собою связаны и в своем развитии взаимообусловлены.

«Мои предыдущие опыты, – писал С.П. Кравков в докторской диссертации, – с определением количества органических веществ, переходящих в водный раствор из растительных остатков, а также с выяснением возможности поглощения и прочного закрепления этих растворов почвой послужили исходным пунктом для дальнейших в этом направлении опытов и наблюдений, которые в результате еще более утвердили меня в мысли, что ближайшим и непосредственным источником в почве гумусообразования являются именно растворы, получающиеся из разлагающихся растительных остатков». Этой точки зрения ученый придерживался и позже. Так, он писал: «Признав, главным образом, водорастворимые продукты разложения за источник гумусообразования, легко себе представить процессы проникновения гумусовых веществ в более глубокие горизонты почвенной толщи, процессы их послойного распределения в почвенном профиле, часто наблюдаемые явления обогащения перегнойными веществами пониженных частей рельефа за счет более повышенных, явления иллювиальных процессов. Самый же процесс построения органо-минерального комплекса (процесс гумификации) надо себе рисовать, с этой точки зрения, как процесс физического, физико-химического и чисто химического взаимодействия упомянутых соединений с минеральной субстанцией почвы».

Отмечая важную роль микроорганизмов в процессах трансформации растительных остатков, С.П. Кравков говорил: «Процессы разложения растительных и животных остатков, влекущие за собой образование и накопление в почвенной толще различных органических соединений, представляют собой явления почти исключительно микробиологического порядка. Микроорганизмы принимают деятельное участие не только в процессах разложения органических веществ, но и в тех превращениях которые претерпеваются минеральной частью почв». В своем классическом учебнике «Почвоведение» (1934) он писал: «Гумификация органических соединений происходит в почве под влиянием... как биологических, так и химических факторов. Подводя все процессы гумификации под одну общую схему, можно предположить, что первым этапом этих процессов является гидролитический распад разнообразных углеродистых соединений, т. е. распад сложной углеродистой цепи на более простые части. Второй этап в формировании гуминовой кислоты выражается в энергичной потере воды и в явлениях внутреннего уплотнения».

4.4.2.5.2 Гипотеза ароматизации и конденсации А.Г. Трусова

А.Г. Трусов подтвердил и развил положение теории П.А. Костычева об участии в образовании перегнойных веществ продуктов микробного синтеза. Он уточнил, что легкоусвояемые органические соединения являются лишь косвенным источником гумуса, т. к. предварительно превращаются в плазму микроорганизмов. Прямым источником гумусовых веществ автор считал трудноусвояемые органические вещества – лигнин, танины и другие соединения ароматической природы. Продукты их распада окисляются, конденсируются и превращаются в темноокрашенные гумусовые вещества. По его мнению, гумификация – это процесс окисления и конденсации относительно простых, мономерных промежуточных продуктов пиррольных и бензольных соединений, которые образуются при взаимодействии диоксида углерода и аммиака, выделяемых микроорганизмами, и кислорода воздуха.

Гуминовую кислоту А.Г. Трусов (1917) рассматривал как «сложную смесь органических соединений, в которую входят продукты гумификации дубильных, белковых и инкрустирующих веществ, некоторых жирных и эфирных масел, вероятно хлорофилла и смол». Сам термин «гуминовая кислота» автор брал в кавычки. Способ образования второго компонента гумусовых кислот – фульвокислот он не обсуждал. «Обоснованием этой оригинальной и очень стройной гипотезы, – пишет Н.А. Туев (1989), – были многочисленные опыты по гумификации различных органических соединений и различных растительных остатков с последующим определением количества образующейся гуминовой кислоты, а также логические умозаключения, основанные на хорошо известной уже в то время способности фенолов, хинона и пиррола к окислению и конденсации. Эти представления о конденсации гуминовых кислот из таких простых молекул, как хиноны, фенолы, ароматические аминокислоты, пиррол, индол, скатол, А.Г. Трусов развивал тогда, когда учения о высокомолекулярных соединениях не существовало. Опираясь на данные органической и физической химии начала XX в., он начинал суждения о вероятном механизме гумификации с этих простых, известных в то время продуктов распада растительных остатков. Достаточно указать, что для лигнина А.Г. Трусов привел формулу С. Гросса и Ф. Бевана – $C_{19}H_{22}O_9$, из которой следовало, что молекулярная масса лигнина равна 394 (для лигноцеллюлозы она неизвестна). Никаких экспериментальных данных о том, что при разложении растительных остатков идет конденсация мономеров, у А.Г. Трусова не было. Учение о высокомолекулярной природе всех главнейших компонентов растительных тканей было разработано значительно позднее».

4.4.2.5.3 Теория ароматической природы гумусовых кислот А.А. Шмука

Существенный вклад в изучение природы органического вещества почвы внес наш соотечественник академик А.А. Шмук, который начал исследования этой проблемы еще в 1914 г. на кафедре земледелия Петровской земледельческой и лесной академии. Однако наиболее результативным был период 1922–1935 гг., когда он возглавлял кафедру агрохимии Кубанского сельскохозяйственного института. Именно в это время А.А. Шмук провел первые исследования гумусного состояния Кубанских черноземов, разработал уникальные для своего времени методы определения содержания гумуса и его состава. «Состав почвенного органического запаса сложен, – писал он, –

в нем могут находиться и находятся, в зависимости от условий микробиологической деятельности, крайне разнообразные вещества, попадающие в почву вместе с растительными остатками. Мы можем встретить в числе этих продуктов любое вещество, синтезированное в растительных клетках, начиная от простейших кислот и кончая сложнейшими белками... Мы находим в нем:

1. Группу отмерших надземных органов растений и корней на разных стадиях их разложения. Эта группа по своему химическому составу содержит преимущественно клетчатку, инкрустирующие вещества, пентозаны, дубильные вещества, смолы, жиры, воска и другие соединения. По приблизительным подсчетам на 1 га ежегодно вносится в культурные почвы от 3 до 5 т растительных остатков.

2. Группу веществ животного происхождения: сюда относятся плазма и покровы населяющих почву насекомых, червей и многих других животных организмов. Химический состав этой группы весьма разнообразен и в ней может быть отмечен хитин, не попадающий в почву вместе с растительными остатками, а вносимый вместе с покровами насекомых. Величина этого запаса органического вещества значительно меньше, чем попадающего в форме растительных остатков.

3. Весьма разнообразные и отдельные химически индивидуальные соединения, полученные в результате биохимических и химических превращений обеих групп и образованные в результате деятельности микроорганизмов. Обычно не накапливаются в почве в больших количествах.

4. Плазму бактерий и грибов, населяющих почву в тем больших количествах, чем больше органических веществ попадает в почву и чем благоприятнее условия для микробиологического их разложения. По своей химической природе эта группа преимущественно представлена не белковыми веществами; она отличается сравнительным постоянством своего состава и играет важнейшую роль в формировании органического запаса почвы. Количественно эта группа, как увидим ниже, представлена также весьма значительно в почвах.

5. Специфические органические вещества, характерные для почвы, не находящиеся в составе растительных или животных остатков и не продуцируемые отдельными микроорганизмами в порядке их специфической жизнедеятельности, а образуемые в почвах своеобразным путем из белковых веществ, плазматических тел микроорганизмов и лигнинов растительных остатков – гуминовые кислоты».

Наиболее характерной частью гумуса А.А. Шмук считал гуминовые кислоты, своеобразная природа которых не вызвала у него сомнений. Он рассматривал их не как соединения индивидуальной природы, а как группу веществ, обладающих общими чертами строения. Глубоко справедливым является выдвинутое А.А. Шмуком положение, что систематизация гумусовых веществ на группы по признакам растворимости в тех или иных растворителях условна; различное отношение к последним может быть объяснено различным состоянием одного и того же вещества. А.А. Шмук формулировал представление о гуминовых кислотах как о высокодисперсных суспензиях, стоящих как бы на грани между коллоидами и кристаллоидами, но в то же время обладающих рядом типичных признаков, свойственных веществам в коллоидном состоянии: способностью осаждаться электролитами, адсорбционными свойствами, склонностью к набуханию.

Весьма важной частью исследования А.А. Шмука является изучение форм органического азота почвы. Он был склонен считать азот конституционной частью гуминовых кислот. Еще в начале своей научной деятельности А.А. Шмук показал, что азот почв имеет белковое происхождение, т. к. соот-

ношение групп моно- и диаминокислот в почвенном азоте соответствует таковому в белках растительного и животного происхождения. Позже он установил аналогичный факт и для гуминовых кислот. Учитывая, что азотсодержащие органические соединения растительных остатков весьма быстро разлагаются микроорганизмами, А.А. Шмук считал, что почвенный азот в целом, и азот гуминовых кислот в частности, несомненно, имеют вторичное происхождение: источником их является плазма микроорганизмов.

А.А. Шмук первый установил ароматическую природу почвенных гуминовых кислот (1924). До него немецкий ученый химик Гоппе-Зейлер (1889) показал аналогичный факт для гуминовых кислот, выделенных из торфа и бурого угля. Сохранив методику работы Гоппе-Зейлера (сплавление с концентрированным КОН при температуре 245°), А.А. Шмук нашел в продуктах сплава гуминовой кислоты из чернозема ароматические продукты распада белков (индол, скатол, пиррол, протокатеховая кислота). Основываясь на том, что ароматические аминокислоты (триптофан, тирозин, фенилаланин), а тем более органические соединения жирного ряда, при щелочной плавке не образуют ощутимых количеств производных фенолов, он считал, что состав продуктов сплава указывает на присутствие в гуминовых кислотах бензольного ядра. Таким образом, А.А. Шмук пришел к выводу о наличии в молекуле гуминовой кислоты двух компонентов: органического азотсодержащего соединения (микробного происхождения) и бензольного ядра, которые находятся в химической связи друг с другом, а не в виде простой смеси.

Представления А.А. Шмука о строении гуминовой кислоты, в сочетании с соображениями А.Г. Трусова о механизме превращения ароматических соединений в гумусовые вещества через окисление (ферментами) до хинонов и дальнейшую конденсацию и уплотнение последних, приводят по существу к современному представлению о гуминовых кислотах как о продуктах конденсации ароматического соединения (окисленного биохимическим путем до хинона) с азотсодержащим веществом белкового происхождения.

Оценивая работы А.А. Шмука, этого блестящего исследователя и искусного экспериментатора мы должны отнести его к плеяде тех ученых, которые внесли основополагающий вклад в решение проблемы почвенного гумуса.

4.4.2.5.4 Лигнинная теория Ф. Фишера

В начале XX столетия немецкими химиками У.Х. Доре и Р.К. Мюллером было доказано, что при разрушении дерева «корабельным сверлильщиком» (*teredo navalis*) целлюлоза и гемицеллюлоза быстро исчезают, а лигнин остается нетронутым. Эти результаты несколько позднее были подтверждены исследованиями англичанина Д. Кониа, который показал, что при переваривании растительных тканей травоядными животными целлюлоза подвергается разложению значительно быстрее, чем лигнин. Ряд оригинальных экспериментов по данной проблеме выполнили немецкие биохимики Ф. Фишер и Х. Шредер (1921). Они помещали целлюлозу, лигнин, древесину и сфагновый мох в неорганические питательные растворы; последние заражались микрофлорой, содержащейся в суспензии почвы; смесь компостировалась при 37 °С в течение 30 суток. Развитие грибов имело место в случае добавления к среде мха, древесины и целлюлозы, но не лигнина. Эти наблюдения привели Ф. Фишера к заключению, что лигнин является источником природных гуминовых кислот (рис. 65).

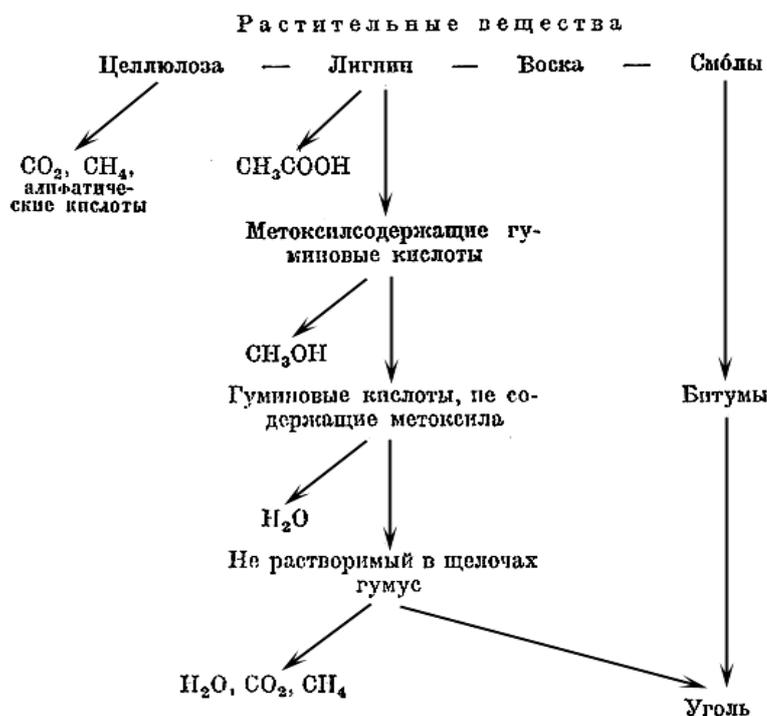


Рисунок 65 – Механизм образования гумуса в природных условиях

Лигнинную теорию происхождения гумуса Ф. Фишер подкрепил фактами химического и биологического характера, которые можно свести к следующим положениям:

1. Количество лигнина в разлагающейся древесине и торфе увеличивается с возрастом растений.

2. Лигнин в противоположность целлюлозе дает начало образованию ароматических веществ; гуминовые кислоты также содержат ароматические соединения.

3. Лигнин и гуминовая кислота содержат метоксильные группы, количество которых уменьшается в процессе разложения. В состав целлюлозы метоксильные группы не входят.

4. По природе лигнин и гуминовая кислота являются веществами кислого характера, могут соединяться с основаниями; они оба обладают способностью к обмену основаниями, хотя и в различной степени.

5. При нагревании лигнина с водными растворами щелочей они превращаются в метоксилсодержащие гуминовые кислоты; целлюлоза же таких изменений не претерпевает. При высоких температурах метоксил отщепляется и превращается в метиловый спирт.

6. При обычной температуре лигнин и гуминовая кислота не растворимы в концентрированных кислотах, причем степень устойчивости возрастает в зависимости от возраста торфа и последующих стадий разложения.

7. Окисление лигнина под давлением приводит сначала к образованию гуминовых, а затем ароматических кислот. При окислении бурого угля под давлением получается кислота с бензольным, а не фурановым кольцом.

8. Лигнин и гуминовая кислота могут окисляться слабыми окислителями (перманганат калия, пероксид водорода).

9. Лигнин и гуминовая кислота растворимы в щелочах и осаждаются кислотами. Эта связь, однако, не количественная и зависит от природы исходного материала или метода выделения.

10. В спирте и пиридине лигнин и гуминовая кислота частично растворимы, причем степень растворимости их также зависит от метода приготовления препаратов; некоторые препараты лигнина и гумуса полностью растворимы в спирте.

11. Под действием большинства грибов и бактерий лигнин и гуминовая кислота не разлагаются вовсе, или же разлагаются с большим трудом.

«Лигнинная теория образования гумуса в том виде, – писал С.А. Ваксман (1937), – в каком ее предложил Ф. Фишер, не может быть полностью принята. Она не может объяснить некоторых явлений, наблюдаемых при образовании гумуса в почвах и компостах. Кроме того, накопилось некоторое количество данных, указывающих на то, что целлюлоза в известной мере участвует в образовании гумуса... Лигнинная теория происхождения гумуса оставляет без внимания роль органических азотистых соединений в образовании гумуса, особенно в почвах, низовых торфах и компостах. Содержание органического азота в гумусе достигает 5 %; следовательно, большая часть составных частей гумуса включает в свой состав азотистые соединения. На основании этого можно сделать заключение, что хотя лигнин без сомнения в весьма значительной степени содействует образованию гумуса, но и другие растительные вещества и микробные тела также играют важную роль в этом процессе».

4.4.2.5.5 Экзоэнзимная гипотеза В.Р. Вильямса

Существенный вклад в развитие микробиологических основ гумусообразования внес наш знаменитый соотечественник ученый-агропочвовед В.Р. Вильямс. В начале своей научной деятельности он рассматривал гумусовые вещества как сложные промежуточные продукты разложения растительных остатков, формирующиеся под воздействием биохимической деятельности микроорганизмов. «Отжившее растение, – писал В.Р. Вильямс (1902), – тотчас после смерти делается добычей низших организмов – бактерий и грибов, которые разлагают вещества, входящие в состав растения. Конечными продуктами деятельности этих организмов являются углекислый газ, вода и аммиак; если разложение в почве происходит без доступа воздуха, т. е. с участием анаэробных бактерий, то к этим веществам надо прибавить свободный азот и метан. Но к таким продуктам процесс разложения не может прийти непосредственно: между органическими остатками и конечными продуктами их разложения есть целый ряд более сложных промежуточных веществ; эти вещества вообще носят название перегноя, или гумуса». Однако в более поздних работах В.Р. Вильямс (1940) отходит от этих представлений и последовательно развивает гипотезу о гумусовых кислотах как экзоэнзимах микроорганизмов, выделяющихся прижизненно во внешнюю среду. По этому поводу он пишет: «Взгляд ученого слагается под влиянием изученных и анализируемых им фактов; накопились новые факты, осветили вопрос иначе – и ученый должен изменить свой взгляд или ему остается подтасовывать новые факты под готовое, заранее сложившееся мнение или взгляд, ведь иначе не было бы и прогресса в науке».

В.Р. Вильямс (1932) подверг существовавшие к тому времени методы химического исследования перегноя критике, показав их необоснованность.

Он указал, что «почти все исследователи пользуются для извлечения перегнойных веществ растворами гидратов щелочей, их углекислых солей или фосфорнокислых щелочей. При этом получается сложнейшая вытяжка из всех живых и мертвых элементов почвы, и считать черную жидкость, вытекающую из почвы при этих условиях, за раствор перегнойных веществ нельзя. Такую черную жидкость можно получить из любого органического тела: муки, соломы, сена, опилок, трупа любого животного». Не менее ошибочны попытки отождествления, на основании только сходства цвета, искусственных перегнойных веществ с природным перегноем почвы. «Старая химия, – писал В.Р. Вильямс, – считала перегной промежуточным продуктом распада растительных остатков. Но перегнойные вещества принадлежат к наиболее сложным органическим веществам; они гораздо сложнее белков, углеводов и жиров и, следовательно, не могут быть продуктами их распада. Все перегнойные вещества содержат азот, но могут образовываться и из безазотистых углеводов; промежуточные продукты не могут накапливаться в природных условиях, а перегной скопляется на земной поверхности в колоссальных количествах». Поэтому установившиеся взгляды на перегнойные вещества и существующие методы их исследования он считал ошибочными. В.Р. Вильямс предложил совершенно иную методику исследования перегноя. Он стал изучать перегнойные вещества непосредственно в природе лизиметрическим методом. В лизиметры были помещены по 4 м³ почв и почвообразующих пород, и в них в течение ряда лет поддерживались природные условия анаэробного и аэробного бактериального и грибного процессов разложения. Все количество воды, собранное под каждым лизиметром, ежедневно в течение года точно измерялось, отфильтровывалось через фильтр и затем выпаривалось. Таким образом перегнойные вещества извлекались из почвы природным слабым раствором почвенных солей в воде атмосферных осадков. Чтобы получить достаточное для исследования количество перегнойных веществ, пришлось выпарить в среднем до 5 млн. см³ жидкости из каждого лизиметра. Таким методом В.Р. Вильямс установил, что свежееобразованные в природных условиях перегнойные кислоты растворимы в воде и могут быть получены в кристаллическом состоянии.

«В настоящее время, – писал В.Р. Вильямс, – перегной рассматривается как продукт биологического синтеза незеленых микроорганизмов, разрушающих органическое вещество, продукт порядка экзоэнзимов, выделяемых микроорганизмами с целью разрушения органического вещества, служащего источником энергии или пищи для организма».

Направленность биохимических процессов и особенность химизма почвенного гумуса, по В.Р. Вильямсу, определяются биоценозом: древесная растительность, грибы, актиномицеты и анаэробные бактерии способствуют синтезу фульвокислот растворимых в воде и способствующих подзолообразованию; луговая травянистая растительность и ассоциирующиеся с ней аэробные и анаэробные микроорганизмы обуславливают синтез бурых гуминовых кислот; травянистая степная растительность в комплексе с аэробными микроорганизмами обеспечивают формирование гуминовых кислот. В последующих исследованиях экспериментально была показана возможность синтеза темноокрашенных гумусоподобных соединений различными группами микроорганизмов (Лях С.П., Рубан Е.А., 1972; Мирчинк Т.Г., 1976; Звягинцев Д.Г., 1987; Гельцер Ф.Ю., 1990).

Взгляды В.Р. Вильямса на перегнойные вещества почвы подверглись критике со стороны И.В. Тюрина (1937), который писал: «...несмотря на большой интерес развиваемого В.Р. Вильямсом взгляда о перегнойных кис-

лотах, мы лишены возможности пока принимать во внимание даваемую им характеристику свойств перегнойных кислот, ввиду несоответствия этой характеристики с действительным составом гумуса. Что же касается взгляда на перегнойные кислоты как на групповые продукты жизнедеятельности (экзо-энзимы) различных микроорганизмов, то это представление находится в противоречии с хорошо известным разнообразием продуктов жизнедеятельности различных микроорганизмов в пределах каждой из тех крупных групп (грибов, аэробных и анаэробных бактерий), которые имеет в виду В.Р. Вильямс».

Несмотря на то, что В.Р. Вильямс предложил весьма обобщенную схему гумусообразования, он обратил внимание на комплекс факторов гумусообразования и среди них на источники органического вещества, «разлагатели» и условия гумусообразования.

4.4.2.5.6 Лигнопротеиновая теория С.А. Ваксмана

Основоположник американской школы ученых-гумусников С.А. Ваксман (1937), основываясь на том, что из всех органических соединений, входящих в состав растительных остатков, наибольшей устойчивостью к разлагающему действию микроорганизмов обладает лигнин, а также тот факт, что в процессе разложения этих остатков происходит накопление протеиновых комплексов и во всех анализированных им почвах упомянутые вещества составляют до 80 % всего органического вещества, делает заключение, что почвенный гумус состоит из основного и сложного комплекса – ядра, включающего в себя фракции, главным образом, лигнина и протеина. Образование лигнопротеинового комплекса, по его предположению, происходит в результате химической конденсации по типу шиффовых оснований, т.е. азотметиловых соединений. Это основное ядро, по мнению ученого, сопровождается рядом других веществ, которые или остались от разложения остатков биоценоза, или были синтезированы благодаря жизнедеятельности микроорганизмов. Среди этих сопутствующих составных частей почвенного гумуса автор называет гемицеллюлозу, высшие спирты, органические кислоты, жиры и воска.

На рисунке 66 приведена схема С.А. Ваксмана, изображающая механизм образования в почве гумуса при разложении растительных остатков. Наиболее ценной частью его концепции является последовательно проводимая им идея об обязательном участии лигнина в образовании наиболее устойчивой части гумусовых веществ. Однако нельзя согласиться с ним в том, что не существует специфического процесса гумификации и не менее специфических его продуктов – гумусовых кислот.

В настоящее время накоплены многочисленные экспериментальные данные, показывающие, что в процессе гумусообразования лигнин претерпевает существенные изменения. Его участие в образовании гумусовых соединений идет через разложение и высвобождение структурных единиц, которые и служат материалом для формирования гумуса. Помимо лигнина, растительные ткани содержат еще и ароматические соединения типа полифенолов различного происхождения, значение которых в образовании гуминовых кислот нельзя отрицать. Нельзя также исключить участие в гумусообразовании и дубильных веществ. Весьма существенно и то, что лигнопротеинаты и природные гумусовые вещества различаются между собой. Кроме того, образование ароматических соединений возможно и из продуктов микробного синтеза. В частности, многие микроорганизмы имеют темную пигментацию,

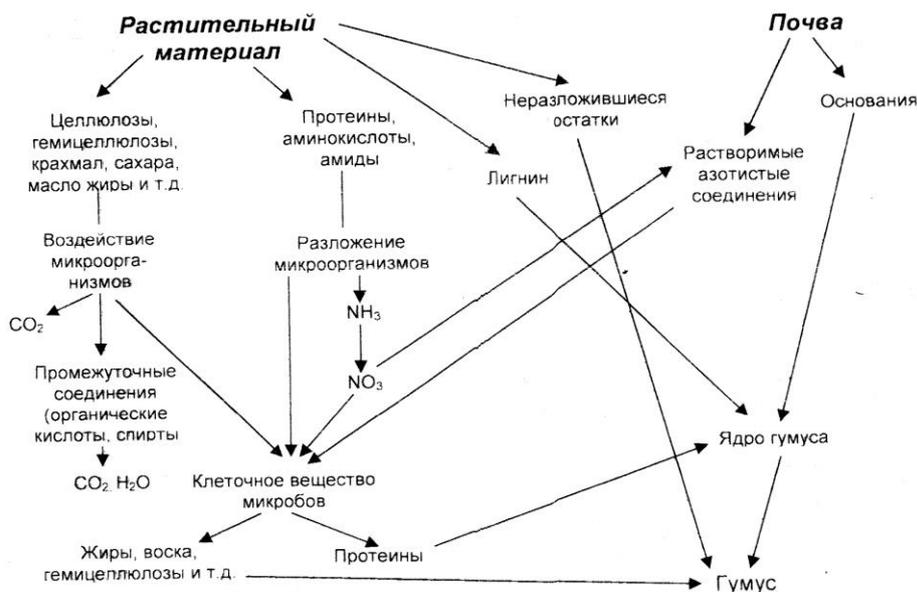


Рисунок 66 – Схема механизма образования гумуса в почве

и химическая природа их пигментов близка к гумусовым соединениям. Допустимо также образование соединений ароматического ряда из алифатических веществ биохимическим путем. Следовательно, лигнин растительных остатков не может рассматриваться как единственный источник ароматических соединений, входящих в состав гумуса, но, несомненно, это – один из основных источников его образования.

4.4.2.5.7 Уронопротеидная гипотеза К.И. Рудакова

Образование гумуса, по мнению К.И. Рудакова (1949), может происходить в процессе развития растений при взаимодействии корневой системы с почвенными микроорганизмами, образующими протопектиназу. «Как известно, – писал он, – молодые клеточные стенки практически состоят из чистой клетчатки – нерастворимого полисахарида, довольно стойкого в отношении микробного воздействия. Между молодыми клеточными стенками образуется так называемая «срединная пластинка», состоящая из пектиновых веществ, отчасти гемицеллюлоз. Состав пектиновых веществ межклеточного вещества различных растений не однороден. В типичных случаях они представляют собой протопектин, имеющий сложную молекулу, составленную из галактозы, галактуроновой кислоты, арабинозы, метилового спирта, солей магния и калия, пектиновой кислоты. Протопектин не растворим в воде, но легко превращается в растворимый пектин под воздействием фермента протопектиназы. Последний широко распространен как у высших растений, так и у многих микроорганизмов».

К.И. Рудаков предположил, что гумус будет образовываться из двух компонентов: протеинов, синтезируемых микроорганизмами, и полиуронидов, образующихся под воздействием ферментов протопектиназы и пектиназы на межклеточных веществах корня растения. В результате взаимодействия

полиуронидов и протеинов и образуются вещества, условно называемые им «уронопротеидами». Эти вещества обладают клеящими свойствами и под влиянием солей кальция или же промораживания приобретают сильно выраженную цементирующую способность. Поэтому автор относит их к группе так называемого активного гумуса, который участвует в образовании водопропрочных структурных агрегатов в почве. Только те формы полиуронидов, которые легко усваиваются микробной клеткой, предполагал он, могут вступить в ней во взаимодействие с протеином и принять участие в образовании активного гумуса. Иными словами, К.И. Рудаков считал гумусообразование внутриклеточным процессом: микробная клетка воспринимает полиурониды из окружающей среды и, подвергаясь в дальнейшем автолитическому распаду, дает начало образованию уронопротеидного комплекса.

Для экспериментального подтверждения такого пути образования активного перегноя он провел многочисленные вегетационные и полевые опыты на ряде сельскохозяйственных культур. Суть его опытов заключалась в том, что перед посевом в бесструктурную почву семена обрабатывались суспензиями бактерий, содержащих фермент протопектиназу разной степени активности. По окончании вегетации растений определялся агрегатный состав этих почв. Анализы показали, что почвы в тех вариантах, где посев производился семенами, зараженными активными протопектиназными бактериями, число водопропрочных агрегатов – от 0,25 до 3 мм, возросло на 20-30 % по сравнению с контролем. Особенно энергичными участниками образования активного гумуса оказались клубеньковые бактерии. Если в среде, где они развиваются, содержалась галактоза, при окислении которой образуется галактуроновая кислота, способная вступать во взаимодействие с протеинами, то активный гумус образуется в значительных количествах. Именно на этом основании К.И. Рудаков и пришел к выводу, что активный гумус возникает внутриклеточно. Роль бобового растения в этом случае, по мнению автора, сводится только к синтезу галактозы и галактуроносовой кислоты, которые в клетках клубеньковых бактерий вступают во взаимодействие с протоплазмой и после автолиза клеток дают активный гумус. Так как галактоза и галактуроносовая кислота содержатся в составе межклеточных веществ тканей бобовых растений, то эти растения и должны способствовать образованию активного гумуса в почве, тем более, что при их посредстве входит в реакцию и кальций. Роль же протопектиназных бактерий сводится исключительно к освобождению галактуроносовой кислоты и галактозы из состава межклеточников растений. Такова, по мнению ученого, схема образования активного гумуса в почве.

В составе гумуса К.И. Рудаков различает: 1) прогумусовые вещества – первичные образования, за счет которых идет дальнейшее формирование гумуса (эти вещества способны склеивать почвенные частицы); 2) активный гумус – вещества, «цементирующие» почвенные комочки и придающие им прочность (при разложении его образуются питательные для растения соединения); 3) стабильный гумус – вещества, «цементирующие» почвенные комочки, трудноразлагаемые и поэтому не принимающие значительного участия в корневом питании растений; 4) инактивный гумус – вещества, обладающие стабильностью, но не играющие роли ни в создании прочной структуры почвенных агрегатов, ни в корневом питании растений вследствие их слабой минерализации.

4.4.2.5.8 Теория окислительной полимеризации В. Флайга

Наиболее ярким представителем полимеризационных гипотез гумификации является немецкий ученый В. Флайг. На основании многочисленных модельных опытов по синтезу искусственных гуминовых кислот из хинонов и аминокислот, он предложил схему гумификации, в которой она рассматривается как синтетический биохимический процесс, основной реакцией которого является окислительная полимеризация, развивающаяся при обязательном участии ферментов оксидаз и, прежде всего, фенолоксидаз (рис. 67).

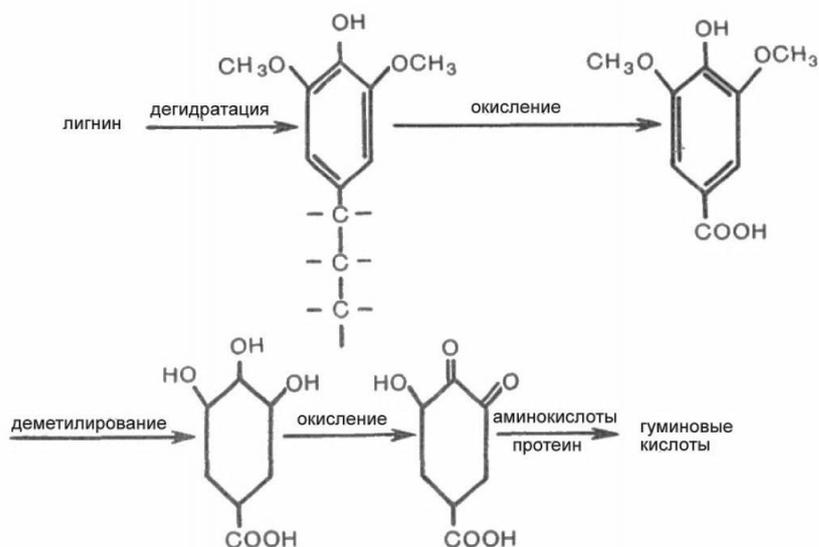


Рисунок 67 – Схема образования гуминовых кислот из лигнина

Изучение процесса гумификации растительных остатков, проведенное В. Флайгом (1962), показало, что образование гуминовых кислот из продуктов распада лигнина начинается раньше его расщепления на мономеры. На первом этапе происходит биологическое окисление лигнина до фенолкарбоновых кислот; в дальнейшем гумификация сопровождается разрывом боковых цепей, деметилированием, возрастанием количества карбоксильных групп и присоединением азота, часть которого связывается очень прочно в молекулы образующейся гуминовой кислоты.

Гуминовые кислоты, по В. Флайгу, являются продуктами окислительной полимеризации веществ фенольной природы с аминокислотами, образующимися при распаде белков. Источниками веществ фенольной природы являются лигнин и любые другие фенолсодержащие органические соединения. Автор не затронул механизм образования карбоксильных групп в гуминовых кислотах и формирования центральной и периферической частей молекулы. Таким образом, в работах В. Флайга видна двойственность его взглядов на процесс гумификации. В последних работах он признает возможность гумификации лигнина до расщепления его на мономеры, описывая процесс дегидратационной полимеризации продуктов его разложения, но не обсуждает путей образования фульвокислот, не признавая, очевидно, их самостоятельного существования в почве.

4.4.2.5.9 Меланоидная гипотеза С.М. Манской и Т.В. Дроздовой

Меланоидины – темноокрашенные аморфные азотсодержащие продукты ферментативной конденсации аминокислот с углеводами и их производными. Они могут образовываться из самых разнообразных соединений, содержащих свободные аминогруппы и карбонильные группы. Азотистыми компонентами могут быть соли аммония, амины, аминокислоты, полипептиды, белки. К соединениям со свободной карбонильной группой принадлежат восстанавливающие сахара, глиоксаль, метилглиоксаль, уроновые кислоты, аскорбиновая кислота.

Наши соотечественники С.М. Манская и Т.В. Дроздова (1964) показали возможность образования меланоидинов из глюкозамина и хитина и предложили схему вероятных путей образования гуминовых кислот (рис. 68).

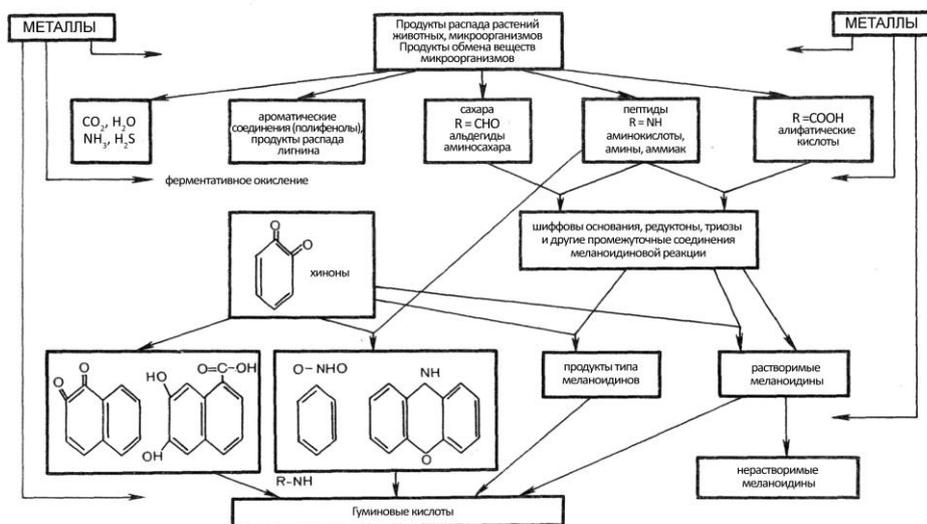


Рисунок 68 – Схема образования гуминовых кислот

Одной из первых реакций образования гуминовых кислот, по мнению С.М. Манской и Т.В. Дроздовой, является ферментативное окисление ароматических соединений с образованием хинонов, источником которых являются продукты распада лигнина – полифенолы. Хиноны взаимодействуют с аминосоединениями по типу образования диаминобензохинонов гетероциклических соединений и меланоидинов. В процессе дальнейшей конденсации продукты взаимодействия хинонов с аминосоединениями образуют молекулу гуминовой кислоты.

Таким образом, меланоидная гипотеза С.М. Манской и Т.В. Дроздовой предусматривает на первом этапе глубокий гидролитический распад исходных органических соединений (белки, углеводы, лигнин), а затем синтез сложной молекулы гуминовой кислоты из относительно простых продуктов разложения путем окислительной конденсации, развивающейся вне живой клетки организмов.

4.4.2.5.11 Теория окислительного карбоксилирования И.В. Тюрина

Значительное место в развитии проблемы гумификации принадлежит академику И.В. Тюрину. По сути, он является основоположником советской школы ученых-гумусников. Основная черта гумификации по И.В. Тюрину (1937) – реакции медленного биохимического окисления высокомолекулярных веществ, имеющих циклическое строение. Во всем разнообразии процессов гумификации он выделил две основные категории процессов: 1) разложение исходных органических остатков биоценоза и синтеза микробной плазмы; 2) новообразование, или синтез гуминовых веществ. Схематическое представление процессов превращения остатков биоценоза в почвах приведено на рисунке 69.

Исходное органическое вещество разлагается под влиянием микроорганизмов, почвенной фауны и абиотических факторов. Продукты разложения (соединения циклического характера) и синтезированная микроорганизмами плазма в результате окисления и полимеризации с участием катализаторов дают устойчивые гумусовые соединения. Процессы разложения, считает И.В. Тюрин, обуславливают реакции гидролитического распада, разрыв углеродных цепей и циклов, восстановление и окисление и сопровождаются выделением энергии. Сложные органические вещества в конечном итоге подвергаются полной минерализации. Этим процессам распада сопутствует синтез веществ, составляющих клетки микроорганизмов, также подвергающихся разложению после их отмирания. Процессы новообразования гуминовых веществ обусловлены способностью ряда органических веществ к реакциям частичного окисления, полимеризации и уплотнения или взаимной конденсации. Осуществляются эти реакции под влиянием кислорода воздуха при участии минеральных катализаторов и ферментов. В них участвуют лигнин, танины, ароматические аминокислоты и другие вещества циклического строения, образующиеся в качестве промежуточных продуктов распада свежих остатков биоценоза.

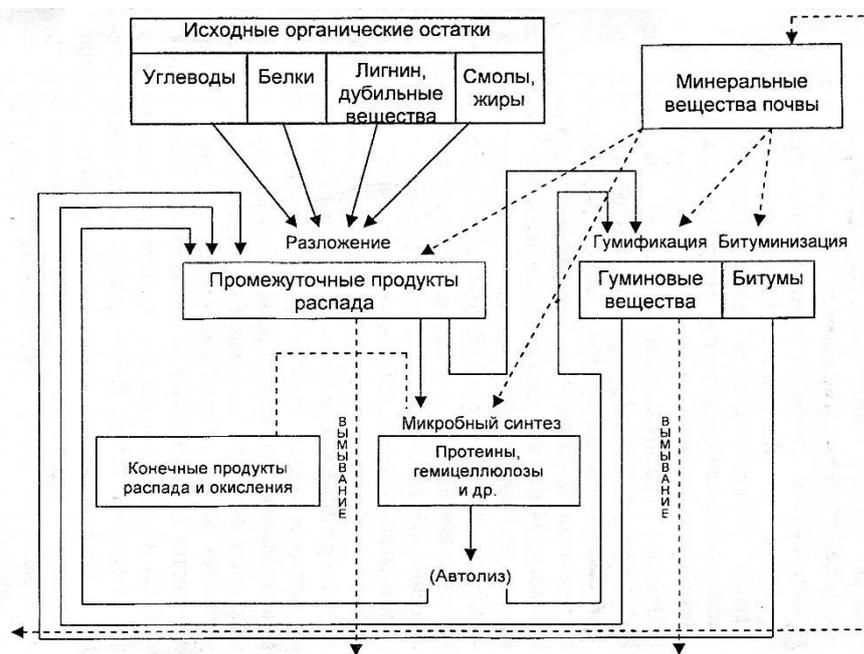


Рисунок 69 – Схема превращения органического вещества в почве

Исследуя возможность гумификации различных компонентов органических остатков, И.В. Тюрин детально рассматривал механизм преобразования лигнина, считая его окислительным процессом, развивающимся при участии ферментов оксидаз и аммиака. Гумификация лигнина, как указывает автор, должна сопровождаться уменьшением количества метоксильных и накоплением фенолгидроксильных и карбоксильных групп. Детально рассмотрена им и гумификация белков. И.В. Тюрин высказал предположение о том, что наряду с процессами взаимной конденсации протеинов с таннидами и лигнином возможна конденсация белков с уже образовавшимися гуминовыми веществами, вследствие чего формы азота в гуминовых веществах должны быть очень разнообразны.

4.4.2.5.12 Биохимическая гипотеза Я.В. Пейве

Гипотеза образования гумуса в результате последовательных биохимических реакций с участием почвенных микроорганизмов, так называемая биохимическая гипотеза, опубликована в 1961 г. академиком Я.В. Пейве. Согласно ей все остатки биоценоза подвергаются в почве разложению и гумификации при участии различных групп микроорганизмов. Вначале ими используются наиболее доступные для них органические вещества: углеводы, белки, аминокислоты и частично целлюлоза. Далее разложению подвергается основная масса целлюлозы, лигнин и другие стойкие вещества, имеющие циклическую структуру. Для бактерий, разлагающих углеводы, при этом необходимо наличие в среде минерального азота, который, по мнению Я.В. Пейве, образуется в почве в результате жизнедеятельности плесневых грибов и сапрофитных бактерий, вызывающих с помощью своих ферментов процессы аммонификации белковых веществ. Актиномицеты разлагают циклические органические вещества, обладающие прочной структурой, в том числе и гуминовые кислоты (рис. 70).

Микроорганизмы используют не все продукты разложения органического вещества. Какая-то часть более устойчивых органических веществ, имеющих циклическое строение, не подвергается распаду и накапливается в почве, образуя вместе с продуктами микробного синтеза ряд гумусовых кислот. К таким веществам – потенциальным источникам гумусовых кислот, – относятся лигнин, целлюлоза, белковые вещества, фенолы и бактериальная плазма. Этот процесс Я.В. Пейве представляет следующим образом: «...микроорганизмы, используя для своей жизнедеятельности углеводы, могут сами синтезировать ароматические вещества, которые участвуют в последующих реакциях конденсации вне микробной клетки и входят в состав почвенного гумуса. Но микроорганизмы не могут синтезировать гуминовые кислоты как таковые. Бактериальные ферменты типа полифенолоксидаз окисляют полифенолы почвенного органического вещества до хинонов, которые затем конденсируются с полипептидами и аминокислотами, образуя первичные частицы гуминовых кислот».

Согласно биохимической теории образования гумуса, гуминовые и фульвокислоты могут образоваться из различных соединений. Это определяет их неоднородность и подтверждает, что гуминовые кислоты не являются химически индивидуальными соединениями.

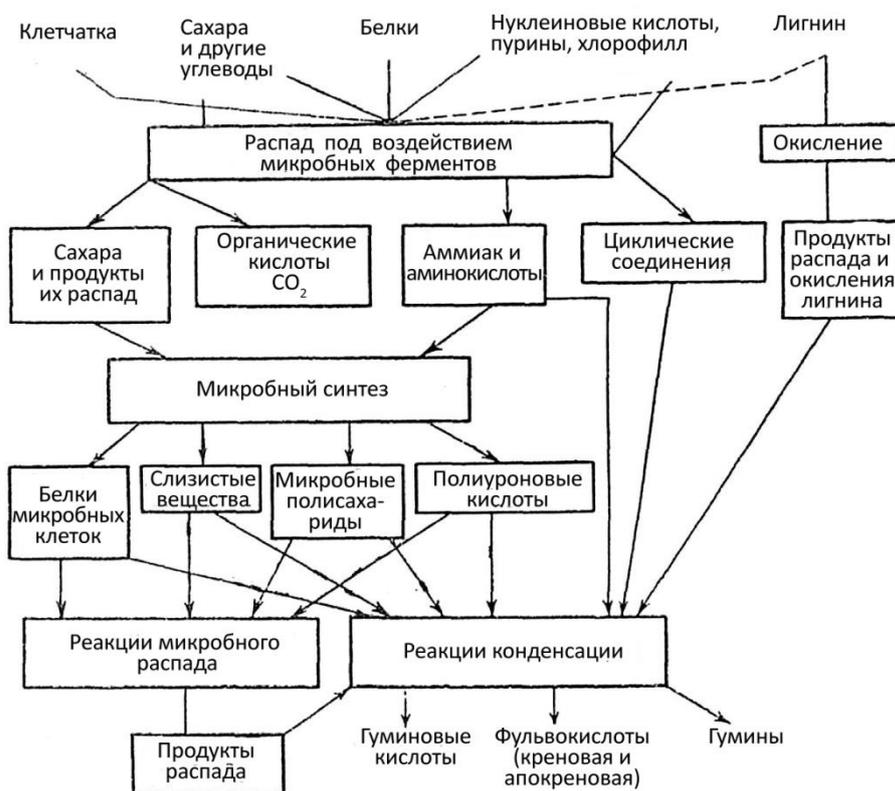


Рисунок 70 – Схема распада органических соединений в почвах и синтез гумусовых кислот

4.4.2.5.13 Конденсационная гипотеза М.М. Кононовой

Конденсационная гипотеза предполагает, что органические остатки (биополимеры) полностью распадаются до мономеров, которые затем конденсируются и полимеризуются, образуя гумусовые вещества. Классическая конденсационная гипотеза изложена в трудах М.М. Кононовой (1963, 1972). Ею сформулированы основные положения и предложена оригинальная схема процесса гумификации (рис. 71):

- 1) гумификация растительных остатков сопровождается минерализацией входящих в них компонентов до CO₂, H₂O, NH₃ и других продуктов;
- 2) компоненты растительных тканей могут служить источниками структурных единиц в форме: а) продуктов распада (фенольные соединения образуются из лигнинов, таннидов и других соединений подобного типа); б) продуктов метаболизма (фенольные соединения – это метаболиты, образующиеся при использовании углеводов микроорганизмами); в) продуктов распада и ресинтеза (аминокислоты и пептиды образуются при разложении белков и являются продуктами метаболизма микроорганизмов);
- 3) важным звеном процесса формирования гумусовых веществ является конденсация структурных единиц, которая происходит путем окисления фенолов ферментами типа фенолоксидаз, через семихиноны до хинонов, и взаимодействия последних с аминокислотами и пептидами;



Рисунок 71 – Схема гумификации органических веществ в почве

4) заключительное звено процесса формирования гумусовых веществ – поликонденсация (полимеризация) является химическим процессом. При гумификации органических остатков отдельные звенья процесса тесно координированы и могут протекать одновременно.

Таким образом, согласно воззрениям М.М. Кононовой, специфической реакцией гумификации является конденсация фенольных соединений и хинонов с аминокислотами и пептидами. Эта реакция сначала дает темноокрашенные прогуминовые вещества, а затем наступает реакция поликонденсации (полимеризации) образовавшихся и прогуминовых веществ с возникновением высокомолекулярных продуктов. В качестве экспериментального подтверждения осуществимости этой специфической реакции она использовала образование темноокрашенных гуминоподобных соединений из различных фенолов при воздействии ферментов фенолоксидаз. Д.С. Орловым (1990) экспериментально подтверждено образование темноокрашенных продуктов конденсации пиротехина и лизина, спектры которых в интервале 400-750 нм сходны со спектрами гуминовых кислот.

4.4.2.5.14 Концепция биохимического окисления Л.Н. Александровой

Схема гумусообразования, разработанная Л.Н. Александровой (1980), включает, с одной стороны, процессы распада органических остатков, синтез, гумификацию, взаимодействие гумусовых веществ с минеральной частью почвы и, с другой - процесс минерализации и вовлечения минеральных компонентов в биологический круговорот (рис. 72).

Механизм гумификации Л.Н. Александрова представляет как биохимическое окислительное кислотообразование, причем «структурными единицами» гуминовых кислот являются высокомолекулярные промежуточные

продукты разложения органических остатков – белки, дубильные вещества, углеводы, лигнин. Окислению подвергаются все структурные компоненты лигно-углеводной матрицы, доступные ферментным системам почвенных микроорганизмов. Автор выделяет три основных этапа процесса гумификации: 1) новообразование гумусовых кислот; 2) их дальнейшая гумификация и консервация; 3) медленное постепенное разрушение гумусовых кислот. Прохождение этих трех этапов складывается из следующих звеньев: окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекулы, фракционирование и дальнейшая трансформация новообразованных гумусовых кислот и процессы взаимодействия их с минеральной частью почвы.

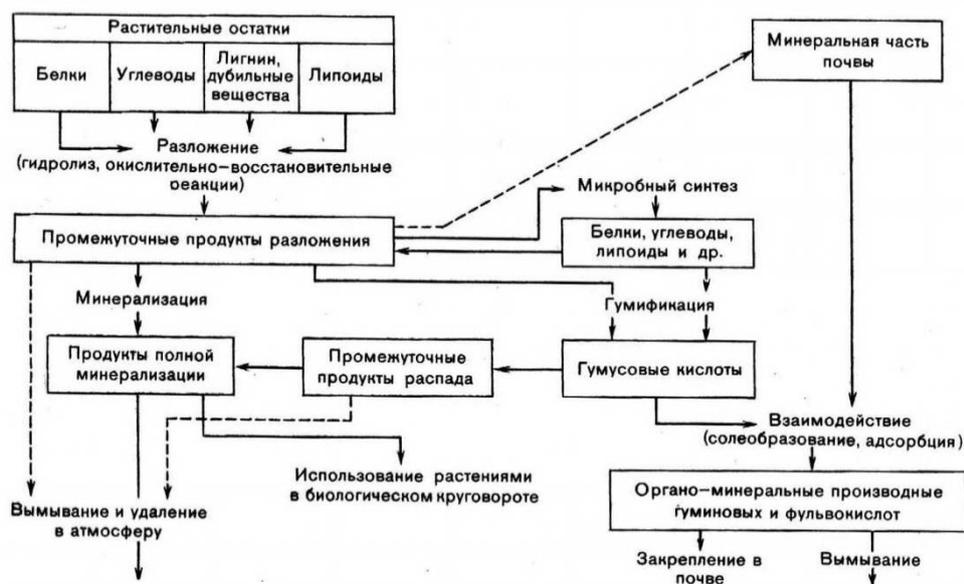


Рисунок 72 – Схема процесса гумусообразования в почве

Первым этапом процесса гумификации является формирование системы новообразованных гуминовых кислот, которые называют «молодыми». Одновременно с кислотообразованием идет и второй характерный процесс гумификации – формирование азотистой части молекулы гуминовых кислот. Она присутствует в форме иона аммония, амидов, остатков аминокислот и аminosахаров, а также гетероциклических или ароматических компонентов. На первом этапе происходит и фракционирование образующихся гумусовых кислот по степени растворимости на группу гуминовых и фульвокислот. В результате взаимодействия с минеральной частью почвы образуются органо-минеральные соединения.

Вторая стадия выражается в постепенном нарастании ароматизации вследствие частичной деструкции алифатических цепей путем гидролиза и процессов окисления при участии окислительных ферментов. Стадия минерализации гумусовых веществ завершает процесс их трансформации. Она осуществляется при участии многообразной системы экзоферментов почвенных микроорганизмов. Основные реакции здесь – гидролиз и оксиредукция, в результате которых происходит гидролитическое расщепление молекул гумусовых соединений, разрушение гетероциклических и ароматических группировок и в конечном итоге полное окисление продуктов распада до NH_3 , H_2O , и CO_2 .

Возможно, что какие-то фрагменты молекул гумусовых веществ ароматической природы еще на стадии неполного разложения, взаимодействуя с новообразованными соединениями, повторно включатся в процесс гумификации.

Скорость и характер гумификации зависят от ряда факторов, среди которых Л.Н. Александрова (1980) называет количество и характер поступления растительных остатков, их химический состав, водный и воздушный режимы, реакцию среды и окислительно-восстановительные условия, интенсивность микробиологической деятельности и групповой состав микроорганизмов, а также гранулометрический, минералогический и химический состав минеральной части почвы. Анализ этих факторов в их взаимодействии позволил ей охарактеризовать основные типы гумификации органических остатков в почве: фульватный, гуматно-фульватный, фульватно-гуматный и гуматный.

4.4.2.5.15 Фрагментарная теория А.Д. Фокина

Теорию гумусообразования предложенную А.Д. Фокиным (1986), приводим в изложении самого автора. Исследования процесса гумификации, проведенные с использованием органических веществ, меченных радиоактивным изотопом ^{14}C , показали, что участие отдельных поликомпонентов растительных остатков и сам механизм и последовательность включения продуктов разложения в состав гумусовых веществ зависят от сочетания ряда факторов, среди которых важное значение имеют локализация поступающих органических остатков (на поверхность или в корнеобитаемый слой почвы), наличие или отсутствие водной миграции органического вещества в профиле почвы, наличие или отсутствие фонда сформированного гумуса и некоторые другие.

Гумификация рассматривается не абстрактно, как некий самостоятельный процесс, а в неразрывной связи с конкретными условиями образования и функционирования данной почвы. Так, в черноземах при поступлении органических остатков в корнеобитаемый слой и ограниченных масштабах водной миграции была обнаружена почти полная минерализация (до конечных продуктов) простых мономерных соединений: фенолов, кислот жирного ряда, аминокислот, сахаров и преимущественное включение в состав гумуса углерода из лигнина. В подзолистых почвах при поступлении органических остатков на поверхность почвы в сочетании с промывным типом водного режима происходит водная миграция растворимых мономеров в минеральную часть профиля и их последующее частичное включение в состав гумусовых веществ за счет конденсационных процессов. Нерастворимые биополимеры – лигнин, клетчатка и другие, могут принять участие в формировании гумусового профиля только после их разложения и образования относительно простых водорастворимых продуктов.

Использование меченого органического материала позволило также установить, что полный цикл гумификации «в чистом виде», от исходных веществ до формирования системы гумусовых соединений, осуществляется на начальных стадиях формирования почвы. В большинстве современных почв, гумусовый профиль которых уже сформировался, включение продуктов разложения свежих растительных остатков в состав гумусовых веществ происходит в значительной мере по типу, названному «фрагментарным обновлением гумуса». Его суть состоит в том, что продукты разложения не формируют целиком новую гумусовую молекулу, а в результате конденсации сначала включаются в периферические фрагменты уже сформированных молекул; затем,

после частичной минерализации, они образуют более устойчивые циклические структуры. Таким образом, атомный и фрагментарный состав почвенного гумуса постоянно обновляется за счет новых поступлений органического материала. При этом периферические фрагменты обновляются в несколько раз быстрее, чем ядерные. Существование такого механизма показано путем прямого изучения включения меченых органических веществ в состав гумусовых молекул, а затем подтверждено косвенно, методом отдельного радиоуглеродного датирования ядерных и периферических фрагментов почвенного гумуса. При этом периферические фрагменты оказались заметно «моложе» ядерных.

Методом изотопных индикаторов было также установлено, что продукты разложения включаются практически одновременно во все фракции почвенного гумуса, различающиеся по молекулярным массам, причем в количествах, приблизительно пропорциональных содержанию этих фракций. Таким образом, сформированный почвенный гумус как бы регулирует свое не только количественное, но и качественное воспроизводство, действуя как своеобразная матрица (этот способ назван матричной достройкой гумуса). Наличие «матричного» механизма отчасти объясняет относительную стабильность качественного состава гумуса в почвах различного типа. Эту стабильность очень трудно изменить, воздействуя через внешние факторы.

Методом изотопных индикаторов с использованием меченных ^{14}C гумусоподобных соединений было также показано наличие иного механизма обновления гумусовых веществ в профиле подзолистых почв за счет обменной молекулярной сорбции целых гумусовых молекул, поступающих в составе почвенного раствора из зоны формирования гумуса (лесная подстилка) в минеральную часть профиля, содержащую некоторое количество гумуса, способного к обменным процессам. Этот механизм назван молекулярным обменно-сорбционным обновлением.

Итак, при различных естественных условиях и путях формирования и обновления образуется устойчивый комплекс специфических гумусовых веществ, отличающихся в известных пределах общими чертами строения и свойств.

4.4.2.5.16 Кинетическая теория Д.С. Орлова

Теоретический анализ интенсивности гумусообразования и глубины гумификации (Н) провел Д.С. Орлов (1977). Он разработал *кинетическую теорию гумификации*, согласно которой в процессе гумификации происходит отбор наиболее термодинамически устойчивых органических соединений с катионами кальция, магния, алюминия и железа. Глубину гумификации он описал уравнением:

$$H = f(Q \cdot I \cdot t),$$

где: Q – общая масса ежегодно поступающих в почву растительных остатков;
 I – интенсивность трансформации растительных остатков, зависящая от скоростей отдельных стадий процесса, пропорциональная биохимической активности почв;
 t – биологически активное время⁴⁸ воздействия почвенной биоты на поступившие остатки, близкое к продолжительности безморозного периода.

⁴⁸ Биологически активное время - это отрезок времени, в течение которого создаются благоприятные условия для роста и развития растений, жизнедеятельности микроорганизмов, когда активны микробиологические и биологические процессы.

Каждый из перечисленных факторов имеет сложный и не вполне однозначный характер. Так, величина Q не включает ту часть растительных остатков, которые потребляются почвенными животными, но она обязательно учитывает остатки самих животных и их экскременты. Величина H должна находиться в прямой, но не обязательно прямолинейной зависимости от Q . Глубину гумификации⁴⁹ в первом приближении можно связать с общим уровнем биохимической (или биологической) активности почв, полагая, что с возрастом I увеличивается и величина H .

Использование кинетической теории гумификации позволяет понять причины своеобразия гумуса разных природных зон и предвидеть его свойства в зависимости от массы исходных химических компонентов, биологической активности и времени ежегодной гумификации. Исследования Д.С. Орлова показали, что усиление биохимической активности почв и продолжительности вегетационного периода в зональном ряду почв способствует формированию гуматного гумуса и наиболее зрелых гуминовых кислот. В условиях, которым лучше всего отвечают черноземы, отбор устойчивых продуктов гумификации («зрелые» гуминовые кислоты, наиболее богатые бензольными циклами, с наибольшей оптической плотностью) происходит наиболее активно. В этих почвах неспецифические органические вещества, фульвокислоты и периферическая часть гуминовых кислот быстрее минерализуются и вовлекаются в реакции трансформации. В противоположность этому в кислых подзолистых почвах при сравнительно прохладной погоде летом, а также в южных засушливых почвах, где период трансформации органических остатков сокращен за счет летнего иссушения, вероятнее всего сохранение слабогумифицированных компонентов и неспецифических соединений. В таких почвах в составе гумуса, как правило, преобладают фульвокислоты, обнаруживается значительное количество неспецифических соединений, а сами гуминовые кислоты слабо обуглерожены, содержат много азота и в них велика доля периферических алифатических цепей.

По Д.С. Орлову, скорость отдельных стадий гумификации в конкретной обстановке зависят от условий, в которых они осуществляются:

1) условия, или факторы, изменяющие активность почвенной микрофлоры: температура, влажность, рН, окислительно-восстановительный потенциал, содержание подвижного алюминия, пищевой режим;

2) условия, или факторы, изменяющие устойчивость самих трансформируемых соединений: структура преобразуемых веществ, минералогический состав почв, обогащенность почв кальцием, карбонатами или полуторными оксидами.

4.4.2.5.17 Теория свободнорадикальной полимеризации фенолов Л.А. Гришиной

Опираясь на результаты своих многолетних исследований и глубокого анализа литературных данных, Л.А. Гришина (1986), описала основные микропроцессы образования гумусовых веществ в почве. Приводим их в кратком ее изложении, поскольку суждения автора оригинальны и побуждают исследователей к разработке новых теорий трансформации органического вещества в почве. В самом обобщенном виде взаимосвязь между основным

⁴⁹ Глубина гумификации – это степень преобразования органических остатков в специфические гумусовые вещества.

источником гумусовых веществ и самими гумусовыми веществами Л.А. Гришина описывает как постоянно идущий распад, доходящий до разных степеней, и одновременно постоянно идущий синтез, начинающийся с любого этапа разложения (рис. 73).

При формировании ядра молекулы гумусовых кислот преимущественная роль принадлежит ароматическим соединениям, источником которых является, прежде всего, лигнин. Продукты распада лигнина, соединяясь с флавоноидами, образуют темноокрашенный продукт типа гуминовой кислоты. В достройке молекул гумусовых кислот могут принимать участие мономеры, фрагменты любых биологических макромолекул. Одним из основных процессов гумусообразования Л.А. Гришина считает свободнорадикальную полимеризацию производных бензола через стадию семихинонов с последующей реакцией окисления. Главными источниками фенольных соединений в почве являются лигнин и таниды растений. Некоторая часть аренов, т. е. ароматических углеводородов, вновь синтезируется в почве микроорганизмами. Реакции окислительного отщепления микроорганизмами могут свести молекулу лигнина к мономерам ароматических кислот типа C_6-C_3 или C_3-C_1 . При участии оксидаз может идти окислительное декарбоксилирование с последовательным отщеплением CO_2 вплоть до образования хинонов. Следовательно, разложение лигнина может происходить тремя путями:

1. Разложение идет до паракумарового, синапового, кониферилового спиртов, которые могут окисляться до кислот типа C_6C_1 (ванилиновая, сиреневая, бензойная и др.) и типа C_6C_3 (коричная, кумаровая, феруловая и др.).

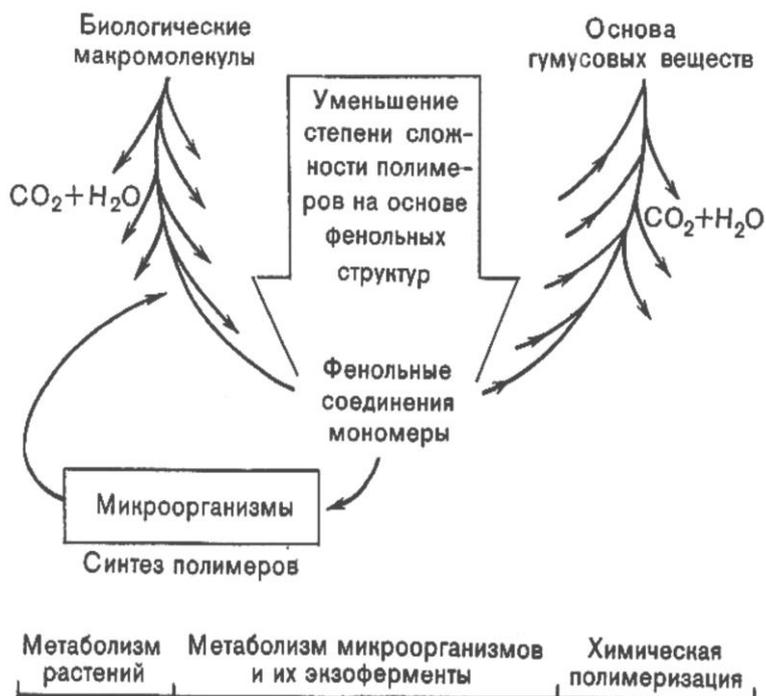
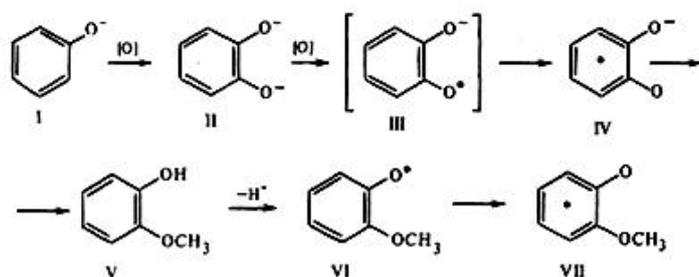


Рисунок 73 – Схема образования гумуса в почве

2. Разложение идет путем окисления всех боковых C_1 -группировок, затем метоксильных, затем окисляется весь пропиловый «хвост». В итоге освобождаются фенолы, оксифенолы и метоксифенолы. Следует отметить, что до последних этапов доходит небольшое количество соединений. В процессе разложения присутствуют все структуры переходного порядка.

3. Дальнейшее расщепление может идти двумя путями и осуществляется полифенолоксидазами (лакказами). Первый путь – введение кислорода в кольцо, разрыв его и в конечном итоге – распад до компонентов, которые могут поступить в цикл Кребса. Второй путь – дегидрогенизация фенолов с образованием семихинонов, если отщепляется один атом водорода, и хинонов, если отщепляются два атома водорода.

Простые компоненты типа фенола (I) или метоксибензола при участии фермента лакказы могут окисляться до оксибензола, пирокатехина (II) и гваякола (V). Последние в процессе дальнейшего окисления при участии лакказы и других фенолоксидаз способны образовать свободные радикалы (III, IV), которые переходят в форму с делокализованным электроном (IV, VII):



Аналогично совершаются превращения оксикислот. В процессе дегидрогенизации отрывается атом водорода, образуется резонансная структура, способная к полимеризации. С момента образования свободных радикалов начинают происходить спонтанные процессы свободнорадикальной полимеризации фенолов. Они, по мнению Л.А. Гришиной, могут начинаться с любого этапа разложения. Если полимеризация начинается с более простых соединений, путь ее удлиняется, если же с более сложных – укорачивается. Если радикал взаимодействует с нерадикальным соединением, идет процесс продолжения или роста цепи. Если взаимодействуют два радикала между собой, тогда цепь радикальной реакции гасится и для продолжения полимеризации нужна новая инициация при участии фенолоксидазы.

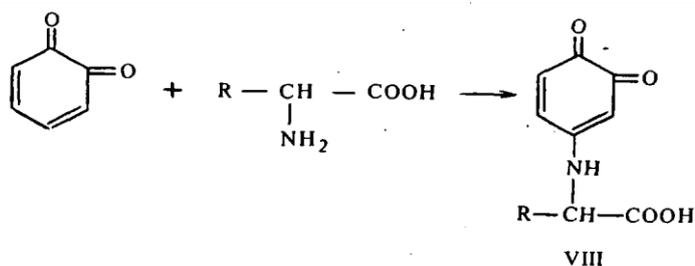
При полимеризации радикалов образуются не только линейные, но и двумерные и трехмерные структуры, т. к. диоксиарены могут давать радикалы по обеим оксигруппам. Окислительное декарбоксилирование возможно и на этой стадии. Следовательно, вторичным процессом можно считать аналогичную полимеризацию с объединением более крупных структур, построенных на основе фенолпроизводных, как между собой, так и с мономерами. Образование свободных радикалов зависит от реакции среды. В кислой среде гидрохиноны окисляются до хинонов без образования радикалов. В то же время в нейтральной и особенно щелочной среде гидрохиноны ионизируются, образуя анионы, что способствует их окислению через стадию семихиноновых радикалов (типа IV). Эти радикалы участвуют в полимеризации. В условиях сильнокислой реакции среды полимеризация семихинонов невозможна. В этом, видимо, одна из причин отсутствия устойчивых, конденсированных молекул гумусовых кислот в почвах с

низкими значениями рН, несмотря на наличие большого количества ароматических продуктов полураспада в почвах хвойных лесов.

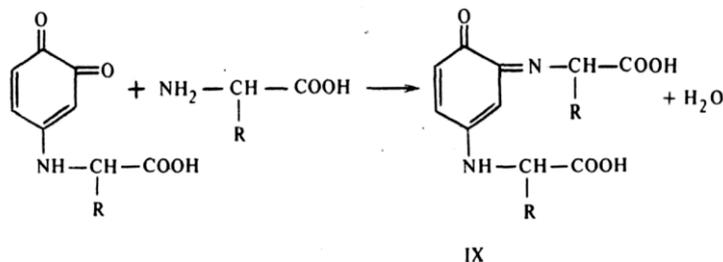
В ряду лигнин → разложившийся лигнин → фульвокислоты → гуминовые кислоты количество свободных радикалов увеличивается. В гуминовых кислотах обнаружено 10^{18} радикалов на 1 г кислоты. Количество карбоксильных групп в продуктах распада лигнина и гумусовых веществах может возрастать за счет ароматических кислот типа C_6C_3 или C_6C_1 , участвующих в гумусообразовании, и за счет реакции взаимодействия с аминокислотами и другими продуктами распада белков.

Увеличение содержания азота в гумусовых кислотах по сравнению с растениями в целом и с лигнином в особенности может происходить несколькими путями.

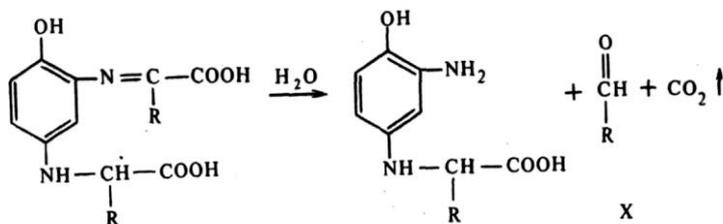
Первый путь – конденсация α -аминогрупп аминокислот и пептидов с хинонами, образуя оксиарены с участием фенолоксидаз:



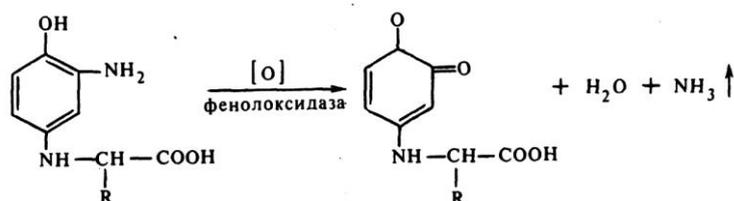
Нуклеофильное присоединение аминокислот и пептидов к фенольным соединениям может происходить как на мономерах, так и на полимерах. Продукты этой конденсации могут образовывать сополимеры с продуктами полимеризации семихинонов, образование которых рассмотрено выше. Продукты присоединения одной аминокислоты (VIII) могут вступать в реакцию со второй молекулой аминокислоты с образованием шиффовых оснований (IX):



Эти соединения легко гидролизуются и декарбоксилируются с образованием соответствующего альдегида (X):

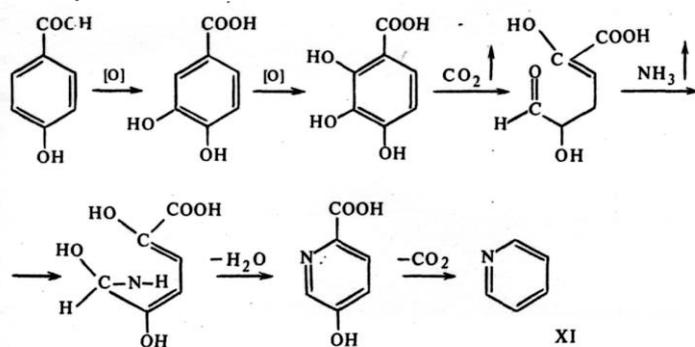


Дальнейшее окислительное разложение в аэробных условиях и в присутствии фенолоксидаз приводит к дезаминированию и регенерации однозамещенного хинона:



Этот путь (цикл Траутнера и Робертса) имеет продуктами реакции хинон-аминокислоту, CO_2 , NH_3 и альдегид. Механизм реакции показывает, что для этого процесса нужен кислород. При недостатке кислорода реакция останавливается на первой стадии. Такое возможно в почвах, в которых проявляется заболоченность. При наличии кислорода и фенолоксидаз цикл завершается дезаминированием, чтобы начать сначала окислительное разрушение аминокислот, пока таковые есть в растворе, что, видимо, имеет место в хорошо аэрируемых почвах. Однозамещенный хинон (VIII) – фактически катализатор этого окислительного разрушения. Если концентрация хинона выше, чем соответствующих аминокислот, то превалирует декарбоксилирование, и реакция останавливается на первой стадии. Возникают свободные радикалы и идет реакция полимеризации с образованием длинных боковых цепей. Если количество аминокислот больше, чем количество фенолов, то реакция идет до конца с выделением равного количества углекислого газа и аммиака. Но в любом случае вновь образованные полимеры обогащают гумус азотом. Все механизмы связывания фенолов с аминокислотами справедливы и для связывания с пептидами, тогда получается более длинная цепь. Кроме α -аминогруппы соединяться с фенолами в белках могут ϵ -аминогруппы лизина. Таким способом молекулы гумусовых веществ могут входить остатки белковых молекул. Второй путь обогащения гумуса азотом – полимеризация и сополимеризация азотсодержащих гетероциклических соединений, образовавшихся в результате окисления соответствующих аминокислот, например триптофана или тирозина, с фенолпроизводными через стадию свободных радикалов. В результате этих реакций в структуре общего полимера оказываются меланины. Все продукты промежуточных стадий образования меланинов получают при действии ферментов. Меланины могут сополимеризоваться с полимерами.

Третий путь обогащения гумуса азотом - включение в гумус гетероциклических азотсодержащих веществ «вторичного» происхождения. Ими могут быть, например, производные пиридина (XI), образование которого может быть следующим:



Четвертый путь обогащения гумусовых кислот азотом – образование N-гликозидных связей при взаимодействии углеводов с аминокислотами и их производными. Этот процесс ведет к возникновению меланоидинов.

Простое строение фульвокислот, по мнению Л.А. Гришиной, можно считать результатом процесса распада более сложных гуминовых кислот (схема II). Если принять гипотезу образования фульвокислот как продукта распада гуминовых кислот, как отмечает она, то можно прийти к весьма оригинальному объяснению зональных особенностей гумусовых веществ. В почвах, где скорость обмена органического вещества максимальна, в профиле будут преобладать фульвокислоты. Запасы гумуса окажутся большими в почвах с пониженным метаболизмом специфического органического вещества. Кроме того, со скоростью обмена гумусовых кислот должны иметь положительную корреляцию такие характерные признаки гумуса, как гидролизуемость и степень участия аммонийных форм азота. Наоборот, такие признаки, как большой возраст и степень участия ароматических структур, особенно тех, которые дают при окислении по Бону-Шмидта бензолполикарбонные кислоты в структуре гумусовых кислот, будут свидетельствовать о пониженном метаболизме этих веществ в почве. В соответствии с таким рассмотрением наиболее медленным окажется метаболизм гумусовых веществ в черноземах. В северных и южных почвах он окажется гораздо более высоким.

С позиций гипотезы Л.А. Гришиной по-новому можно взглянуть на некоторые различия между гуминовыми и фульвокислотами и на их вертикальное распределение по почвенному профилю. Гуминовые кислоты, как предшественники фульвокислот, скорее всего, будут содержать больше аминокислот, разнообразие которых в первых тоже будет больше, например, за счет еще негидролизованных пептидов. Фульвокислоты, как образующиеся на более поздних этапах существования, будут тяготеть к более глубоким горизонтам почвенного профиля, что наблюдается в природе даже там, где отсутствует или минимален нисходящий ток почвенной влаги. Более глубокое положение в профиле почвы обычно отрицательно коррелировало с концентрацией кислорода, поэтому возможно увеличение содержания азота в структуре именно фульвокислот с глубиной благодаря процессам, идущим по незавершенному циклу Траутнера и Робертса, когда сильно понижена возможность окисления аминокислотозамещенного *o*-аминофенола до аминокислотозамещенного хинона. Это, по ее мнению, не противоречит факту большей степени окисленности фульвокислот по сравнению с гуминовыми кислотами, так как вступать в цикл Траутнера и Робертса могут лишь весьма окисленные структуры типа хинонов, которые должны были образовываться, следовательно, на более ранних этапах из более восстановленных фенольных структур.

Даже если процесс полимеризации, приводящий к появлению гуминовых кислот, протекает очень быстро, на первых порах образуется какая-то часть полимеров значительно меньшей молекулярной массы. Последние при выделении попали бы во фракцию фульвокислот. Такие естественные следствия процесса полимеризации схема II не учитывает, поэтому Л.А. Гришина считает вполне правомочным рассмотрение схемы III, в известном смысле дополняющей две предыдущие схемы. Фульвокислоты, образовавшиеся как простейшие гумусовые вещества, в ходе дальнейшей трансформации служат источником как гуминовых кислот, так одновременно и классических фульвокислот. Такая схема подразумевает неоднородность фульвокислот и существование в них по крайней мере трех фракций: 1) химически идентичная с источником кислот; 2) химически похожая на гуминовые кислоты, но отличающаяся от них молекулярным весом; 3) фракция с ярко выраженными перечисленными свойствами фульвокислот.

В настоящее время достаточно определенно показано, что для остатков биоценоза в почве возможен либо практически полный распад до мономеров и последующая их конденсация, либо трансформация высокомолеку-

лярных компонентов и их дериватов путем ароматизации и карбоксилирования. Исходя из этого, предложена единая биохимическая гипотеза формирования свойств гуминовых и фульвокислот в составе гумуса, по которой оба типа реакции проходят одновременно, но их вклад в процесс гумификации зависит от уровня биологической активности почв.

Гипотеза Л.А. Гришиной подразумевает взаимопревращение веществ разной молекулярной массы – распад и ресинтез полимеров. Если считать, что биологическая активность подзолистых почв ниже, чем черноземов, то становится объяснимым большее содержание пептидов и полисахаридов в гуминовых кислотах подзолов. Свидетельством в пользу рассматриваемой схемы может служить наблюдавшийся в модельных опытах с фульвокислотой, меченной ^{14}C , ресинтез из нее гуминовой кислоты, а также данные о структуре гуминовой кислоты, согласно которым ядро молекулы продолжительное время остается неизменным, а ее периферическая часть лабильна и подвергается постоянным изменениям.

Л.А. Гришина не считает полностью доказанной ни одну из рассмотренных схем превращения гумусовых веществ в почве. Почти каждый факт, используемый для подтверждения какой-нибудь схемы, может быть почти с тем же успехом обращен в пользу другой. Например, бóльшая степень участия структур, дающих при окислении бензолполикарбоновые кислоты, в гуминовых кислотах черноземов по сравнению с более северными и более южными почвами может иметь иное объяснение, чем было дано выше. Высококонденсированных полибензолных структур, не замещенных кислородсодержащими группами, должно быть больше в тех почвах, где распад остатков биоценоза достигает более глубоких стадий, где синтез гумусовых веществ начинается преимущественно с мономеров и где, следовательно, выше биологическая активность почв.

4.4.2.5.18 Концептуальная модель гумусообразования Н.Ф. Ганжары

Концептуальная модель гумусообразования разработана Н.Ф. Ганжарой (2001). В ней автор выделяет стадии гумификации:

- 1) образование гумусового вещества при разложении источников гумуса;
- 2) стадия детрификации;
- 3) взаимодействие гумусового вещества с минеральной частью почвы и образование устойчивых органо-минеральных соединений.

Следует различать условия образования гумусовых веществ и условия закрепления образующегося гумуса. Именно условия закрепления образовавшихся гумусовых веществ оказывают решающее влияние на накопление гумуса в почве и его состав. Схема функциональных связей гумусообразования представлена на рисунке 74.

В приведенной Н.Ф. Ганжарой схеме функциональных связей отдельным блоком выделяются источники гумуса и детрит. В составе детрита находится весь спектр органических соединений неспецифической природы, которые могут подвергаться гумификации, минерализации или взаимодействию с минеральной частью почвы и последующей трансформации. Конечным продуктом в этом блоке являются новообразованные гумусовые вещества.

Сочетание оптимальных условий для образования и закрепления гуминовых кислот обуславливает накопление не только этой группы гумусовых веществ, но и гумуса в целом. С другой стороны, любое из приведённых условий может стать лимитирующим при существенном отклонении его от оптимальных значений. Фульватный гумус накапливается при наличии условий закрепления

фульвокислот в почве, для чего необходимы химически активные соединения железа и/или алюминия в концентрациях, превышающих порог осаждения комплексно-гетерополярных фульватов этих катионов в кислой среде.



Рисунок 74 – Схема функциональных связей гумусообразования

В заключение следует отметить, что ни одна из приведенных концепций на подтверждена в полной мере экспериментально, и поэтому рассматривать их следует как научные гипотезы.

4.4.2.6 Гумусовое состояние почв

Гумусовое состояние почв – совокупность морфологических признаков, общих запасов, свойств органического вещества и процессов его создания, трансформации и миграции в почвенном профиле, т. е. все многообразие свойств почв, определяемых содержанием, составом и свойствами гумуса. Совокупность почвенных признаков, обусловленных гумусом, составляет систему показателей гумусного состояния почв. Важнейшими из них являются: 1) содержание свежего органического вещества в почве; 2) содержание и запасы гумуса; 3) баланс гумуса, показывающий направленность и интенсивность гумусообразовательного процесса в почве, т.е. изменение содержания гумуса; 4) качественный состав гумуса.

Гумусовое состояние почв определяется двумя противоположно направленными процессами – гумификацией⁵⁰ и минерализацией⁵¹ остатков биоценоза. В природных условиях баланс между этими процессами стабильно равновесный.

⁵⁰ Гумификация – процесс биохимического образования специфических гумусовых кислот из органических веществ различного генезиса, в результате которого формируется система новообразованных гумусовых кислот.

⁵¹ Минерализация – комплекс физико-химических и биохимических окислительно-восстановительных микропроцессов, приводящих к полному разложению органических остатков и гумусовых веществ до конечных продуктов окисления – оксидов, солей.

Органические остатки растительного и животного происхождения, поступившие в почву, минерализуются в течение двух лет на 70-80 %. Оставшиеся 20-30 % подвергаются гумификации. Собственно гумус также минерализуется, но значительно медленней – 1,5-2,0 % исходных годовых запасов.

Среднегодовая интенсивность минерализации гумуса в пахотном слое зависит от типа почвы, его запасов в ней, вносимых удобрений. В черноземах она составляет 0,4-0,5 %; серых и светло-серых почвах – 0,8-1,0 %. Интенсивность минерализации в значительной степени определяется и гранулометрическим составом почвы: в суглинистых почвах она достигает 1,5-1,6 %, супесчаных – 1,7-1,8; песчаных – 1,9-2,0 %. Минерализация гумуса почвы под пропашными культурами в 2-3 раза выше, чем под зерновыми.

Гумусовое состояние почв тесно связано с продолжительностью периода биологической активности и оценивается комплексными показателями, в т. ч. отношением $C_{ГК}:C_{ФК}$. Величина этого соотношения, как правило, уменьшается с глубиной по профилю почвы, что обусловлено сокращением периода биологической активности в нижних горизонтах, где пул микроорганизмов значительно ниже, чем в верхних ее слоях, а, следовательно, и ниже степень их воздействия на остатки биоценоза. В результате в нижних горизонтах почв образуются сравнительно мало конденсированные гуминовые кислоты с низкой оптической плотностью. Содержание фульвокислот в почве, наоборот, возрастает вниз по профилю. В результате такого распределения гумусовых кислот образуются своеобразные «ножницы», точка пересечения которых в разных типах почв находится на разной глубине и служит диагностическим показателем.

Количественное соотношение гуминовых кислот и фульвокислот во всех фракциях гумуса характеризует его групповой состав и является функцией их биохимической активности. Количественной мерой типа гумуса служит соотношение содержания углерода гуминовых кислот и содержания углерода фульвокислот $C_{ГК}:C_{ФК}$. По величине этого отношения различают четыре типа гумуса:

- гуматный ($C_{ГК}:C_{ФК} > 2$);
- фульватно-гуматный ($C_{ГК}:C_{ФК} = 1-2$);
- гуматно-фульватный ($C_{ГК}:C_{ФК} = 0,5-1$);
- фульватный ($C_{ГК}:C_{ФК} < 0,5$).

Фракционный состав гумуса характеризует распределение веществ, входящих в те или иные группы почвенного гумуса, по формам их связи с минеральными компонентами почвы. Он является функцией содержания и состава солей, минералогического состава почв и условий протекания реакций взаимодействия, среди которых наиболее важны степень кислотности и щелочности почв. *Фракцией* называют часть группы, отличающуюся от других частей той же группы веществ формой связи с минеральными компонентами почвы.

Наблюдается выраженная пространственная закономерность изменения состава гумуса вдоль широтно-зонального градиента: с севера на юг постепенно увеличивается гуматность почв, южнее гуматность вновь снижается вплоть до превалирования гуматно-фульватного типа гумуса в полупустынной зоне. Такая географическая закономерность распределения состава гумуса в почвах носит общий глобальный характер, на региональном уровне она может нарушаться.

Система показателей, оценивающих гумусовое состояние почв, включая уровни содержания и запасов органического вещества, его профильное распределение, обогащенность азотом, степень гумификации, типы гумусовых кислот и их особые признаки, предложена Л.А. Гришиной и Д.С. Орловым (1978; табл. 42).

Таблица 42 – Показатели гумусового состояния почв

Показатель	Уровень, характер проявления	Пределы величин
Мощность подстилки, см (для лесных почв)	очень мощная мощная средней мощности маломощная	> 10 5-10 2-5 < 2
Отношение запасов органического вещества в подстилке и в минеральном профиле	эктоморфное распределение мезоморфное распределение эндоморфное распределение	> 1 ~ 1 < 1
Содержание гумуса, %	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 10 6-10 4-6 2-4 < 2
Запас гумуса в слоях 0-20 см (0-100 см), т/га	очень высокий высокий средний низкий очень низкий	> 200 (> 600) 150-200 (400-600) 100-150 (200-400) 50-100 (100-200) < 50 (< 100)
Профильное распределение гумуса в метровой толще	резко убывающее постепенно убывающее равномерное нарастающее бимодальное	
Обогащенность гумуса азотом, C : N	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	< 5 5-8 8-11 11-14 > 14
Степень гумификации органического вещества, $\frac{C_{гк}}{C_{общ}} \cdot 100\%$	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	> 40 30-40 20-30 10-20 < 10
Тип гумуса, $C_{гк} : C_{фк}$	гуматный фульватно-гуматный гуматно-фульватный фульватный	> 2 1-2 0,5-1 < 0,5
Содержание «свободных» гуминовых кислот, % от суммы ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 80 60-80 40-60 20-40 < 20
Содержание гуминовых кислот, связанных с Ca^{2+} , % к сумме ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 80 60-80 40-60 20-40 < 20
Содержание прочносвязанных гуминовых кислот, % к сумме ГК	высокое среднее низкое	> 20 10-20 < 10
Оптическая плотность гуминовых кислот, $E_{465}^{0,001\% \text{ гк}} \text{ на } 1 \text{ см}$	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	> 0,20 0,10-0,20 0,06-0,10 0,03-0,06 < 0,03
Присутствие пигментов P_g в гумусе	да нет	
Наличие хлорофиллов в спиртобензольной вытяжке	да нет	

Почвы разных типов и различных уровней окультуренности отличаются друг от друга по количеству и качеству органического вещества. Дерново-подзолистые характеризуются наличием среднетощей подстилки, низким содержанием гумуса и его запасом, средней степенью гумификации, резко убывающим характером распределения органического вещества, средней обогащенностью его азотом, фульватно-гуматным типом гумуса, высоким содержанием свободных гумусовых кислот, низким количеством фракций, связанных с кальцием и прочносвязанных с минеральной частью почвы. Гумусовое состояние черноземов характеризуется высоким содержанием органического вещества и его большим запасом, постепенно убывающим характером распределения его по профилю почвы, средней обогащенностью азотом, очень высокой степенью гумификации, фульватно-гуматным и гуматными типами гумуса, низким количеством свободных гуминовых кислот, высоким содержанием кислот, связанных с кальцием, очень низкими количествами прочносвязанных ГК и негидролизованного остатка. Мощность гумусовых горизонтов в черноземных почвах составляет 1-1,5 м, а в черноземах Кубани достигает и более 2 м. К югу и северу от черноземов содержание гумуса и мощность органо-профиля почв уменьшаются. Содержание гумуса в сероземах низкое, распределение его по профилю резко убывающее, мощность гумусовых горизонтов не превышает 30-40 см.

Система показателей гумусного состояния почв, разработанная Л.А. Гришиной и Д.С. Орловым, позволяет в обобщенном виде ранжировать почвы по различным параметрам, связанным с гумусом, классифицировать их по этим параметрам, представлять в формализованном виде свойства почв, связанные с содержанием, составом, свойствами гумуса, распределением его по почвенному профилю.

4.4.2.7 Факторы гумификации и пути регулирования гумусного состояния почв

Термин «гумусонакопление» обозначает процесс, приводящий к увеличению содержания гумуса в почвах. Он характерен для первоначальной стадии формирования гумусового профиля, не достигшего квазиравновесного состояния, и сочетается с процессом обновления гумуса: разложение «старого» и образование «нового». Для почв, достигших климаксно-равновесного состояния, существует предельная величина накопления гумуса, характерная для каждого почвенного индивидуума.

Размеры накопления гумуса в почве определяются сочетанием таких экологических факторов, как растительность, климат, рельеф, физические, химические и физико-химические свойства почв, связанные с характером материнской породы, деятельность микроорганизмов, а также возраст почв. При прочих равных условиях, чем больше поступает в почву остатков биоценоза, тем больше образуется гумуса. Скорость разложения остатков биоценоза в почве определяется:

- а) химическим составом субстрата;
- б) составом микробиоценоза почвы;
- в) обеспеченностью микроорганизмов азотом;
- г) особенностями воздушного, водного и температурного режимов почвы, реакцией почвенного раствора и развитием окислительно-восстановительных процессов;
- д) физико-химическими свойствами почвы.

Большое значение для процесса гумификации имеет характер растительности. Травянистую растительность, богатую белками и зольными элементами, сравнительно легко гумифицируют бактерии, она превращается в «мягкий» или «мюллеровый» гумус, равномерно прокрашивающий почвенный профиль на значительную глубину. При этом в составе гумуса накапливается больше гуминовых кислот, чем фульвокислот. При разложении же грибами в кислой среде лесного низкосолевого опада, бедного белками, но богатого липидами, образуется «грубый», «мор-гумус» и «модер-гумус», который содержит значительное количество полуразложившихся остатков и слегка прокрашивает лишь верхнюю часть почвы. В этом гумусе содержится больше фульвокислот, чем гуминовых кислот.

Среди особенностей биохимического состава первичного органического вещества наибольшее значение имеют содержание:

1) лигнина как наиболее трудноразлагающегося в природе растительного материала и практически не разлагающегося в чистом виде микроорганизмами (в отсутствие углеводов в качестве источника энергии);

2) нерастворимых полимеризованных углеводов – целлюлоз и гемицеллюлоз, в большей степени подверженных разложению;

3) растворимых углеводов, легко минерализующихся и вымывающихся с очень высокой скоростью;

4) фенольных и полифенольных соединений, которые выполняют регуляторные функции в разложении остатков биоценоза. Их количество в составе органического вещества одного и того же вида растений уменьшается на богатых элементами питания почвах и увеличивается на бедных, и, возможно, за счет этого уменьшаются потери азота экосистемой, поскольку фенольные соединения блокируют белковые соединения и ингибируют процесс нитрификации.

Остатки биоценоза в почве под воздействием микроорганизмов претерпевают разнообразные превращения. Они принимают участие в реакциях окисления, гидрирования, гидролиза, этерификации, конденсации, метилирования, декарбоксилирования, дегидратации, дезаминирования, аминирования, в которых субстратами служат органические вещества. Микроорганизмы, характеризуясь высокой пластичностью, обладают широким спектром биохимических возможностей. Многие из них полифункциональны и в зависимости от условий жизнедеятельности могут осуществлять большинство из указанных реакций. Выделяют три группы процессов, вызываемых микроорганизмами: тление, гниение и брожение.

В *тлении*⁵² участвуют преимущественно аэробные микроорганизмы. В результате их жизнедеятельности образуются полностью окисленные вещества – диоксид углерода (CO₂), вода (H₂O), минеральные соли (CaCO₃; CaSO₄; KNO₃; Ca₃(PO₄)₂; K₂CO₃; MgCO₃) и оксиды металлов (Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₂O₃). Этот процесс происходит главным образом в верхнем слое почвы, особенно в пахотном – при частом его рыхлении.

*Гниение*⁵³ протекает при отсутствии свободного кислорода и совершается анаэробными микроорганизмами. В результате их воздействия на органическое вещество образуются метан (CH₄), сероводород (H₂S), фосфористый водород

⁵² Тление – процесс разложения органического вещества, сопровождающийся минерализацией входящих в него компонентов.

⁵³ Гниение – глубокое разложение азотсодержащих органических соединений аэробными и анаэробными микроорганизмами.

(PH_3), аммиак (NH_3) и водород (H_2), т. е. восстановленные вещества. Гниение наблюдается в болотах, застойных водоемах, в нижних слоях почвы, насыщенных водой, а также на рисовых полях в период их затопления оросительной водой.

*Брожение*⁵⁴ происходит преимущественно без доступа воздуха, но может идти и в его присутствии. Оно вызывается бактериями, актиномицетами и дрожжевыми грибами. При брожении получают преимущественно спирты, альдегиды, различные органические кислоты и углекислый газ.

Скорость минерализации остатков биоценоза и их гумификация возрастают с увеличением численности микроорганизмов в почве и их биологической активности. С севера на юг, по мере перехода от северных подзолов к дерново-подзолистым почвам, черноземам, каштановым почвам и сероземам, микрофлора становится более разнообразной, минерализация органических остатков биоценоза – более интенсивной. В этом же ряду повышается не только заселенность почвы микроорганизмами, но и их биохимическая активность.

Важнейшим фактором накопления гумуса в почве является развитие растительности, точнее – количество ежегодно поступающих в почву отмерших органов растений и их химический состав. Ежегодное поступление в почву остатков фитоценоза достигает наибольших размеров под многолетней луговой и степной растительностью (6–13 т/га), превышая поступление органических веществ в почву в зоне сухих и пустынных степей с их бедной растительностью (4–8 т/га) и даже в лесах, несмотря на их огромную биомассу (2–6,4 т/га). На образование гумуса расходуется около 2-3 % исходной массы; 97-98 % биомассы минерализуется с помощью микроорганизмов до конечных продуктов: различных солей, CO_2 , H_2O , NH_3 .

Наибольший запас гумуса отмечается в мощных черноземах, где количество корневых и пожнивных остатков очень велико, а период энергичного его разложения ограничивается весенним сезоном. По мере продвижения от полосы мощных черноземов к югу и северу запасы гумуса в почве постепенно снижаются, что объясняется, главным образом, изменением климатических условий, характера и химического состава растительности.

Процесс гумификации и гумусное состояние почв в значительной мере зависят от гидротермических условий, рельефа местности, гранулометрического состава и физико-химических свойств почвы, а также используемых агрохимических и агротехнических приемов.

Гидротермические условия. Разложение органических веществ начинается уже при температуре 0°C , с повышением ее до 35°C этот процесс усиливается, а при более высоких температурах – ослабляется. При температуре свыше 50°C наблюдается некоторое усиление распада остатков биоценоза, но это происходит не за счет микробиологической деятельности, а вследствие химических процессов. Последние условия могут периодически наступать в верхних слоях почв переменного-влажных тропиков.

В зависимости от водно-воздушного режима почв гумусообразование протекает в аэробных или анаэробных условиях. В *аэробных условиях* при влажности почвы 60-80 % полной влагоемкости и температуре $25-30^\circ\text{C}$ процесс разложения остатков биоценоза протекает интенсивно и приводит к их полной минерализации. При этом углерод органических соединений окисляется до CO_2 ,

⁵⁴ Брожение – ферментативный окислительно-восстановительный процесс превращения органических веществ, посредством которого организмы получают энергию, необходимую для их жизнедеятельности.

водород – до H_2O , азот – азотистой и азотной кислот, фосфор – фосфорной, а сера – до серной кислоты. Все эти кислоты вступают в химические реакции с катионами почвенного раствора и образуют различные соли, большинство которых хорошо растворяются в воде и служат источником минерального питания растений. В почве накапливается значительное количество биофильных элементов, но относительно мало гумуса. При постоянном и резком недостатке влаги в почву поступает мало растительных остатков, процессы разложения и их гумификация замедляются, и гумуса накапливается немного.

Анаэробный процесс разложения органических остатков, возникающий, главным образом, при избыточном увлажнении почвы, протекает медленно. Он характеризуется неполным разрушением органических остатков. Если продукты жизнедеятельности анаэробных бактерий из среды не удаляются, процесс разложения замедляется или вовсе прекращается, неразложившиеся остатки при этом консервируются, образуется торф. Кроме того, под влиянием анаэробных процессов многие химические соединения в почве восстанавливаются. Для накопления гумуса в почве наиболее благоприятна смена оптимального гидротермического режима в сочетании с оптимальным воздушным режимом на некоторое периодически повторяющееся ее иссушение. В этом случае происходит постепенное разложение остатков биоценоза, достаточно энергичная их гумификация и закрепление гумусовых веществ минеральной частью почвы. Такой режим характерен для черноземов.

Рельеф местности. Рельеф изменяет микроклимат и влияет на продуктивность биоценоза, оказывая тем самым сильное воздействие на количество поступающих в почву органических веществ. Кроме того, он влияет на распределение воды и тепла в почве. Почвы на крутых склонах характеризуются более сильным стоком и меньшим запасом доступной для растений воды. Низкое содержание органического вещества в них связано не только со слабым развитием растительности на крутых склонах, особенно в верхней их части, но и с тем, что значительное количество органического вещества теряется в процессе водной и ветровой эрозии. В результате чего формируется почва с относительно низким содержанием органического вещества и слабым гумусовым горизонтом.

Физико-химические свойства и гранулометрический состав почвы. Физико-химические свойства почвы определяют сорбционные ее свойства и реакцию почвенного раствора. Оптимальным для гумификации является нейтральная реакция среды, обусловленная повышенной концентрацией катионов кальция и магния. Если почва богата кальцием, вся масса гуминовых кислот переходит в форму нерастворимых в воде гуматов кальция, участвующих в создании агрономически ценной водопрочной комковато-зернистой структуры.

Немаловажен для накопления гумуса и гранулометрический состав почвы. В песчаных и легкосуглинистых почвах разложение и минерализация остатков биоценоза протекают относительно быстро, но конечные продукты в почве не сохраняются. В средне- и тяжелосуглинистых, и глинистых – наоборот, процессы трансформации органических остатков замедлены, образующиеся гумусовые кислоты хорошо закрепляются в почвах, особенно богатых глинистыми минералами и щелочноземельными элементами. В результате содержание гумуса в почвах изменяется в широких пределах. По содержанию гумуса все почвы делятся на:

- безгумусовые – < 1 %;
- очень низкогумусовые – 1–2 %;
- низкогумусовые – 2–4 %;
- среднегумусовые – 4–6 %;

- высокогумусовые – 6–10 %;
- очень высокогумусовые – 10–15 %;
- перегнойные – 15–30 %;
- торфяные – > 30 %.

Содержание гумуса в целинных автоморфных почвах различных природных зон Российской Федерации колеблется от 0,5-1,0 % в пустынных и полупустынных почвах до 13-15 % в черноземах лесостепной зоны. В почвах большей части пахотных угодий страны его содержание составляет 2-5 %. С глубиной количество гумуса в профиле почв снижается до десятых долей процента.

Важнейшим количественным показателем интенсивности и направленности гумусообразования в почве является баланс гумуса – разница между расходом или минерализацией гумуса при возделывании сельскохозяйственных культур и новообразованием в почве за счет гумификации пожнивно-корневых остатков и вносимых органических удобрений. Баланс гумуса может быть отрицательным, если количество его новообразования меньше минерализовавшегося за тот же период; бездефицитным (уравновешенным, компенсированным), если количество новообразованного гумуса за определенный период соответствует количеству минерализовавшегося; положительным, если поступления в почву новообразованного гумуса превышают его расход в результате минерализации. Если процесс дегумификации преобладает над процессом гумификации, происходит деградация почв и снижение их плодородия. Баланс гумуса в пахотных почвах зависит от баланса органически связанного азота. Если баланс азота характеризуется отрицательной величиной, потребности растений в этом элементе питания покрываются за счет использования азота гумуса. Внесение минерального азота снижает потери гумуса почвой. Кроме того, азот минеральных удобрений участвует в процессах гумификации свежего органического вещества. В результате часть азота минеральных удобрений закрепляется в почве в органической форме.

Агрохимические и агротехнические приемы. Стабилизация содержания гумуса возможна при поступлении в почву достаточного количества остатков агроценоза и создании условий для их более полной гумификации. На практике это достигается оптимизацией структуры посевных площадей, размещением промежуточных культур в севообороте, системой обработки почвы и удобрения. Все это способствует росту продуктивности агроценоза и большего поступления пожнивно-корневых остатков в почву, обеспечивает воспроизводство в севообороте $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{3}$ минерализовавшегося гумуса.

Влияние *сельскохозяйственных культур* на гумусное состояние почвы определяется как биологическими особенностями – количеством и химическим составом пожнивно-корневых остатков, масштабом выноса азота, способностью фиксировать азот атмосферы, системой обработки почвы, наличием периодов содержания почвы без растительного покрова. По влиянию на баланс гумуса в почве сельскохозяйственные культуры делятся на три группы: 1) многолетние травы; 2) однолетние зерновые и зернобобовые культуры; 3) однолетние пропашные культуры. Многолетние травы в первый год произрастания могут обеспечивать бездефицитный баланс гумуса в почве, в последующие годы – положительный. Близкий к бездефицитному баланс складывается при выращивании однолетних зернобобовых культур. Положительно сказывается на гумусированности почвы включение в севооборот *промежуточных культур*. Они увеличивают количество растительных остатков, поступающих в почву, продолжительность прижизненного положительного влияния корневой

системы растений на обогащение почвы органическим веществом, способствуют возрастанию содержания в почве лабильной части гумусовых веществ, позволяют более полно использовать биоклиматический потенциал, увеличить коэффициент использования фотосинтетически активной радиации.

Решающая роль в обеспечении бездефицитного баланса гумуса принадлежит органическим удобрениям. В Нечерноземной зоне для обеспечения бездефицитного баланса гумуса при обязательном соблюдении принятых севооборотов, агротехники, доз минеральных удобрений для различных почвенно-климатических условий рекомендуется внесение органических удобрений на суглинистых почвах из расчета 10 т/га в год, на супесчаных – 12-15; для мощных черноземов Черноземной зоны в севообороте без трав – 6-8, с травами – 4; для Северного Кавказа на выщелоченных черноземах – 7-12, обыкновенных – 6-8, на каштановых почвах – 4-5 т /га пашни в год.

Весьма важным фактором накопления гумуса в почве является применение минеральных удобрений. Положительное их влияние на содержание гумуса в почве объясняется повышением биологического урожая сельскохозяйственных культур, а следовательно, и увеличением количества корневых и пожнивных остатков. Применение минеральных удобрений в оптимальных нормах также стимулирует развитие почвенной микрофлоры, тем самым положительно сказывается на процессе разложения остатков агроценоза и гумусообразовании.

На кислых почвах, богатых фульвокислотами, для повышения запаса гумуса и плодородия рекомендуется вносить известь, а на солонцах для уменьшения подвижности гумусовых веществ – гипс. Обработка почвы также является одним из факторов регулирования гумусового состояния почв. Разрыхление почвы для свободного доступа в нее кислорода способствуют усилению ее микробиологической активности и минерализации гумуса. Отсюда возникает необходимость минимизации обработки почвы; замена глубоких обработок поверхностными, вспашку с оборотом пласта плоскорезными. Сохранению и накоплению гумуса способствуют и мероприятия по предотвращению водной и ветровой эрозии почв.

Закономерности формирования гумусового состояния почв сформулированы Д.С. Орловым в виде пяти биогеохимических правил, которые основаны на трех положениях: 1) биокосный характер формирования гумуса как особого природного образования; 2) биотермодинамическая направленность трансформации органического материала; 3) ведущая роль доминирующего фактора при конкретной реализации отдельных этапов или механизмов процесса гумусообразования.

Биокосный характер гумусообразования означает одновременное и незаменимое участие живого и неживого в формировании гумусовых веществ и гумусового профиля почвы. *Принцип биотермодинамической направленности процесса* указывает основное направление трансформации органических соединений, обозначает конечный продукт и глобальный характер процесса гумификации. *Ведущая роль доминирующего фактора* позволяет вскрыть причины, вызывающие особенности гумуса различных почв, дать прогноз изменения гумусового состояния, оценить скорость гумусообразования, разработать приемы управления гумусным состоянием почв.

Правило первое. Направление процесса гумификации обусловлено отбором наиболее устойчивых в данной биотермической обстановке органических веществ и их соединений с минеральными компонентами почвы. Это правило объясняет не только единую глобальную направленность гумификации, но и однотипность химического строения гумусовых кислот различного генезиса.

Правило второе. Глубина гумификации или степень трансформации остатков биоценоза в гумусовые вещества зависит от скорости процессов гумификации, которая в определенной степени пропорциональна биологической активности почвы. Это правило описывается уравнением кинетической теории гумификации.

Правило третье. В гумусово-аккумулятивных горизонтах автоморфных почв континентальной фации умеренного пояса глубина гумификации, выраженная отношением $C_{ГК} : C_{ФК}$, коррелирует с продолжительностью периода биологической активности (ПБА) и может быть прогнозирована по этому показателю ($ПБА = C_{ГК} : C_{ФК}$).

Правило четвертое. При равной продолжительности ПБА глубина гумификации является функцией химического (Х) и минералогического (М) состава почв и степени их гидроморфизма (ГМ):

$$C_{ГК} : C_{ФК} = f(X, M, ГМ).$$

Правило пятое. Фракционный состав гумуса (ФСГ), характеризующий распределение гумусовых веществ по формам их связи с минеральными компонентами почвы, является функцией кислотности-щелочности почв (КЩ), степени минерализации почвенного раствора (СМП) и минералогического состава илистой фракции почв (МСИ):

$$ФСГ = f(КЩ, СМР, МСИ).$$

4.4.2.8 Дегумификация почв

Дегумификация почв – уменьшение содержания и изменение качественного состава гумуса главного носителя плодородия в результате природных экзогенных и антропогенно-техногенных воздействий. Потеря почвой гумуса происходит по различным причинам, но главным образом при изменении естественного хода почвообразования с освоением целинных почв и пастбищ под земледелие без применения специальных почвоохраняющих мероприятий по поддержанию гумусного состояния почв. В доисторический период средняя мощность гумусового слоя почв составляла 0,5 м, средняя плотность – 1,3 т/м³, среднее содержание органического углерода – 2,0 %, средний запас – 13 000 т/км², общий запас в гумусосфере планеты — 1700 млрд. т, или $1,7 \cdot 10^{18}$ г. В современных пахотных почвах планеты (15 млн. км²) средняя мощность гумусового слоя составляет 0,5 м, средняя плотность – 1,2 т/м³, среднее содержание органического углерода – 1,5 %, средний запас – 9000 т/км², общий запас – 135 млрд. т, или $1,35 \cdot 10^{17}$ г. В естественных почвах запас гумуса остался стабильным и составляет $1,29 \cdot 10^{18}$ г. Современный общий запас органического углерода в педосфере равен 1432 млрд. т, или $1,4 \cdot 10^{17}$ г. Общие потери органического углерода из почв планеты в течение последних 10 000 лет составили 313 000 млн. т, или $3,13 \cdot 10^{17}$ г, при этом на антропогенный бедленд приходится 253 000 млн т, или $2,53 \cdot 10^{17}$ г, а на распахаемые почвы – 60 000 млн. т, или $0,60 \cdot 10^{17}$ г. За последние 50 лет ежегодные потери углерода почвами планеты составили $700 \cdot 10^6$ т. В настоящее время 97,3 % пахотных угодий Российской Федерации имеют отрицательный баланс гумуса. Ежегодно содержание его в пахотных почвах уменьшается на 0,01–0,05 %, или 0,3–0,9 т/га, что в среднем составляет 0,63 т/га.

Основное направление дегумификации – преобладание минерализации над гумификацией, т. е. минерализация гумуса не компенсируется его новооб-

разованием. Потери почвами органического вещества зависят от устойчивости отдельных групп гумусовых веществ. Направленность этого процесса в природе обусловлена естественным отбором наиболее устойчивых в данной биотермодинамической обстановке органических веществ и их соединений с минеральными компонентами почвы. Содержание устойчивых соединений, а следовательно, и устойчивых органических веществ в целом нарастает от свежих растительных остатков через подстилки к гумусу дерново-подзолистых, серых лесных почв и черноземов, в которых доля неустойчивых, легкогидролизуемых веществ минимальна. При низкой культуре земледелия процессы дегумификации преобладают над процессами накопления гумуса, в результате гумусовый баланс почвы становится отрицательным. Частое рыхление пахотного слоя почвы увеличивает аэрацию и интенсивность микробиологического разрушения гумуса. Проблема дегумификации почв обострилась в последние годы как в связи с деградацией почв, так и вследствие возможного влияния эмиссии диоксида углерода из почвы в атмосферу на проявление парникового эффекта.

По Д.С. Орлову, главными причинами, вызывающими потери гумуса пахотными почвами, являются:

- 1) уменьшение количества растительных остатков, поступающих в почву, при смене естественного биоценоза агроценозом;
- 2) усиление минерализации органического вещества в результате интенсивной обработки и повышения степени аэрации почв;
- 3) разложение и биодegradация гумуса под влиянием физиологически кислых и щелочных удобрений, а также активизации микрофлоры за счет вносимых удобрений;
- 4) усиление минерализации гумуса в результате осушительных мероприятий переувлажненных почв. Этот процесс наблюдается не только при осушении торфяных почв, но и на дерново-подзолистых глеевых почвах;
- 5) усиление минерализации гумуса орошаемых почв в первые годы орошения. При длительном орошении и высоких урожаях сельскохозяйственных культур содержание гумуса в последующие годы стабилизируется или даже повышается;
- 6) эрозионные потери гумуса, в результате которых содержание гумуса в почве падает до тех пор, пока не остановлена эрозия.

Дегумификация почв на современном этапе – процесс прогрессирующий и имеющий негативные последствия. Потери гумуса в глобальном масштабе ведут к нарушению и даже потере его основных экологических функций – ресурсной и обеспечивающей жизнедеятельность растений, почвенных микроорганизмов и мезофауны. При снижении гумусированности почв резко меняется характер биогеохимического круговорота углерода. В результате потерь гумуса почвами повышается концентрация диоксида углерода в атмосфере, что наряду с такими факторами, как сжигание топлива и эмиссия закиси азота, может привести к усилению парникового эффекта.

Для оценки скорости минерализации гумуса используется *коэффициент минерализации* (K_M) – количество минерализующегося гумуса за 1 год, выраженное в процентах или долях от общих запасов. Существует ряд способов определения коэффициента минерализации гумуса:

- 1) изотопно-индикаторный метод (меченные по углероду или азоту источники гумуса вносят в почву, в последующем определяя включения их в гумус и минерализационные потери);
- 2) по данным радиоуглеродного датирования возраста гумуса;

3) в условиях длительных стационарных опытов: зная запасы гумуса в вариантах длительно парующих делянок, в начале и в конце эксперимента рассчитывают среднегодовые потери гумуса, принимая их за K_M ;

4) по эмиссии CO_2 : производится учет выделяющегося CO_2 , который образуется при разложении и минерализации органических веществ почвы, в т. ч. гумуса;

5) по выносу азота с урожаем. Установлено, что 50-60 % азота, используемого растениями, является почвенным. Остальные 40-50 % азота поступают в урожай из удобрений. Следовательно, зная величину урожая и содержание в нем азота, можно рассчитать количество минерализовавшегося гумуса.

4.4.2.9 Роль органического вещества в генезисе и плодородии почв

Гумус – понятие не только биологическое и химическое, но и экологическое. Гумусовые горизонты почвы формируются в результате непрерывной смены поколений растений. В то же время гумусовые горизонты – необходимая основа и средство получения растениями элементов минерального питания и создания оптимальной экологической обстановки в почвенном профиле.

Наиболее эффективное влияние гумуса на продуктивность агроценоза может быть достигнуто только при оптимальном для каждой почвы сочетании уровня содержания гумуса, его состава и качественных особенностей. Оптимальным следует считать такое гумусное состояние почв, которое обеспечило бы получение урожаев, соответствующих биоклиматическому потенциалу региона, при обязательном условии наиболее эффективного использования вносимых удобрений и максимальной эффективности агротехнических приемов. Почва с оптимальным гумусным состоянием максимально устойчива к водной эрозии, дефляции и действию других разрушающих факторов, снижающих ее плодородие.

Имеющиеся литературные данные позволяют констатировать, что оптимальные уровни гумусированности почв имеют локальный характер. Более того, для каждого почвенного выдела они индивидуальны. Так, И.И. Карманов считает достаточным содержание гумуса в пахотном слое дерново-подзолистых почв Северо-Западного региона Нечерноземной зоны Российской Федерации: для легких – 2,5–3,0 %, суглинистых – 3,5–4,0 %, а для таких же почв Центрального региона следующие показатели: для легких – 1,5–2,0, суглинистых – 1,8–2,5 %.

Следует отметить, что задача достижения оптимального содержания гумуса в почве связана с увеличением его количества на величину, превышающую минимальный уровень. Величина этого прироста называется *степенью воспроизводства гумуса*. В пределах поля она может быть примерно одинаковой, независимо от различий в фактическом содержании гумуса на разных его участках. Для супесчаной дерново-подзолистой почвы достаточна степень воспроизводства гумуса 0,7-0,8 % к массе почвы. Первым условием такого воспроизводства гумуса является предотвращение его дальнейшей убыли.

Регулирование баланса гумуса в почве и расширенное его воспроизводство может быть осуществлено увеличением поступления в почву свежего органического вещества и с помощью агротехнических приемов, замедляющих минерализацию органического вещества.

Степень воспроизводства гумуса может быть *полной* и *неполной*. В первом случае желательный прирост гумуса составит разницу между научно установленным для данных условий оптимальным и минимальным содержа-

нием гумуса в почве. Полная степень воспроизводства может осуществляться на «выпаханных» почвах, фактическое содержание гумуса в которых равно его минимальному количеству; неполная – когда фактическое содержание гумуса больше минимального. При неполной степени воспроизводства гумуса планируемый прирост будет равен разнице между установленной величиной степени воспроизводства и фактическим превышением содержания гумуса над его минимальным количеством.

Органическое вещество почвы основной источник для выполнения ее экологических функций. Энергия органического вещества почвы равна $420 \cdot 10^{21}$ Дж, энергия биомассы суши – $420 \cdot 10^{20}$, горючих ископаемых – $174\text{--}433 \cdot 10^{21}$ Дж. Производительная способность почв тесно коррелирует с запасами энергии в гумусе. Остатки биоценоза, поступая в почву, несут приблизительно 17–21 кДж энергии на 1 г сухого вещества. Как известно, 1 г гуминовой кислоты содержит энергии от 18 до 22 кДж, 1 г фульвокислоты ~ 19 кДж, 1 г липидов ~ 35,5 кДж. Почвы, содержащие 4–6 % гумуса и имеющие его запасы 200–400 т/га, накапливают на 1 га столько энергии, сколько дает сжигание 20–30 т каменного угля – антрацита.

Превращение целины в пашню сопровождается резким снижением энергосодержания почвы. Это происходит, прежде всего, за счет расхода энергии органического вещества, не связанного с минеральной частью почвы и не прошедшего глубоких биохимических превращений. В процессе сельскохозяйственного использования в почве постепенно устанавливается динамическое равновесие между поступлением и минерализацией органического вещества. Полная энергоемкость характеризует максимальное количество энергии органического вещества, удерживаемого почвой (Муха В.Д. 2003, табл. 43).

Таблица 43 – Энергетическая характеристика почв

Почва	Запас		Мощность гумусового горизонта, см	Удельное содержание энергии в гумусовом горизонте, ГДж/м ³
	гумуса, т/га	энергии гумуса, ГДж/га		
Тундровая	40	921,8	15	0,61
Дерново-подзолистая	99	2 281,6	30	0,75
Серая лесная	215	4 954,7	50	0,99
Чернозем типичный	550	12 674,8	100	1,27
Серо-бурая пустынная	80	1 843,6	40	0,46
Луговая пойменная	300	6 913,5	80	0,88

Благодаря наличию органического вещества, почва заселяется микроорганизмами и почвенными животными, с которыми связаны разнообразные биохимические процессы. Живая фаза почвы обуславливает биологический круговорот веществ и поток энергии, благодаря которым возможно существование жизни на суше. Энергия органического вещества почв используется микроорганизмами и беспозвоночными животными для своей жизнедеятельности, фиксации азота, а также для внутрипочвенных процессов преобразования почвенной массы и воспроизводства почвенного плодородия. Поддержание запасов органического вещества почвы означает сохранение ее энергетического потенциала.

Энергопотенциал органического вещества почвы – это сумма энергии всех его составляющих, а также энергия, которая может быть мобилизована в процессе трансформации лабильных фракций гумуса и негумифицированного органического вещества.

В органическом веществе почвы заключено $1,48 \cdot 10^{12}$ т углерода, что в 2–3 раза больше, чем в биомассе растений. Это определяет ведущую роль почвы в регулировании биохимического цикла углерода. При разложении гумуса и органических остатков выделяется большое количество диоксида углерода, который поступает в приземные слои атмосферы и служит дополнительным источником углеродного питания растений, поэтому с повышением содержания в почве гумуса продуктивность агроценоза увеличивается. Чем выше содержание гумуса в почве, тем ниже теплопроводность. Это значит, что в холодные зимы меньше вымерзают озимые, а летом меньше страдают растения от высоких температур. Больше гумуса – выше теплоемкость почвы.

Поступающие в почву остатки биоценоза и образующиеся в ней гумусовые кислоты активно участвуют в биологическом выветривании первичных минералов и разрушении горных пород, выходящих на дневную поверхность. В этом отношении на первое место среди гумусовых веществ следует поставить фульвокислоты, т. к. они имеют сильноокислую реакцию (рН 2,6–2,8), вследствие чего и активно проявляется их действие на минеральную часть почвы. Взаимодействуя с минеральной частью почвы, гумусовые кислоты и их производные участвуют в трансформации минералов. Разрушение их фульвокислотами сопровождается миграцией растворимых продуктов, что приводит к образованию элювиальных и иллювиальных горизонтов, в то время как гумусовый горизонт характеризуется малой мощностью. При преобладании гуминовых кислот в почвах формируется хорошо выраженный гумусовый горизонт, обладающий высоким потенциальным уровнем плодородия.

Гумус увеличивает влагоемкость почв. Рост его содержания на 0,8 %, что обычно отличает вспаханную почву от окультуренной, приводит к увеличению запасов доступной растениям влаги на $6-7$ л/м². Для формирования благоприятных водно-физических свойств почвы большое значение имеет не только общее содержание гумуса, но и его обновление, создание гидрофильной структуры, которая и способствует разуплотнению почв. Повышение содержания гумуса на 0,1 % сопровождается увеличением емкости обмена на 4–6 ммоль-экв./кг почвы.

Неспецифические соединения гумуса, присутствующие в почвах в свободном или связанном состоянии, обладают физиологической активностью. Среди неспецифических органических веществ в почве содержится много соединений, активно воздействующих на растения. Так, в почве существуют как ингибиторы, так и стимуляторы процессов, идущих в растениях. Некоторые полифенолы замедляют прорастание семян и развитие растений. При разложении остатков биоценоза в почву поступают аминокислоты и витамины, которые могут непосредственно потребляться растениями. Продукты гумификации играют большую роль в регулировании состава природных вод, почвенного раствора, атмосферы, являются регуляторами роста и развития растений.

Гумус – основной источник азота, при этом он играет также роль его накопителя. В органическом веществе заключено 98 % всего запаса азота почвы, 80 % серы и 60 % фосфора. Естественно, что современное земледелие должно базироваться на вносимых в почву минеральных удобрениях, однако в ряде случаев органическое вещество почвы как источник минеральных элементов, еще долго сохранит свое значение. Гумусовые вещества содержат в ядре и боковых

цепях, помимо азота, целый ряд макро- и микроэлементов, которые при разложении гумуса освобождаются и становятся доступными растениям. Таким образом, гумус является запасным фондом элементов питания растений.

Данные Н.А. Туева (1989), приведенные в таблице 44, показывают, что только в 0-20 см слое черноземов, наиболее богатых гумусом почв, природных запасов азота достаточно для получения средних урожаев зерновых культур в течение 250 лет. Метровый слой этих почв может обеспечить урожай сельскохозяйственных культур на протяжении 500-700 лет.

Таблица 44 – Запасы азота и фосфора в составе гумуса почв, т/га

Почва	Гумус	N	P ₂ O ₅
0-20 см слой			
Подзол	50	3,2	0,8
Чернозем обыкновенный	140	7,0	2,4
Чернозем южный	160	11,0	2,7
Серозем	40	3,7	0,1
0-100 см слой			
Подзол	100	6,6	1,7
Чернозем обыкновенный	500	25,0	8,5
Чернозем южный	700	36,0	11,9
Серозем	80	7,5	1,4

Запасы элементов питания, входящих в состав гумуса, становятся доступными растениям лишь после его минерализации микроорганизмами. Однако следует отметить, что если из пахотного слоя сильно выпаханных дерново-подзолистых почв и черноземов сельскохозяйственные растения могут ежегодно потреблять 20-40 кг/га азота, то из их окультуренных аналогов – 60-90 кг/га.

Гумус почвы одновременно служит основой создания оптимальных условий для эффективного использования минеральных удобрений. По данным Т.Н. Кулаковской (1990), увеличение гумусированности почв от 1,0 до 2,2 % повышает эффективность вносимых минеральных удобрений в 3 раза. Увеличение содержания гумуса с 1,5 до 4,5-5,0 % повышает коэффициент использования растениями фосфора более чем в 10 раз (с 2,3 до 24-26 %).

Благодаря высокой поглотительной способности гумус нейтрализует остатки пестицидов и техногенных загрязнителей. В этих процессах участвуют все группы органических веществ, присутствующих в почве, в т. ч. исходные и промежуточные продукты разложения. Согласно А.Д. Фокину, присутствие органического вещества в почве:

- способствует в кислых почвах мобилизации элементов минерального питания из труднорастворимых форм удобрений, например, фосфора из фосфоритной муки;
- ускоряет растворение извести и гидролитическое расщепление пестицидов;
- вызывает переход в почвенный раствор сорбированных фосфатов, замещая последние в составе почвенного поглощающего комплекса;
- участвует в обменном и необменном поглощении катионов, входящих в состав минеральных удобрений и химических мелиорантов, пестицидов, радионуклидов, тяжелых элементов. В свою очередь, сорбированные гумусовые ве-

щества препятствуют взаимодействию агрохимикатов с минеральной частью почвы, снижая масштабы прочной фиксации фосфатов и некоторых катионов;

– снижает переход фосфора удобрений в труднорастворимые формы вследствие активного взаимодействия с катионами, участвующими в осаждении фосфатов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+});

Кроме того, при наличии органического вещества в ряде почв установлена:

– возможность образования сложных растворимых минерально-гумусовых соединений, содержащих наряду с алюминием или железом еще и фосфор, что создает условия для его активной миграции;

– в отдельных случаях катионы минеральных удобрений могут образовывать в почве водорастворимые гуматы, например, при использовании физиологически щелочных азотных (жидкий аммиак, аммиачная вода) или калийных удобрений на щелочных почвах, что влияет на состояние гумуса и элементов минерального питания;

– растворимые гумусовые вещества в почве могут взаимодействовать с катионами тяжелых элементов, а также с искусственными радионуклидами. Эти реакции подчиняются закономерностям образования и поведения простых или комплексных гетерополярных солей и оказывают влияние на миграцию, аккумуляцию и поступление в растения токсичных элементов.

Необходимо отметить и большую *биогеохимическую роль гумуса почвы в земной коре*. Достаточно указать, что большая часть алюминия и железа, микро- и ультрамикроэлементов концентрируется и мигрирует в земной коре в форме сложных органо-минеральных соединений. Аккумуляция погребенных форм гумуса, торфа, угля приводит к концентрации германия, ванадия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, урана и многих других химических элементов.

Гумус оказывает на продуктивность биоценоза прямое и косвенное влияние. Прямое – обусловлено использованием растениями содержащихся в гумусе биофильных элементов питания, освобождающихся при его минерализации, косвенное – в улучшении условий произрастания растений на более гумусированных почвах и в повышении коэффициента использования ими элементов питания из удобрений.

Д.С. Орлов выделяет пять экологических функций органического вещества почвы: аккумулятивную, транспортную, физиологическую, регуляторную и протекторную.

1. *Аккумулятивная функция* заключается в накоплении в почвах в форме органических соединений биофильных элементов, необходимых для жизнедеятельности растений;

2. *Транспортная функция* заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах за счет формирования устойчивых, но сравнительно легко растворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов, гидроксидами, некоторыми биоорганическими молекулами или образования адсорбционных соединений гумусовых кислот со слоистыми алюмосиликатами.

На миграционную способность органо-минеральных комплексов влияют следующие факторы:

а) *размер, молекулярная масса и сложность молекулы органического соединения* – максимальной миграционной способностью обладают оксикарбоновые кислоты простого строения и небольшой молекулярной массы. В комплексе с ними мигрируют такие химические элементы, как цирконий, золото, которые в обычных условиях гипергенеза отличаются малой миграционной подвижностью;

б) *ионный радиус и валентность химических элементов, вступающих в реакцию с гумусовыми кислотами*, – химические элементы с малым ионным радиусом и большой валентностью в составе органо-минеральных комплексов способны мигрировать высокомолекулярных гумусовых веществ сложного строения;

в) *геохимическая обстановка* – при повышенной кислотности и влажности в условиях оподзоливания почв складывается наиболее благоприятная обстановка для миграции большинства органо-минеральных комплексов;

г) *присутствие в растворе химических элементов-соосаждителей, в частности породообразующих*.

д) *упрощение молекул гумусовых кислот в процессе оподзоливания*, при котором в составе гумусовых кислот сокращается число комплексобразующих групп, что оказывает соответствующее влияние на минеральный состав органо-минеральных комплексов.

3. *Физиологическая функция* гумусовых веществ состоит в их стимулирующем действии на живую фазу почвы.

4. *Регуляторная функция* гумусовых кислот сложна и многопланова. К ней относятся регулирование: 1) равновесия в реакциях ионного обмена в кислотно-основных окислительно-восстановительных процессах; 2) условий минерального питания растений за счет влияния гумусовых веществ на растворимость минеральных компонентов и доступность живым организмам; 3) теплового режима почв путем влияния на спектральную отражательную способность почв, на теплоемкость и теплопроводность почвенной массы; 4) процессов внутрипочвенной дифференциации химического состава, а также 5) формирование структуры и водно-физических свойств почвы.

5. *Протекторная функция* заключается в способности гумусовых веществ связывать токсичные элементы в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения.

А.Д. Фокин выделяет 12 экологических функций органического вещества почвы, объединяя их в три группы.

1. *Функции, связанные с генезисом почвы, формированием ее морфологических признаков, вещественного состава и свойств*: 1) формирование специфического органопрофиля; 2) агрегатобразование с участием гумусовых и глиногумусовых соединений; 3) формирование сложения и влияние гумусовых веществ на водно-физические свойства почвы; 4) формирование лабильных миграционно способных соединений и вовлечение минеральных компонентов почвы в биогеохимический круговорот; 5) формирование сорбционных, кислотно-основных и буферных свойств почвы.

2. *Функции, связанные с прямым участием органических веществ в питании растений*: 1) обеспечение элементами минерального питания высших растений; 2) предоставление органического питания для гетеротрофных организмов и влияние на биологическую, и биохимическую активность почв; 3) выделение диоксида углерода в приземный слой атмосферы и влияние на интенсивность и продуктивность фотосинтеза; 4) выделение в почву биологически активных веществ, оказывающих влияние на рост и развитие растений, а также мобилизацию питательных веществ (гормоны, ферменты, витамины).

3. *Санитарно-защитные функции органического вещества*: 1) ускорение микробиологической деградации пестицидов, нефти, нефтепродуктов и других органических загрязнителей, каталитическое влияние на скорость их разложения; 2) закрепление загрязняющих веществ в почвах (сорбция, комплексобразование), снижение поступления токсикантов в растение; 3) усиление миграционной способности токсикантов.

Роль органического вещества почвы настолько многогранна, что все его функции даже трудно охватить. Следует также иметь в виду, что роль различных групп органического вещества в выполнении отдельных функций в различных почвах, включая и почвы различного уровня окультуренности, неодинакова.

В экстенсивном земледелии, когда урожаи культур формируются преимущественно за счет элементов питания самой почвы, значимость органического вещества определяется, прежде всего, его ролью в формировании пищевого режима почвы. Для такого земледелия содержание и состав органического вещества почвы, по существу, являются количественной характеристикой уровня почвенного плодородия. В интенсивном земледелии, характеризующемся тем, что управление продукционным процессом посевов осуществляется в значительной степени с помощью агрохимических средств, ценность органического вещества обуславливается, прежде всего, его способностью улучшать физические, водно-физические и фитосанитарные свойства почвы.

Кратко резюмируя изложенное, следует отметить, что почвы с высоким содержанием гумуса – это плодородные почвы, отличающиеся высокой экологической устойчивостью.

4.5 Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв

Почвенные коллоиды – наиболее активная составная часть почвы: от них зависят почти все функциональные физические свойства почвы, в них также сосредоточена большая часть питательных веществ почвы; вместе с тем это одно из более характерных соединений почвенной массы, которые отличают почву от горной породы и играют большую роль в процессе почвообразования.

С.А. Захаров, 1931

4.5.1 Почвенные коллоиды, их образование, состав и значение в плодородии почв

Материальная часть почвенных коллоидов, образовавшаяся из продуктов выветривания горных пород главным образом состоит из гидроокисей кремния, алюминия и железа, находящихся в различном сочетании со щелочноземельными основаниями.

С. Маттсон, 1938

Почва – сложная полидисперсная система, состоящая из частиц различной величины. Частицы почвы, имеющие диаметр меньше 0,0001–0,0002 мм, называются **коллоидами**. По размерам частиц они занимают промежуточное положение между взвесями и истинными растворами. Основу коллоидной частицы составляет ее ядро, природой которого во многом определяется поведение почвенных коллоидов (рис. 75; Горбунов Н.И., 1955). **Ядро коллоидной мицеллы** представляет собой агрегаты недиссоциированных молекул основного вещества. Оно может иметь аморфное или кристаллическое строение. На поверхности ядра расположен внутренний слой ионов, который называют **слоем потенциалопределяющих ионов**. Они несут электрический

заряд, прочно удерживаются ядром и не могут быть отдиссоциированы. *Ядро мицеллы вместе со слоем потенциалопределяющих ионов называется гранулой.* Между гранулой и раствором, окружающим коллоид, возникает термодинамический потенциал, под влиянием которого из раствора притягиваются ионы противоположного знака (компенсирующие ионы). Так, вокруг ядра коллоидной мицеллы образуется двойной электрический слой, состоящий из слоев потенциалопределяющих и компенсирующих ионов. Последние, в свою очередь, располагаются вокруг гранулы двумя слоями. Часть компенсирующих ионов, окружающая непосредственно гранулу, образует неподвижный слой, прочно удерживаемый электростатическими силами. *Гранула вместе с неподвижным слоем компенсирующих ионов называется коллоидной частицей.* Другая же часть ионов этого слоя отходит от внутреннего на значительное расстояние, образует диффузный слой и теряет связь с ионами внутреннего слоя. Поэтому между зарядами слоя потенциалопределяющих ионов и слоя компенсирующих ионов создается электрокинетический потенциал, называемый дзета-потенциалом. Как правило, свободный электрический заряд коллоидной частицы, т. е. дзета-потенциал колеблется от 0 до 40–60 мВ. Коллоидная частица вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

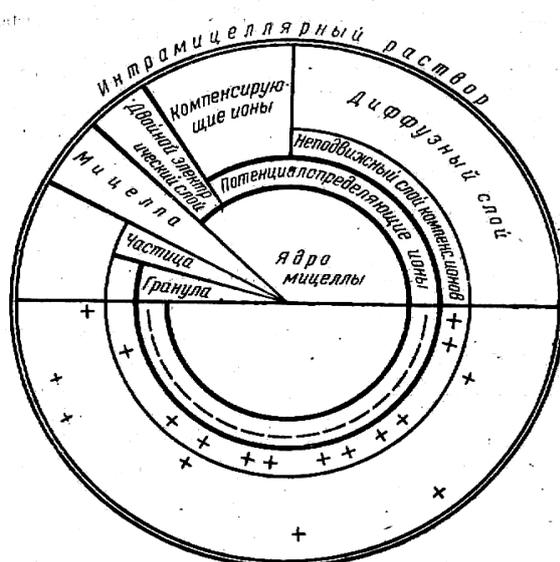


Рисунок 75 – Схема строения коллоидной мицеллы

Тонкий поверхностный слой почвенных частиц, в котором свойства атомов отличаются от свойств во внутреннем объеме, называют также **почвенной матрицей**. Функция почвенной матрицы состоит в организации веществ (молекулы, ионы, частицы газа) в определенном порядке (Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О., 2001).

Коллоидная мицелла электронейтральна при дзета-потенциале, равному нулю, что является изоэлектрической точкой коллоида. Основную массу коллоидной мицеллы составляет гранула, поэтому заряд последней рассматривается как заряд всего коллоида. Заряд коллоида появляется в связи с нарушением равновесия между зарядами, расположенными на поверхности раздела твердая частица–раствор, а также в связи с изменением химического состава и

структуры коллоидного вещества. Коллоиды, имеющие в потенциалоопределяющем слое отрицательно заряженные ионы и диссоциирующие в раствор Н-ионы, называются **ацидоидами**. К ним относятся гумусовые кислоты, глинные минералы, гидроксиды кремния и марганца и органо-минеральные коллоиды. Коллоиды, имеющие в потенциалоопределяющем слое положительно заряженные ионы и посылающие в раствор ионы OH^- , называют **базоидами**. Есть еще третья группа коллоидов, называемых **амфолитоидами**. Это такие коллоиды, которые способны менять знак заряда в двойном электрическом слое ионов в зависимости от изменения реакции среды. В качестве базоидов в кислой среде выступают гидроксиды железа и алюминия, белки, тела бактерий, которые в щелочной среде имеют свойства ацидоидов. В кислой среде, когда в растворе концентрация катионов H^+ значительно превышает концентрацию анионов OH^- , молекулы гидроксидов алюминия и железа диссоциируют как основания, посылая в окружающий раствор ионы OH^- , и приобретают положительный заряд: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^-$. При щелочной реакции, наоборот, они ведут себя как кислоты, посылая в окружающий раствор ионы H^+ , и приобретают отрицательный заряд: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{AlO}(\text{OH})_2^- + \text{H}^+$.

Отрицательный заряд глинных минералов возникает в результате изоморфных замещений части ионов кремния внутри кремнекислородных тетраэдров на трехвалентные ионы алюминия. В алюмогидроксильных октаэдрах часть трехвалентных ионов алюминия может быть замещена на двухвалентные ионы магния. Отрицательный заряд может вызывать и наличие свободных ионов кислорода на краях слоя кремнекислородного тетраэдра, которые соединяются с одним ионом кремния, а вторая валентность при этом остается свободной для связи с ионом водорода или основанием. Возникающий отрицательный заряд компенсируется соответствующим количеством катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , которые могут обмениваться на катионы почвенного раствора. При этом катионы, компенсирующие отрицательный заряд, могут попадать как на поверхность, так и в межпакетные пространства кристаллической решетки глинных минералов, увеличивая тем самым их поглотительную способность. Последняя выше у монтмориллонита по сравнению с каолинитом, который, кстати, может приобретать положительный заряд в кислой среде.

Почвенные коллоиды, как и ионы растворимых веществ, могут гидратироваться, удерживая вокруг себя слои ориентированных молекул воды. Эта водная оболочка предохраняет коллоиды от слипания и придает устойчивость их растворам. По количеству воды, удерживаемой коллоидами, они разделяются на гидрофильные и гидрофобные. **Гидрофильными** называются такие коллоиды, которые способны притягивать на свою поверхность молекулы воды, образуя многослойную гидратную пленку. К ним относятся некоторые органические вещества, встречающиеся в почвах, и минералы монтмориллонитовой группы. **Гидрофобными** называются такие коллоиды, ядра которых не имеют сродства с молекулами воды, в силу чего могут удерживать лишь небольшие ее количества. Это – гидроксид железа и минералы каолинитовой группы. Почвенные коллоиды могут находиться в двух состояниях: в состоянии коллоидного раствора или **золя** и в состоянии осадка или **геля**. Коллоидные частицы из состояния золя могут переходить в гель. *Переход коллоидов из раствора в осадок называется коагуляцией, а из осадка в раствор – пептизацией.* Коагуляция коллоидов происходит при их высушивании, замораживании и при действии электролитов. В этих случаях коллоиды

теряют водную оболочку или электрический заряд и, слипаясь между собой, выпадают в осадок. Коагулирующая способность электролитов зависит от массы и валентности иона: чем выше валентность и чем больше масса в пределах одной валентности, тем выше его коагулирующее действие. По К.К. Гедройцу, коагулирующая способность катионов располагается в следующий ряд: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$, а анионов – в ряд: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$. Исключения составляет катион H^+ , который стоит между ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} , обладая наименьшей атомной массой. Это объясняется тем, что коагулирующая способность ионов зависит от степени гидратации или сольватации ионов. Каждый ион окружен диполями воды, и чем больше водная пленка, тем меньше его коагулирующая способность, так как сильно гидратированный ион не может достаточно близко подойти к частице. Если степень гидратации катиона Ca^{2+} принять за 100, то по относительной степени гидратации ионы других элементов расположатся в следующий ряд: Mg – 101, K – 178, N – 452, Li – 552. Ион водорода характеризуется малой степенью гидратации, присоединяет только одну молекулу воды, образуя гидроксоний (H_3O^+), чем и объясняются его хорошие коагулирующие свойства и энергичное поглощение. Постоянного места в ряду поглощения ион H^+ не имеет, так как его поглощение зависит от состава твердой фазы почвы (Горбылева А.И., 2002). Пептизация коллоидов наблюдается при насыщении их натрием и другими одновалентными катионами и связана с изменением электрокинетического потенциала коллоидов.

Коагуляция способствует закреплению в почве коллоидной фракции, а пептизация, наоборот, ее вымыванию вниз по профилю, а, следовательно, ухудшению физико-химических свойств почвы.

Особым видом коагуляции является тиксотропия: когда масса геля неотделима от золя, образуется студень, который можно превратить в состояние золя при механическом воздействии. Тиксотропия распространена в почвах, образующихся под воздействием вечной мерзлоты.

По своему составу коллоидные частицы могут быть минеральными, органическими и органо-минеральными. *Минеральные коллоиды* образуются в процессе выветривания горных пород. Они представлены преимущественно вторичными минералами (бейделлит, вермикулит, галлуазит, иллит, каолинит, монтмориллонит, нонтронит), гидроксидами железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, кремния $[\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, марганца $[\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ и частично тонкодисперсной фракцией первичных минералов (кварц, слюда). *Органические коллоиды* почвы представлены преимущественно веществами гумусовой и белковой природы. Кроме того, здесь могут быть полисахариды и другие соединения, находящиеся в коллоидно-дисперсном состоянии. *Органо-минеральные коллоиды* возникают при взаимодействии гумусовых веществ со вторичными минералами.

Коллоиды фильтруются через бумажные фильтры и не проходят через органические фильтры, не диффундируют и не диализируют, видимы в ультрамикроскоп, с водой образуют коллоидные растворы. Кроме того, коллоидам свойственно броуновское движение – непрерывное самопроизвольное хаотическое перемещение частиц в воде, которое возникает в результате суммирования ударов о коллоидные частицы движущихся молекул дисперсной среды. Броуновское движение препятствует всплыванию или осаждению частиц дисперсной фазы. Коллоиды, не растворяясь, способны вступать в

химические реакции с молекулами или ионами поверхностного слоя, с соединениями соприкасающихся растворов. При взаимодействии веществ электрически нейтральных и присоединении к ним заряженных ионов коллоиды приобретают соответствующий заряд.

Коллоиды возникают двумя путями: *диспергацией*, т. е. раздроблением минеральных обломков до размеров коллоидных частиц, и *конденсацией*, т. е. за счет укрупнения молекул. Последняя осуществляется благодаря реакциям поликонденсации и полимеризации низкомолекулярных соединений. Количество коллоидов в почвах колеблется в широких пределах (от 3–4 до 30–40 % к массе почвы) и зависит от содержания гумуса и гранулометрического состава: чем более гумусирована почва и тяжелее ее гранулометрический состав, тем больше в ней коллоидов, и наоборот. На их содержание большое влияние оказывает также характер почвообразовательного процесса: подзолообразование приводит к разрушению коллоидов в верхней части профиля и выносу их в нижние горизонты; при дерновом же процессе, наоборот, в верхней части профиля происходит образование и накопление коллоидных частиц.

Коллоиды являются главными носителями сорбционных свойств почвы. Причиной этого является то, что почвенные коллоиды даже при небольшом содержании представляют основную долю общей поверхности твердой фазы почвы (табл. 45; Фокин А.Д., 1989).

Таблица 45 – Роль частиц различного размера в формировании общей поверхности среднесуглинистой почвы

Размер частиц, мм	Содержание, % к массе	Поверхность, м ² /г почвы	Доля общей поверхности, %
0,25–0,05	17	0,5	0,2
0,05–0,01	50	4,1	1,7
0,01–0,005	20	9,9	4,1
0,005–0,001	6	12,7	5,2
0,001–0,0001	3	18,8	7,8
< 0,0001	4	194,0	81,0
Сумма	100	240,0	100

Так, например, если собрать коллоидные частички в сосуд объемом всего 1 см³, то суммарная поверхность их будет колебаться от 6000 до 10000 м², т. е. равна почти 1 га. С увеличением суммарной поверхности растет суммарная поверхностная энергия и возрастает химическая активность коллоидов. Удельная поверхность больше в суглинистых почвах, чем в песках и супесях, и выше в гумусовом горизонте, чем в нижележащих. Удельная поверхность коллоидов в гумусовых горизонтах суглинистых дерново-подзолистых почв составляет 29 м²/г, серых лесных – 33 и черноземах – 48 м²/г. Кроме того, физико-химическая природа поверхностей почвенных коллоидов благоприятствует протеканию на них сорбционных процессов. Способность к диссоциации и связанная с этим химическая активность обеспечивают участие коллоидов во всех физико-химических процессах, обуславливая постоянное присутствие в почвенных растворах элементов минерального питания и одно из важнейших свойств почв – поглотительную способность.

4.5.2 Поглощительная способность почв

*Влага морская становится гладкой и пресной по вкусу
Там где сквозь толщу земли проникает она в водоёмы,
Там под землей свои горькие части вода оставляет,
Так как последним легко зацепиться в неровности почвы.*

Тит Лукреций Кар, I в. до н.э.

Поглотительной способностью почвы называется ее свойство обменно либо необменно поглощать различные твердые, жидкие и газообразные вещества или увеличивать их концентрацию на поверхности содержащихся в почве коллоидных частиц.

Научные основы учения о физико-химических свойствах почв были разработаны в трудах К.К. Гедройца, Г. Вагнера, С. Матсона, Е.Н. Гапона и в более поздних работах И.Н. Антипова-Каратаева, Б.П. Никольского, Н.П. Ремезова и Н.И. Горбунова. Наиболее полно характеристика поглотительной способности почв изложена в работах К.К. Гедройца, который выделил пять ее видов: механическую, биологическую, физическую, химическую и физико-химическую (обменную).

Механическая поглотительная способность – это свойство почвы, как всякого пористого тела, задерживать в своей толще поступающие с водным или воздушным потоком твердые частицы крупнее, чем система пор. В данном случае почву можно рассматривать как набор сит с отверстиями разного размера. Частицы, передвигаясь по системе почвенных пор и ходов вместе с водой, постепенно застревают в промежутках, имеющих меньший размер, чем они сами. Это чаще всего происходит в изгибах, тупиках. Наибольшее количество твердых частиц задерживается в узких порах. Следовательно, чем меньше размер почвенных пор, тем больше частиц задерживается при просачивании почвенных суспензий. Камни, например, плохо задерживают частицы суспензий; в песках задерживаются глинистые частицы, а в суглинистых почвах – коллоидные частицы и даже микроорганизмы. Механическая поглотительная способность почв обеспечивает высокое очищение почвенных растворов от взвешенных твердых частиц. Часть их остается в верхних слоях, накапливается и с течением времени может изменить гранулометрический состав почвы. Этот вид поглощения широко распространен в природе. Каждый видел, что во время дождя по поверхности почвы текут мутные воды, но после просачивания через почву они становятся почти прозрачными. В солонцовых почвах обычно можно наблюдать уплотненный слой, состоящий из скопления тонких частиц, механически поглощенных почвой.

Механическое поглощение не является сорбционным процессом. Его величина зависит, прежде всего, от гранулометрического состава и сложения почв. Механическое поглощение возрастает с увеличением гумусированности почвы, т. к. покрывая тонкой пленкой минеральные частицы, гумус тем самым значительно уменьшает поперечное сечение почвенных пор.

Примером механической поглотительной способности может служить поглощение взвешенных в фильтрующейся через почву воде илистых частиц, что наблюдается при кольматировании каналов рисовых оросительных систем. Эта форма поглотительной способности почв используется при очистке питьевой воды и вод, используемых в промышленных целях. Механическим поглощением объясняется сохранение и характер распределения в почве нерастворимых удобрений – фосфоритная мука, преципитат, фосфат-шлаки и мелиоранты – известняковая и доломитовая мука, гипс. Благодаря механической поглотитель-

ной способности эти агрохимические средства не вымываются из верхнего слоя почвы, в ней сохраняются также наиболее ценная коллоидная фракция. Особенно большое практическое значение имеет механическое поглощение в областях, где из-за обилия выпадающих осадков или искусственного орошения почвы подвержены систематическому частому промыванию водой.

Биологическая поглотительная способность – это поглощение живыми организмами химических элементов из почвы. Биологическое поглощение может происходить из твердой фазы почв путем усвоения живыми организмами необходимых ионов, входящих в состав первичных и вторичных минералов, адсорбированных ионов путем обмена их на катионы или анионы, выделяемые корнями и микроорганизмами, поглощения непосредственно из почвенных растворов.

Биологическая поглотительная способность характеризуется большой избирательностью, обусловленной специфической для каждого вида живых организмов потребностью в элементах питания. Химические элементы, поглощаемые организмами, вовлекаются в биологический круговорот, что предохраняет их от вымывания и способствует сохранению в почвах. К таким элементам принадлежат необходимые для жизнедеятельности растений фосфор, сера, калий, кальций. Биологическое поглощение предохраняет от вымывания и бесполезной траты элементы питания, вносимые с удобрениями.

Микроорганизмы используют те же химические элементы, что и растения. В этом отношении они составляют им конкуренцию. Вместе с тем многие микроорганизмы и прежде всего аммонификаторы, свободноживущие, ассоциативные и симбиотические азотфиксаторы, фосфо- и серобактерии существенно улучшают условия питания растений и влияют на трансформацию удобрений в почве. Биологическое поглощение чрезвычайно важно в азотном питании растений и превращении азотных удобрений в почвах. Так, азотфиксаторы переводят молекулярный азот атмосферы в усвояемые для растений формы, количество которого можно регулировать с помощью удобрений, мелиорантов, доли и вида бобовых в посевах и способами обработки почвы. Нитрификаторы окисляют аммонийный азот до нитратного, который, если не используется растениями и микроорганизмами, теряется из почвы в результате вымывания и денитрификации, т. к. другими способами нитраты и хлориды почвой не поглощаются.

Исследования показали, что в органической форме в почве закрепляется 10–20 % азота нитратных и 20–40 % азота аммонийных удобрений. Особенно важно биологическое поглощение для нитратов, т. к. это практически единственный вид поглощения, которому они подвергаются. Нитраты, не усвоенные растениями, удерживаются в основном благодаря их потреблению микроорганизмами.

Иммобилизация элементов минерального питания за счет биологического поглощения относительно непродолжительна и определяется жизненным циклом микроорганизмов. Впоследствии они высвобождаются в результате минерализации микробной плазмы и могут быть использованы растениями или следующей генерацией микроорганизмов. В среднем на площади 1 га микроорганизмы могут удерживать до 125 кг азота, 40 – фосфора и 25 кг калия.

Интенсивность биологического поглощения зависит от аэрации, гидротермических условий, количества и состава органического вещества и микроорганизмов. Если в почве находится большое количество органических веществ, служащих для микроорганизмов источником энергии, то происходит усиленное развитие почвенной микрофлоры, и потребленный ею азот надолго становится недоступным растениям. Это нужно учитывать при использовании удобрений.

Например, не рекомендуется вносить солоmistый навоз, содержащий большое количество клетчатки и других безазотистых веществ, вызывающих размножение целлюлозоразлагающих бактерий, которые усиленно поглощают минеральные соединения азота из почвы. А при удобрении соломой необходимо вносить минеральные азотные удобрения из расчета 7-10 кг на 1 т соломы. То же самое происходит и при внесении только фосфорных удобрений. Поглощая фосфор в определенных соотношениях с азотом, микроорганизмы используют больше минерального азота из почвы, чем без фосфорных удобрений. В результате культурные растения оказываются в условиях недостатка азота. Таким образом, знания о биологической поглотительной способности дают возможность регулировать питательный режим почвы и повышать эффективность удобрений.

Биологическое поглощение имеет существенное значение, особенно для эродированных, молодых, слаборазвитых и легких по механическому составу почв, и в почвообразовании, т. к. растения перекачивают питательные элементы из нижних горизонтов почвы в верхние и в ней после отмирания и разложения растительных остатков происходит накопление органического вещества.

Интенсивность биологического поглощения можно регулировать умелым использованием агрохимических средств (сочетанием видов, доз и способов внесения удобрений и мелиорантов), подбором культур, сроками и способами обработки почв и другими агротехническими приемами.

Физическая поглотительная способность – способность почвы удерживать на поверхности твердых частиц почвы молекулы растворенного вещества и воды. Явление физического поглощения связано с наличием свободной поверхностной энергии. Влажную почву можно рассматривать как дисперсную систему, у которой дисперсионная среда представлена почвенным раствором, а дисперсная фаза минеральными, органическими и органо-минеральными частицами. На границе раздела фаз имеется свободная поверхностная энергия, равная произведению поверхностного натяжения раствора и суммарной величины поверхности частиц. Чем выше степень дисперсности почвенных частиц, тем больше их поверхностная энергия вследствие увеличения общей удельной поверхности. Так, при измельчении 1 см³ твердого вещества, имеющего поверхность 6 см², на кубики с длиной ребра 0,001 и 0,000001 см, суммарная поверхность их увеличится до 6000 и 6 000 000 см² (табл. 46; К.К. Гедройц).

В почвах большая суммарная поверхность присуща коллоидным илистым частицам. Так, если в слое почвы мощностью 20 см содержится 10 % коллоидных частиц, то их суммарная поверхность на площади 1 га составит 70 000 га.

Таблица 46 – Площадь поверхностей граней кубиков при последовательном дроблении

Длина ребра, см	Число кубиков	Поверхность одного кубика, см ²	Общая поверхность граней, см ²
1	1	6	6
0,1	103	6·10 ⁻²	60
0,01	106	6·10 ⁻⁴	6·10 ²
0,001	109	6·10 ⁻⁶	6·10 ³
0,0001	1012	6·10 ⁻⁸	6·10 ⁴
0,00001	1015	6·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁵
0,000001	1018	6·10 ⁻¹²	6·10 ⁶
0,0000001	1021	6·10 ⁻¹⁴	6·10 ⁷

Физически или аполярно поглощаются водяной пар, молекулы газа, а также твердых веществ, целые бактерии. Энергия поглощения газов и паров снижается в следующей последовательности: водяной пар, NH_3 , CO_2 , O_2 , N_2 . Примером физического поглощения может служить гигроскопическая вода – т. е. молекулы воды, адсорбированные на коллоидных частицах почвы.

Различают *положительное* и *отрицательное* физическое поглощение. При положительном физическом поглощении у самой поверхности частиц в пленке окружающего их раствора концентрация молекул больше, чем в наружном растворе, т. е. за пределами пленки. Объясняется это тем, что молекулы растворенного вещества притягиваются поверхностью частиц сильнее, чем молекулы воды, которая как бы вытесняется с поверхности. Положительное физическое поглощение характерно для органических кислот, алкалоидов и высокомолекулярных органических соединений. При отрицательном физическом поглощении поверхностью частиц сильнее притягиваются молекулы воды и концентрация молекул растворенного вещества вокруг частиц меньше, чем в окружающем растворе. Это многие минеральные соли, кислоты и щелочи. Отрицательная физическая адсорбция приводит к тому, что почва их не поглощает, а из сорбированной воды они перемещаются в несорбированную, свободную воду, увеличивая в ней свою концентрацию.

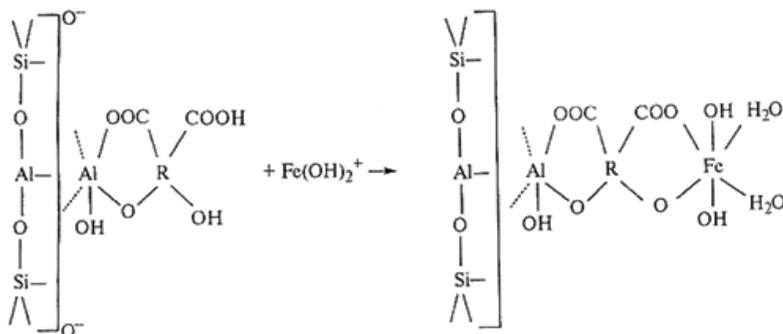
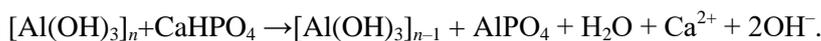
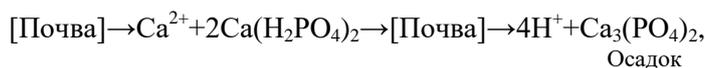
Следовательно, при просачивании почвенного раствора вещества, понижающие поверхностное натяжение водной пленки, т. е. органические кислоты, спирты, алкалоиды, будут удерживаться и накапливаться в почве, а вещества, повышающие поверхностное натяжение – неорганические соли, которые чаще всего хорошо диссоциируют, будут находиться в растворе.

Уменьшение поверхностной энергии водных пленок может произойти не только вследствие положительной адсорбции, но и при процессах коагуляции, сопровождающихся уменьшением общей поверхности почвенных частичек, т. е. физическая поглотительная способность в значительной степени зависит от состояния коллоидов почвы.

Физическое поглощение имеет большое значение для рационального применения удобрений, в составе которых содержатся растворимые нитраты и хлориды. Положительное физическое поглощение аммиака почвой происходит при внесении аммиачной воды или безводного аммиака, отрицательное – нитратов и хлоридов. Это обуславливает высокую подвижность последних в почве, что необходимо учитывать при внесении нитратных и хлорсодержащих минеральных удобрений. Азотные удобрения, содержащие азот в нитратной форме, следует вносить ближе к севу или в подкормку, а содержащие много хлора – с осени, чтобы произошло хотя бы частичное вымывание хлора, так как большинство культур отрицательно реагируют на этот элемент. Физическая поглотительная способность почв имеет и экологическое значение: адсорбция молекул паров, газов и пестицидов уменьшает проникновение их в сопредельные среды, включая растения.

Химическая поглотительная способность – это способность почвы удерживать катионы и анионы путем образования в результате химических реакций нерастворимых или труднорастворимых в воде соединений или способность почвы переводить ионы почвенного раствора в труднорастворимые соединения.

Химическая поглотительная способность приводит к формированию труднорастворимых химических образований типа солей и комплексных минеральных и органоминеральных соединений:

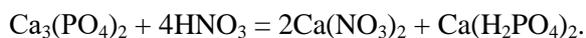


Благодаря химической поглотительной способности катионы и анионы могут задержаться в почве. Некоторая часть их дает новообразования в форме белоглазки, псевдомицелия, охристых пятен, рудяковых зерен и др.

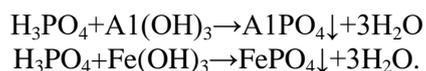
При внесении минеральных удобрений: необходимо учитывать возможные их химические превращения, прежде всего реакции осаждения. Например, соли азотной и соляной кислоты химически не поглощаются, т. к. анионы этих солей NO_3^- и Cl^- не могут образовывать нерастворимые соли с катионами почвенного раствора. С этим связана высокая подвижность нитратов и хлоридов в почве.

Анионы угольной и серной кислот (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) с одновалентными катионами дают растворимые соли, с двухвалентными – труднорастворимые. Анионы ортофосфорной кислоты (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) образуют с одновалентными катионами растворимые соли (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и другие), а с двухвалентными катионами различаются по этому показателю: дигидрофосфаты, например $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, хорошо растворимы в воде, гидрофосфаты (CaHPO_4) – слабо, фосфаты ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) – труднорастворимы. Фосфаты алюминия и трехвалентного железа также труднорастворимы (AlPO_4 , FePO_4).

Следует учитывать, что при химическом поглощении поглощаются и катионы. Образование малорастворимых соединений резко ухудшает доступность фосфора почвы для растений. Такие же превращения претерпевают и фосфорные удобрения. При подкислении почвенного раствора труднорастворимые фосфаты кальция могут повышать свою подвижность и использоваться растениями. Например, фосфат кальция при взаимодействии с азотной кислотой, образующейся при нитрификации, переходит в дигидрофосфат кальция, растворимый в воде:



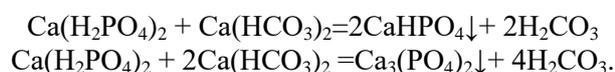
В кислых дерново-подзолистых почвах, красноземах и бурых лесных, содержащих значительное количество гидроксидов алюминия и железа, в результате химического поглощения образуются фосфаты алюминия и железа:



Свежеосажденные фосфаты алюминия и железа могут усваиваться растениями, но постепенно они уплотняются, кристаллизуются и становятся

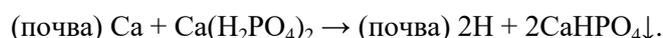
менее доступными растениям, особенно фосфаты железа. В кислых дерново-подзолистых почвах фосфор закрепляется сильнее, чем в черноземах. Чтобы уменьшить ретроградацию растворимых фосфорных удобрений, кислую почву необходимо известковать. Тогда химическое связывание их пойдет не в направлении образования фосфатов железа и алюминия, а в сторону образования более доступных для растений фосфатов кальция.

В почвах с нейтральной или слабощелочной реакцией химическое поглощение фосфора происходит в результате реакций с гидрокарбонатом кальция:



Гидрофосфат кальция хорошо растворяется в слабых кислотах и поэтому усваивается растениями. Свежеосажденный фосфат кальция менее растворим, но вследствие кислых корневых выделений частично используется растениями. Однако постепенно осадок уплотняется, кристаллизуется и становится недоступным.

Водорастворимые соли ортофосфорной кислоты могут химически поглощаться при взаимодействии их с обменно-поглощенным кальцием:



Химическое поглощение влияет на состав почвенного раствора и его концентрацию. Образование малорастворимых соединений вызывает уменьшение последней.

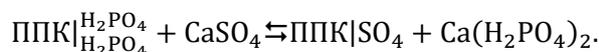
Таким образом, химическое поглощение фосфора обуславливает слабую его подвижность в почве и снижает доступность для растений этого элемента из удобрений. По возрастающей интенсивности поглощения доступного для растений фосфора почвы располагаются в следующей последовательности: черноземы < сероземы < дерново-подзолистые < красноземы.

Интенсивное химическое связывание анионов фосфорной кислоты почвами обуславливает необходимость внесения и заделки фосфорных удобрений на определенную глубину вблизи корней растений, т. к. мигрировать они не могут. Для снижения химического поглощения почвами доступных растениям форм соединений фосфора удобрений следует уменьшить суммарную поверхность контакта их с почвой путем гранулирования порошковидных форм, а также локализации порошковидных и гранулированных форм при допосевном внесении. Из-за уменьшения поверхности контакта с почвой гранулированный суперфосфат при любых способах внесения на всех почвах обеспечивает большую прибавку урожаев культур, чем порошковидный. Локальное внесение эффективнее, чем разбросное. Фосфор навоза и компостов усваивается растениями лучше, чем из минеральных удобрений.

В почвах наряду с химическим закреплением, т. е. ретроградацией, фосфатов наблюдается и противоположный процесс – мобилизация фосфора, т. е. перевод его из недоступных для растений форм соединений в доступные. Это происходит при подкислении почв, которое может наблюдаться при повышении концентрации угольной, азотной и органических кислот, образующихся в результате жизнедеятельности и разложения растений и биоты.

В почвах с гидролитической кислотностью более 2,5 мг-экв/100 г растения могут усваивать фосфор трехзамещенных фосфатов. Причем чем кислее почва, тем интенсивнее и не хуже, чем из однозамещенных фосфатов. (Жуков Ю.П., 2002).

Физико-химическая, или обменная, поглотительная способность – способность почвы поглощать ионы почвенного раствора путем эквивалентного обмена на одноименно заряженные ионы диффузного слоя минеральных, органических и органо-минеральных коллоидов твердой фазы почвы. В зависимости от знака заряда коллоида обмениваются катионы или анионы.



Физико-химическая поглотительная способность у коллоидов, заряженных отрицательно, проявляется по отношению к катионам. Положительно заряженные коллоиды поглощают и обменивают анионы.

Вследствие того, что у большинства почв в поглощающем комплексе преобладают ацидоиды, т. е. отрицательно заряженные коллоиды, в диффузном слое которых в качестве противоионов находятся катионы, способные к эквивалентному обмену с катионами интрамицеллярного почвенного раствора, в почвах происходит преимущественно поглощение катионов.

В физико-химическом поглощении катионов, как и при физическом, существенную роль играет поверхностная энергия. Однако если при физическом поглощении процесс ограничивается положительной или отрицательной концентрацией растворенного в слое жидкости у поверхности почвенных частиц, то при физико-химическом поглощении электролиты почвенного раствора вступают в химическую реакцию с молекулами, расположенными на поверхности почвенных частиц. Такая химическая реакция возможна, с одной стороны, при наличии поверхностной энергии, а с другой стороны, заряженные отрицательно почвенные коллоиды притягивают к своей поверхности катионы электролитов почвенного раствора, где эти катионы и вступают в реакцию обмена с катионами молекул, расположенных на поверхности почвенных частиц. Эти обменные реакции имеют двойственную природу – физическую и химическую, поэтому и поглотительная способность почв названа физико-химической.

В почвах, где в поглощающем комплексе преобладают положительно заряженные коллоиды, т. е. базоиды, имеющие в качестве противоионов анионы, обменно поглощается анионная часть электролитов. Это кислые обогащенные полутораоксидами железа и алюминия ферраллитные и аллитные почвы субтропиков, в которых наряду с поглощением катионов активно происходит обменное поглощение анионов. Оно происходит в обмен на ионы OH^- , которые при кислой реакции отщепляются от поверхности коллоидных частиц. В почвах, имеющих слабокислую, нейтральную или щелочную реакцию, обменное поглощение анионов проявляется очень слабо или отсутствует. Анионы NO_3^- и Cl^- почвой практически не поглощаются. Анионы ортофосфорной кислоты поглощаются в дерново-подзолистых почвах и частично в черноземах. Как правило, такие анионы доступны растениям.

Физико-химическое, или обменное, поглощение имеет ряд закономерностей.

1. Поскольку почвенный поглощающий комплекс в целом заряжен отрицательно, обменно поглощаются преимущественно катионы.

2. Реакция обмена катионов почвенного раствора на катионы диффузного слоя коллоидов происходит в строго эквивалентном количестве и является обратимой.

3. При постоянной концентрации раствора количество катионов, вытесняемых из почвы в раствор, возрастает с увеличением объема раствора.

4. Поглощение происходит в течение относительно непродолжительного периода и завершается при установлении динамического равновесия. При увлажнении и высушивании почвы, внесении удобрений, образовании минеральных солей, разложении органического вещества это равновесие смещается – одни катионы переходят из раствора в поглощенное состояние, а другие из поглощенного состояния – в почвенный раствор. Так, при внесении в почву растворимых солей (NH_4NO_3 , KCl) концентрация почвенного раствора повышается, катионы солей вступают в обменную реакцию и часть их поглощается. При потреблении какого-либо катиона растениями, концентрация его в растворе снижается, однако, со временем она может восстановиться за счет перехода одноименного иона из поглощенного состояния в обмен на другие катионы почвенного раствора.

5. Энергия физико-химического поглощения различных катионов почвенным коллоидным комплексом зависит от валентности, а при одинаковой валентности – от атомной массы иона. Энергия поглощения и закрепления катиона в почвенном поглощающем комплексе возрастает соответственно с увеличением валентности и атомной массы. Энергия поглощения определяется также радиусом иона: чем меньше радиус, тем плотнее заряд и больше гидратированность иона, а, соответственно, слабее энергия поглощения. Это выражает следующий ряд разновалентных катионов: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \ll \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$. Изменение энергии поглощения катионов одной и той же валентности в зависимости от атомной массы: одновалентные – $\text{Li} < \text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Pb}$, двухвалентные – $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Co} < \text{Cd}$, трехвалентные – $\text{Al} < \text{Fe}$. Таким образом, одновалентные катионы натрия и калия поглощаются и удерживаются почвой слабее, чем двухвалентные катионы кальция и магния, а двухвалентные, в свою очередь, слабее, чем трехвалентные железа и алюминия. Особое место занимает ион водорода, который интенсивно поглощается и сорбируется аномально прочно благодаря малым размерам и способности давать слабодиссоциирующие соединения с рядом анионов. Энергия поглощения его в 4 раза больше, чем у кальция, и в 17 раз больше, чем у натрия.

6. Реакции обмена подчиняются закону действующих масс: чем выше концентрация в растворе вытесняющего катиона и чем ниже в нем содержание катионов, переходящих в раствор из почвы тем больше вытесняющего катиона поглощается почвой. Если обмениваются одновалентные катионы, то при установлении равновесия соотношение их в поглощенном состоянии будет пропорционально соотношению тех же катионов в растворе:

$$\frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{NH}_4}} = K \frac{[\text{Na}]}{[\text{NH}_4]}$$

где: P_{Na} – количество поглощенного почвой катиона Na^+ ;
 P_{NH_4} – количество находящегося в поглощенном состоянии катиона NH_4^+
 $[\text{Na}]$ и $[\text{NH}_4]$ – равновесная концентрация катионов Na^+ и NH_4^+ в растворе;
 K – коэффициент пропорциональности.

Если обмениваются катионы разной валентности, то зависимость между соотношением их в растворе и в поглощенном состоянии несколько сложнее. Так, при вытеснении из почвы кальция в раствор соли натрия соотношение между этими катионами в поглощенном состоянии следующим образом зависит от концентрации Na^+ и Ca^{2+} в растворе (уравнение Е.Н. Гапона):

$$\frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{Ca}}} = K \frac{[\text{Na}]}{\sqrt{[\text{Ca}]}}$$

Из этого уравнения следует, что увеличение общей концентрации раствора приводит к относительно большему поглощению одновалентных катионов по отношению к двухвалентным, а при уменьшении концентрации раствора возрастает относительное поглощение двухвалентных катионов.

В почве физико-химическое поглощение происходит при изменении влажности, внесении удобрений, подъеме и опускании грунтовых вод, орошении. Изменение в составе и концентрации почвенного раствора вызывает изменение и в составе поглощенных катионов. Следовательно, между почвенным поглощающим комплексом и почвенным раствором существует постоянное взаимодействие.

Необменная поглощательная способность – это поглощение почвой катионов, не сопровождающееся выделением в почвенный раствор эквивалентных количеств других катионов. Необменные катионы не вытесняются катионами нейтральных солей. Этот вид поглощения выделен Н.И. Горбуновым, который писал: «... с полным правом можно выделить необменное поглощение в особый вид поглощательной способности и рассматривать его самостоятельно».

В «Учении о поглощательной способности почвы» К.К. Гедройц не выделял необменного поглощения в особый вид поглощательной способности, но у него мы уже встречаем указание на наличие большого количества необменного магния в сравнении с кальцием в поглощающем комплексе кубанских чернозёмов и чернозёмов Носовской опытной станции. Аналогичные наблюдения были сделаны А.А. Шмуком на тех же кубанских черноземах. Основываясь на своих К.К. Гедройц делает вывод, что в почве, как правило, необменного калия и магния всегда больше, чем кальция, в то же время в обменном состоянии это соотношение обратное. Касаясь усвоения катионов растениями, он указывает, что овёс может использовать калий и магний как в обменной, так и в необменной форме в то время, как необменный кальций почти недоступен растениям. К настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал, подтверждающий заключение К.К. Гедройца, а также объясняющий причины перехода обменных катионов в необменные, и наоборот.

Способностью к фиксации катионов обладают трехслойные глинные минералы с расширяющейся кристаллической решеткой – минералы группы гидрослюд и монтмориллонита. Считается, что катионы проникают в межпакетное пространство, когда оно имеет наибольшие размеры, то есть в состоянии набухания, и в результате оказываются в замкнутых пространствах. Этому способствует иссушение почвы и особенно чередование процессов увлажнения и иссушения. Необменное поглощение происходит в результате изоморфных замещений, например Al^{3+} в октаэдрах на Mg^{2+} или Zn^{2+} . Фиксация катионов – следствие старения и частичной кристаллизации коллоидов и блокировки обменных катионов пленками полуторных оксидов и гумусовых веществ. Способность необменно фиксировать катионы зависит от гумусированности почвы и гранулометрического ее состава: чем больше гумуса содержат почвы и тяжелее их гранулометрический состав, тем выше способность почв к необменному поглощению катионов. Почвы могут содержать значительное количество необменных катионов. Так, доля фиксированного аммония может достигать до 8 % от валового запаса азота в верхних горизонтах почвы и до 40 % в нижних.

Необменному поглощению, или фиксации, могут подвергаться все почвенные катионы, но наиболее выражена фиксация K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ ; могут также фиксировать Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ . В черноземах необменное поглощение NH_4^+ и K^+ сильнее, чем в дерново-подзолистых почвах. Более тяжелые по гранулометрическому составу почвы способны больше поглощать катионов. Необменное поглощение калия и аммония увеличивается с глубиной почвенного профиля.

Фиксированные катионы меньше других поглощенных катионов доступны растениям, поэтому явление фиксации неблагоприятно для питания растений. Они являются резервом питания растений. Так, фиксированный аммоний, поглощенный кристаллической решеткой глинных минералов почвы, который не способен замещаться катионами, сжимающими решетку [K^+ , Rb^+ , Cs^{2+}], но замещается катионами, вызывающими ее набухание [Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}] может быть лишь частично использованным растением.

По прочности связи фиксированные катионы занимают промежуточное положение между обменными катионами и катионами кристаллической решетки. Необменное поглощение катионов может быть временным, поскольку возможен переход катионов почвенных коллоидов из одного состояния в другое: катионы кристаллической решетки \rightleftharpoons необменные катионы \rightleftharpoons обменные катионы \rightleftharpoons катионы почвенного раствора.

При внесении в почву калийных и аммонийных форм азотных удобрений может происходить лишь в определенных размерах закрепление NH_4^+ и K^+ . Чем выше концентрация аммонийной соли в очагах внесения и чем большему высыханию подвергается почва, тем больше закрепление. Необменный аммоний в почве не нитрифицируется. Необменное поглощение возрастает при неглубокой заделке аммонийных и калийных солей, когда они попадают в слой почвы, подверженный попеременному увлажнению и высушиванию. Необменно-поглощенные почвой аммоний и калий медленнее освобождаются в доступной растениям форме, чем обменно-поглощенные.

Почва, как исключительно сложный полифункциональный сорбент, поглощает ионы, молекулы и элементы питания удобрений нередко одновременно по нескольким типам взаимодействия. Знание этих взаимодействий позволяет эффективно регулировать с помощью имеющихся природно-экономических ресурсов продуктивность агробиоценоза.

4.6 Почвенный поглощающий комплекс, емкость обмена и состав обменных катионов в почвах

4.6.1 Почвенный поглощающий комплекс

*Время меняет ведь всю мировую природу,
И за одним состоянием следует вечно другое.
Мир не коснеет в одном положении.
Все — преходящее,
Глеет одно и от дряхлости чахнет, тогда как другое,
Наоборот, возрастает и выйти из мрака стремится,
Так изменяется с возрастом сущность великого мира;
Из одного состоянья земля переходит в другое.
Прежних нет свойству нее, но есть то, чего не было прежде.*

Тит Лукреций Кар, I в. до н.э.

В связи с интенсификацией сельского хозяйства, использованием большого количества минеральных удобрений в целях повышения производительности полей знание поглощательной способности почв, ее поглощающего комплекса и умение управлять им приобретают исключительно важное значение.

И.Ф. Голубев, 1964

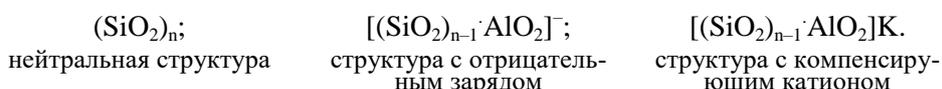
Почвенный поглощающий комплекс (ППК) — совокупность высокодисперсных минеральных, органических и органо-минеральных частиц твердой фазы почвы, способных поглощать, удерживать и обменивать молекулы, ионы, различные вещества и соединения.

Почва относится к гетерогенным полидисперсным образованиям, для которых коллоидное состояние вещества имеет большое значение. Поглощительной способностью обладают как коллоидные частицы (0,2–0,001 мкм), так и предколлоидная илистая фракция (0,2–1,0 мкм). Размерность в 1 мкм является границей, разделяющей почвенные частицы с ярко выраженной (< 1 мкм) и слабо выраженной (> 1 мкм) поглощительной способностью.

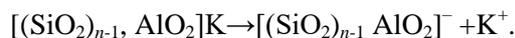
Вещественный состав почвенного поглощающего комплекса в основном унаследован от почвообразующей породы в соответствии с ее гранулометрическим, минералогическим и химическим составами. Однако свои главные, специфические особенности он приобретает в процессе почвообразования в результате трансформации и взаимодействия минеральных компонентов с гумусовыми веществами и их органо-минеральными производными, что существенно влияет на свойства поверхности тонкодисперсных частиц.

Минеральная основа почвенного поглощающего комплекса состоит в основном из глинистых минералов. Среди них наибольшее значение имеют минералы групп каолинита и монтмориллонита, гидрослюды, вермикулит, хлориты и смешаннослойные образования. В почве также присутствуют аллофаны и цеолиты, аморфные соединения алюминия, железа, кремния и другие минеральные компоненты, участвующие в формировании почвенного поглощающего комплекса.

Способность минералов глины к обменному поглощению катионов обусловлена их отрицательным зарядом. Аморфные соединения гидроксидов алюминия и железа в зависимости от реакции почвенного раствора могут иметь отрицательный или положительный заряд. Возникновение отрицательного заряда у глинистых минералов связано с изоморфными замещениями в кремнекислородных тетраэдрах и алюмогидроксидных октаэдрах, из которых построена их кристаллическая решетка. Например, в кремнекислородных тетраэдрах ион кремния может быть изоморфно замещен ионом алюминия. Так как кремний четырехвалентный, а алюминий трехвалентный, возникает отрицательный заряд, который может быть компенсирован катионом, например, калия:



Отрицательные заряды могут компенсироваться соответствующим количеством K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими катионами. Эти катионы способны к диссоциации и эквивалентному обмену на любые катионы почвенного раствора по схеме:



Приведенная схема показывает, почему именно алюмосиликаты, а не свободная SiO_2 оказываются носителями обменной поглощительной способности минеральной части почвы. Алюминий, входящий в состав кремнекислородной (тетраэдрической) структуры, замещающий в ней частично кремний, сообщает этой структуре кислотные свойства, которыми чистая SiO_2 не обладает.

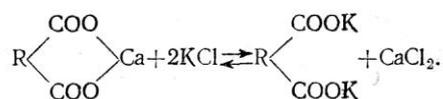
Аморфные коллоиды гидроксидов алюминия и железа обладают амфотерными свойствами: в зависимости от реакции почвенного раствора могут приобретать отрицательный или положительный заряд, т. е. могут вести себя то, как кислоты, то, как основания.

При щелочной реакции (для алюминия при $pH > 8,1$, железа – $pH > 7,1$) амфотерные коллоиды ведут себя как кислоты, посылая в окружающий раствор ионы H^+ и приобретая отрицательный заряд: $[Al(OH)_3]_n^-$; $[Al_nO(OH)_{3n-1}]^-$; $[Al_nO(OH)_{3n-1}]K$. В этом случае поглощение происходит так же, как у кристаллических коллоидов.

При кислой реакции молекулы гидроксидов алюминия и железа диссоциируют как основания, выделяя в окружающий раствор ионы OH^- и приобретая положительный заряд, который компенсируется каким-либо анионом: $[Al(OH)_3]_n^+$; $[Al_n(OH)_{3n-1}]^+$; $[Al_n(OH)_{3n-1}] \cdot H_2PO_4$. Так происходит поглощение анионов. Эти анионы способны обмениваться на другие анионы почвенного раствора. Так же ведут себя гидроксиды железа. Положительный заряд при кислой реакции также могут приобретать глинные минералы каолиновой группы.

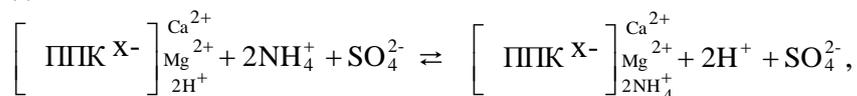
Органические компоненты ППК представлены в основном гуминовыми веществами, а также промежуточными продуктами разложения растительных остатков и неспецифическими соединениями. У них отрицательный заряд и способность к обемному поглощению катионов обусловлены карбоксильными группами (COOH), которые придают им кислотные (ацидоидные) свойства, и фенольными гидроксильными (OH) группами; водород их может быть замещен другими катионами.

Четыре карбоксильные группы в молекуле гуминовой кислоты могут диссоциировать ионы H^+ и обменивать их на другие катионы при разных значениях pH – первый ион H^+ замещается при pH 4,5, второй – pH 7, третий и четвертый – при $pH \geq 9$. Водород фенольных гидроксидов может вытесняться основаниями только при сильнощелочной реакции среды. Следовательно, при кислой и нейтральной реакции в обменном поглощении участвуют только две карбоксильные группы молекулы гуминовой кислоты. Водород их при $pH < 7$ способен отщепляться и замещаться другими катионами с образованием соответствующих гуматов. Связанные гумусовыми веществами основания при взаимодействии с почвенным раствором могут обмениваться на любые другие катионы:



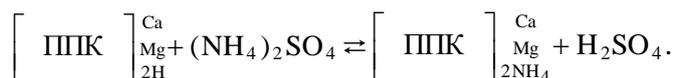
Органо-минеральные коллоиды ведут себя как кислоты, посылая в окружающий раствор ион H^+ и приобретая отрицательный заряд, который компенсируется каким-либо катионом.

Схематически процесс взаимодействия между почвенным поглощающим комплексом и почвенным раствором, а также при внесении удобрений, выглядит так:



где: $\left[\text{ППК } X^- \right]_{\substack{Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \\ 2H^+}}$ – почвенный поглощающий комплекс и поглощенные катионы.

В более простом виде схема выглядит следующим образом:



Из схемы видно, что при взаимодействии сульфата аммония с почвенным поглощающим комплексом, содержащим значительное количество водорода, в результате обменной реакции в почвенном растворе появилась серная кислота. Она подкисляет этот раствор.

В схемах обменного поглощения катионов почвенным поглощающим комплексом не показано количественное соотношение поглощенных катионов. Эти схемы используются для пояснения процессов превращения соединений элементов питания в почве.

4.6.2 Емкость катионного обмена и состав обменных катионов

Сумма всех поглощенных (или обменных) катионов, могущих быть вытесненными из данной почвы, есть величина для этой почвы постоянная; она может измениться лишь с изменением природы самой почвы; это сумма называется емкостью поглощения.

К.К. Гедройц, 1922

Емкость катионного обмена (ЕКО) – общее количество катионов, удерживаемых почвой в обменном состоянии и способных к замещению на катионы почвенного раствора, взаимодействующего с твердой фазой почвы. Она обозначается буквами T или Σ и выражается в миллимоль эквивалентах на 1 кг почвы (ммоль-экв./кг) или – миллиграмм-эквивалентах на 100 г (мг-экв./100 г).

Пример. Если в 100 г почвы в обменном состоянии удерживается 390 мг Ca^{2+} , 24 мг Mg^{2+} и 9 мг NH_4^+ , то емкость катионного обмена этой почвы будет: $390/20 + 24/12 + 9/18 = 22,0$ мг-экв./100 г (20 – эквивалентная масса кальция, 12 – магния, 18 – аммония).

Емкость катионного обмена зависит от гранулометрического состава почвы, содержания мелкодисперсной фракции и ее состава. Чем больше в почве минеральных коллоидных и илестых частиц, тем выше емкость катионного обмена. Почвы глинистого и суглинистого гранулометрического состава имеют более высокую емкость катионного обмена, чем почвы супесчаные и песчаные. Емкость катионного обмена зависит и от минералогического состава почвенных коллоидов. Чем больше минералов монтмориллонитовой группы и гидрослюдов, тем выше емкость катионного обмена. При высоком содержании минералов группы каолинита, а также гидроксидов алюминия и железа она меньше. Величина емкости катионного обмена почв зависит также от содержания в них гумуса (табл. 47; Ремезов Н.П., 1957).

Высокая емкость катионного обмена черноземов обусловлена повышенным содержанием в них органических и минеральных коллоидных частиц, преобладанием среди минеральных коллоидов глинистых минералов монтмориллонитовой группы, а также нейтральной или слабощелочной реакцией. У дерново-подзолистых почв она значительно ниже. Это связано с меньшим содержанием органического вещества и с повышенным количеством в мелкодисперсной фракции свободных полоторных оксидов, а также с кислой реакцией. Наименьшая емкость катионного обмена у супесчаных и песчаных почв объясняется очень малым содержанием в них мелкодисперсных частиц.

По емкости катионного обмена почвы делятся на четыре группы: 1) с очень низкой, 2) низкой, 3) средней и 4) высокой поглотительной способностью (табл. 48).

Таблица 47 – Содержание гумуса и емкость катионного обмена у различных почв

Почва	Содержание, %			Емкость катионного обмена, мг-экв./100 г почвы	Содержание обменных катионов, мг-экв./100 г почвы		
	гумус	минеральные частицы диаметром			Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Na ⁺	H ⁺
		>0,00025 мм	0,00025–0,001 мм				
Дерново-подзолистая	2,5	2	2	15	8	–	7
Серая лесная	3,0	5	4	20	16	–	4
Чернозем:							
выщелоченный	8,0	15	5	50	40	–	10
типичный	10,0	5	10	65	60	–	5
обыкновенный	6,0	5	10	35	31	2	2
южный	4,5	5	10	30	28	2	–
Каштановая	2,5	3	5	27	25	2	–
Серозем	1	3	5	15	14	1	–

Таблица 48 – Группировка почв по емкости катионного обмена

Емкость катионного обмена, мг-экв./ 100 г	Поглотительная способность	Почвы
< 10	Очень низкая	Песчаные и супесчаные почвы, подзолы, подбуры, элювиальные горизонты подзолистых почв
10–15	Низкая	Подзолистые почвы суглинистого состава
15–30	Средняя	Серые почвы, буроземы и каштановые почвы
> 30	Высокая	Черноземы, болотные почвы, гумусово-аккумулятивные горизонты почв различного происхождения с высоким содержанием гумуса

На величину емкости катионного обмена почвы значительное влияние оказывает реакция среды. С увеличением pH возрастает ионизация функциональных групп глинных минералов, в реакции обмена помимо карбоксильных групп гумусовых веществ дополнительно включаются их спиртовые и фенольные гидроксилы. В щелочной среде происходит перезарядка амфотерных коллоидов и они приобретают способность к обменному поглощению катионов. Все это способствует увеличению емкости катионного обмена почвы по мере возрастания pH. В связи с этим Д.С. Орлов выделил три вида емкости катионного обмена почв: стандартную, реальную (эффективную) и дифференциальную.

Стандартную емкость катионного обмена определяют с помощью буферного раствора Ва²⁺, имеющего pH 6,5. *Реальную* – с помощью небуферных растворов нейтральных солей; с определенной долей допущения об эффективной емкости катионного обмена судят по сумме обменных катионов. *Дифференциальная (pH-зависимая)* – характеризует изменение емкости катионного обмена при изменении pH на единицу: ΔЕКО/ΔpH. Ее определяют путем насыщения почв катионами одного вида при двух различных значениях pH.

Состав обменно-поглощенных катионов, как и емкость катионного обмена, у разных почв неодинакова. В составе обменных катионов всех почв

присутствуют Ca^{2+} , Mg^{2+} и в небольших количествах K^+ и NH_4^+ . В почвах га-логенного ряда при осолонцевании значительное место среди обменно-поглощенных катионов занимает натрий, в кислых почвах подзолистого, ферраллитного типов почвообразования – ионы водорода и алюминия. Четыре катиона: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ и Al^{3+} – в дерново-подзолистых и лесных почвах; Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ – в черноземах составляют около 99 % всей емкости катионного обмена, остальные катионы, включая NH_4^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} , в сумме занимают не более 1 % емкости катионного обмена.

В зависимости от состава обменных катионов почвы делятся на две группы: насыщенные основаниями, в составе обменных катионов которых присутствуют Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , и ненасыщенные основаниями, содержащие наряду с Ca^{2+} и Mg^{2+} катионы H^+ и Al^{3+} . К почвам, насыщенным основаниями, относятся черноземы, сероземы и каштановые почвы, широко распространенные в степных и засушливых районах нашей страны; к не насыщенным основаниями – подзолистые, дерново-подзолистые, серые лесные и болотные почвы, встречающиеся в лесных и лесостепных районах.

Обменные катионы выполняют в почве следующие экологические функции:

Ca^{2+} – способствует оструктуриванию, гумусообразованию, кислотности основной буферности, способен к ионообменному поглощению корнями растений;

Mg^{2+} – при содержании до 15% от емкости поглощения не оказывает неблагоприятного действия на свойства почвы, при увеличении доли в почвенном поглощающем комплексе вызывает повышение щелочности, поддерживает солонцеватость почв и приводит в отдельных случаях к образованию особых почв – магниевых солонцов. Катионы Mg^{2+} всегда сопровождает Ca^{2+} : типичное соотношение концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} составляет 5:1, в этом случае его действие аналогично действию Ca^{2+} ;

K^+ – избыток обменного калия может способствовать обесструктуриванию почвы и вызвать солонцеватость. Если принять во внимание, что калия обычно в почве мало и он интенсивно потребляется растениями, то о вредном влиянии его на структуру думать не следует: наоборот, чаще приходится заботиться о внесении калийных удобрений.

NH_4^+ – единственная возможная аккумуляция доступного растениям азота, легко используется корневыми системами растений, не накапливается в количествах, превышающих 3 % емкости катионного обмена. Повышенное содержание аммония иногда указывает на недостаток в почве кислорода, что наблюдается при заболачивании.

Fe^{3+} – интенсивный коагулятор коллоидов во влажных тропических почвах, участвует в образовании труднорастворимых соединений, органо-минеральных комплексов, в реакциях окисления-восстановления, является причиной заохривания дрен, ожелезненные почвы малопластичны, не набухают, склонны к образованию латеритов.

H^+ – источник почвенной кислотности, присутствует всегда в бескарбонатных почвах, при pH от 6,5 до 7,2 содержится в почвенном поглощающем комплексе в количествах менее 5 % емкости катионного обмена. При более высоком содержании начинают проявляться кислотные свойства почв, тем в большей степени, чем выше доля H^+ в почвенном поглощающем комплексе. Максимум кислотности достигается, когда доля водорода в почвенном поглощающем комплексе превышает 40–50 %, почва при этом становится кислой и сильнокислой;

Na^+ – оказывает негативное влияние на физические и физико-химические свойства почв. По мере увеличения доли Na^+ в составе обменных катионов усиливается разрушение почвенной структуры, возрастают пептизация тонкодисперсных частиц, набухание, пластичность и липкость почвы, снижаются пористость, особенно некапиллярная, и скорость фильтрации. Обменно поглощенный натрий в значительном количестве имеется в солонцах, в солонцеватых черноземах, в такырах, поэтому эти почвы обычно имеют водонепрочную структуру. Для улучшения солонцеватых почв в них вносят гипс, чтобы заменить натрий в поглощающем комплексе на кальций гипса.

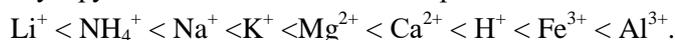
Как показали исследования И.Н. Антипова-Каратаева степень солонцеватости почв зависит от содержания в них натрия:

Почвы	Содержание натрия, % от емкости поглощения
Несолонцеватые	<5
Слабосолонцеватые	5–10
Солонцеватые	10–20
Солонцы	>20

Al^{3+} – участвует в формировании потенциальной кислотности почв и перераспределении веществ в почвенном профиле, способствует образованию труднодоступных фосфатов алюминия. При концентрации в растворе более 2 мг/л этот элемент токсичен для растений, физиологически токсичен.

Состав обменных катионов оказывает большое влияние на физические и физико-химические свойства почвы, на условия роста сельскохозяйственных культур и действие удобрений. От состава обменных катионов в значительной степени зависит состав почвенного раствора. При взаимодействии с почвенными растворами обменно-поглощенные почвой катионы вытесняются в раствор (в обмен на катионы растворимых солей). Если почва содержит в поглощенном состоянии много кальция, то при внесении растворимых удобрений (NH_4NO_3 , KCl) будет вытесняться в почвенный раствор преимущественно кальций, а если обменного кальция мало и в обменном состоянии находится много ионов алюминия и водорода, – алюминий и водород, что вызовет его подкисление.

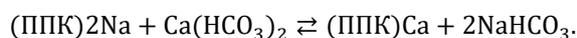
Состав обменных катионов влияет на состояние почвенного поглощающего комплекса и его дисперсность, а в связи с этим на физические и физико-химические свойства почвы. Катионы коагулируют отрицательно заряженные почвенные коллоиды, причем коагулирующая способность их возрастает с увеличением заряда и атомной массы. Одновалентные катионы обладают меньшей коагулирующей способностью, чем двухвалентные, а двухвалентные – меньшей, чем трехвалентные. Исключение составляет ион водорода, который по энергии коагуляции приближается к двухвалентным катионам. Следовательно, в порядке возрастающей коагулирующей способности катионы располагаются в следующий ряд:



С повышением кислотности среды коагулирующее действие катионов повышается, а при щелочной реакции значительно ослабевает. Коагулирующее действие одновалентных катионов слабее диспергирующего влияния OH^- -ионов, и поэтому при щелочной реакции эти катионы не вызывают коагуляцию почвенных коллоидов. Коагулирующее действие катионов кальция сильнее диспергирующего влияния OH^- -ионов, поэтому в растворе, содержащем ионы кальция, коллоиды осаждаются даже при щелочной реакции. Магний в этом отношении занимает промежуточное место между одновалентными катионами и кальцием, но ближе стоит к последнему.

Если в составе обменных катионов преобладает кальций, то почвенные коллоиды находятся в коагулированном состоянии, что создает хорошую структуру почвы. Высокое содержание натрия приводит к диспергированию почвенных коллоидов. В результате уменьшается водопрочность агрегатов, ухудшаются физические свойства, водный и воздушный режимы почвы.

При вытеснении натрия из почвенного поглощающего комплекса в раствор образуется гидрокарбонат натрия, который обуславливает щелочную реакцию почвенного раствора, неблагоприятную для роста растений.



При большом содержании в почвенном поглощающем комплексе ионов водорода и алюминия они могут переходить в раствор при взаимодействии с катионами водорастворимых солей и подкислять его.



Повышенная кислотность почвенного раствора и особенно высокое содержание в нем алюминия оказывают вредное действие на растения.

Состав и соотношение обменных катионов регулируются агрохимическими приемами: в кислые дерново-подзолистые почвы вносят известь; в солонцовые почвы – гипс. Во всех случаях отрицательно влияющие на культуры катионы в почвенном поглощающем комплексе замещаются кальцием, что и позволяет считать кальций «стражем» почвенного плодородия.

Обменно-поглощенные почвой катионы являются важным резервом для питания растений. Они не вымываются из почвы и в то же время сравнительно легко вытесняются в почвенный раствор и хорошо усваиваются растениями.

4.6.3 Поглощение анионов почвой

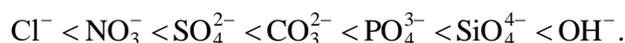
Анионы, часто встречающиеся в почвах и удобрениях, по поглощению их почвами можно разделить на три группы. К первой группе относятся анионы, поглощаемые сильно вследствие образования труднорастворимых осадков с катионами, встречающимися в поглощающем комплексе и в почвенном растворе: кальцием, алюминием, железом или гидратами полуторных окислов. К этой группе относят анионы фосфорной кислоты: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ... Ко второй группе относятся анионы, которые не поглощаются почвой или поглощаются отрицательно, т. е. меньше, чем растворитель (вода). К этой группе следует отнести одновалентные анионы: хлор-ион Cl^- , нитраты NO_3^- , нитриты NO_2^- ... К третьей группе следует отнести анионы, занимающие по поглощению среднее положение между рассмотренными выше двумя группами. Сюда относятся анионы серной кислоты SO_4^{2-} , отчасти угольной кислоты CO_3^{2-} и кремнекислоты SiO_3^{2-} .

Н.И. Горбунов, 1957

Поглощение катионов в почвах происходит при биологическом, химическом и обменном поглощении. Эти процессы были описаны при изложении видов поглотительной способности почвы. Ниже рассмотрим поглощение анионов почвой.

Поглощение анионов почвами зависит от заряда коллоида, строения и химических свойств почвенного поглощающего комплекса, реакции среды и

природы аниона. В сильнокислых дерново-подзолистых почвах и красноземах возможно поглощение анионов, обусловленное проявлением базоидных свойств почвенных коллоидов. Поглощение анионов может наблюдаться как на положительно заряженных коллоидных частицах (коллоидах гидратов полуторных оксидов), так и на положительно заряженных участках отрицательно заряженных коллоидов (у минералов каолиновой группы, коллоидов белковой природы). В обоих случаях поглощение анионов происходит в обмен на ионы OH^- , которые при кислой реакции отщепляются от молекул, расположенных на поверхности коллоидной частицы. По способности к поглощению анионы располагаются в следующий ряд:



Чем больше валентность аниона, тем больше его способность адсорбироваться на поверхности коллоидов. Исключение составляет лишь анион OH^- , обладающий наибольшей активностью, несмотря на малую валентность. Это можно объяснить тем, что с увеличением валентности аниона уменьшается диссоциация соединения, образующего двойной слой, а реакция идет в сторону образования наименее диссоциированных соединений. Очень слабо диссоциируют и соединения, которые образует анион OH^- с катионами Al^{3+} и Fe^{3+} , стоящими во внутренней обкладке двойного слоя положительно заряженных коллоидов.

Анионы NO_3^- и Cl^- не образуют нерастворимых соединений ни с одним из встречающихся в почве катионов, для них характерна отрицательная физическая сорбция. Отрицательная сорбция этих анионов обусловлена снижением их концентрации во внутренней части сорбционной пленки, за счет чего концентрация анионов в более рыхло связанных, а следовательно, и в более подвижных слоях водной пленки возрастает. Отрицательная адсорбция нитратов усиливает процессы вымывания их из почвы, что приводит к обеднению почв азотом. Удаление хлора из почвы – положительный момент, так как для большинства культурных растений он вреден, но вместе с ним вымывается сопутствующий катион (аммоний, калий, кальций), потеря которого нежелательна. Закрепление этих анионов обязано биологической поглотительной способности почвы.

В сельскохозяйственной практике с отсутствием поглощения анионов NO_3^- и Cl^- необходимо считаться. Так, нитратные формы азотных удобрений вносят непосредственно перед посевом или в подкормки в период вегетации растений, чтобы предотвратить их вымывание из корнеобитаемого слоя почвы. Хлорсодержащие калийные удобрения, наоборот, вносят в почву заблаговременно, чтобы ион Cl^- до посева успел вымыться осадками.

В поглощении анионов большую роль играют процессы солеобразования. Анионы SO_4^{2-} и CO_3^{2-} со всеми встречающимися в почве катионами образуют легкорастворимые соли, кроме кальция. При их взаимодействии происходит химическое поглощение этих анионов и кальция, сопровождающееся образованием слабо растворимых солей CaSO_4 и CaCO_3 , переходящих в твердую фазу почвы.

Механизм поглощения фосфат-ионов разнообразен. Различают следующие виды поглощения почвой фосфат-ионов:

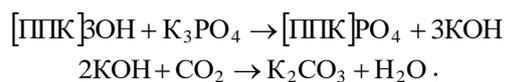
- 1) образование малорастворимых фосфатов в результате взаимодействия внесенных в почву растворимых фосфатов с солями почвенного раствора (химическое поглощение). Такой вид поглощения фосфат-анионов возможен при наличии в почве ионов алюминия, железа, кальция при нейтральной или щелочной реакции среды;

2) образование слаборастворимых фосфатов с катионами почвенного поглощающего комплекса (с кальцием, магнием) после вытеснения их катионами почвенного раствора;

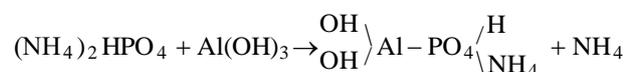
3) поглощение фосфат-ионов при взаимодействии их с минералами-солями: гипсом, доломитом, кальцитом. Часть фосфат-иона связывается непосредственно с кальцием, перешедшим в раствор. Не исключено поглощение фосфат-иона на поверхности минералов без вытеснения кальция, частичное окклюдирование фосфата в минерале;

4) механический захват фосфат-ионов аморфным кремнеземом – процесс окклюдирования;

5) обменная сорбция фосфат-ионов на положительно заряженных участках коллоидной мицеллы:



6) хемосорбция фосфат-ионов гидроксидами алюминия и железа. Связь осуществляется с твердой фазой на внешней поверхности коллоида. Одна из схем реакций:



При этом поглощение фосфат-ионов в значительной степени зависит от дисперсности. Свежеосажденные оксиды поглощают фосфаты в большем количестве. При кристаллизации полуторных оксидов поглощение фосфатов уменьшается в 10 раз;

7) необменное поглощение фосфат-ионов глинными и неглинными алюмо- и ферросиликатными минералами на их внешней и реже внутренней поверхности. При этом фосфат-ион адсорбируется в потенцилопределяющем слое отрицательных коллоидов, притягиваясь к алюминию кристаллической решетки.

Органические вещества, насыщенные основаниями, также поглощают фосфат-ионы, но значительно меньше, чем полуторные оксиды и глинные минералы.

Таким образом, фосфатный режим в почве характеризуется наличием соединений разной степени доступности для растений. Особенно мало доступных соединений фосфора при кислой реакции среды, малом содержании органического вещества и высоком содержании полуторных оксидов. Снижение доступности приводит к накоплению поглощенного фосфора в почвах, который со временем под воздействием почвенных микроорганизмов может снова переходить в доступную для растений форму.

4.7 Кислотность и щелочность почвы

Среди изменений, которые испытывает почва вследствие замены оснований или катионов, содержащихся в ее цеолитных силикатах и гуматах, прежде всего бросается в глаза изменение ее реакции.

Г. Каппен, 1934

Условия роста и развития растений во многом зависят от реакции почвы. Микробиологическая активность, процессы превращения компонентов минеральной и органической частей почв: растворение веществ, образо-

вание осадков, диссоциация, возникновение и устойчивость комплексных соединений, а, следовательно, миграция и аккумуляция веществ в почвенном профиле в значительной степени определяются реакцией почвы. Она влияет на эффективность вносимых удобрений, которые, в свою очередь, могут подкислять или подщелачивать почвенный раствор. Реакция почвы проявляется при ее взаимодействии с водой или растворами солей и определяется соотношением свободных ионов H^+ и OH^- в почвенном растворе. Концентрация свободных ионов H^+ выражается величиной рН, представляющей отрицательный логарифм концентрации ионов водорода;

$$pH = -\lg[H^+],$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, выраженная в моль/л.

Понятие рН введено для удобства расчетов, связанных с концентрацией ионов H^+ , которая изменяется в широких пределах. В водных растворах величина рН изменяется в интервале от 0 до 14. В чистой воде и нейтральных растворах $pH = 7$, кислых – $pH < 7$, щелочных – $pH > 7$. Наглядное представление о среде, величинах рН и концентрации ионов водорода дает схема, представленная на рисунке 76.



Рисунок 76 – Концентрация ионов водорода и величины рН для растворов

Величины рН измеряют при помощи кислотно-щелочных индикаторов и потенциометрических методов.

В зависимости от реакции почвенного раствора различают строго определенные уровни кислотности и щелочности почв (табл. 49; Фокин А.Д., 1989)

Таблица 49 – Уровни кислотности и щелочности почв

Значение рН*	Реакция	Почвы
<4,5	Сильнокислая	Болотные, болотно-подзолистые, подзолистые, красноземы, тропические
4,6-5,0	Кислая	Подзолистые, дерново-подзолистые, красноземы, тропические
5,1-5,5	Слабокислая	То же
5,6-6,0	Близкая к нейтральной	Окультуренные дерново-подзолистые и красноземы, серые лесные
6,1-7,1	Нейтральная	Серые лесные, черноземы
7,2-7,5	Слабощелочная	Черноземы южные, каштановые, сероземы с признаками солонцеватости
7,6-8,5	Щелочная	Солонцы, солончаки
>8,5	Сильнощелочная	Содовые солонцы, солончаки

* Для кислых почв – вытяжка 1 н. KCl, для щелочных – водная.

Реакция почвенного раствора не всегда устойчива. Она зависит от химического и минералогического состава твердой фазы почвы, наличия кислот и солей, содержания и качества органического вещества, состава почвенного воздуха, гидротермических условий, жизнедеятельности почвенных организмов. Реакция почвы меняется в зависимости от формы и количества вносимых удобрений и особенностей агротехники. Выпадение обильных осадков изменяет реакцию почвенного раствора в сторону нейтральной.

Одной из наиболее распространенных в почвенном растворе минеральных кислот является угольная кислота. В зависимости от погодных условий и микробиологической активности почвы она может поддерживать pH почвенного раствора в пределах 3,9–5,7. Серная, азотная, соляная и другие сильные минеральные кислоты в больших количествах редко присутствуют в почвах, но их появление не исключается. Так, при окислении сульфидов в почвах может образоваться серная кислота. Появление незначительных количеств этой кислоты в почвенном растворе возможно и при разложении микроорганизмами белковых соединений. Азотная и азотистая кислоты могут появиться в почвенном растворе в результате деятельности нитрифицирующих микроорганизмов, что вызывает снижение pH на 0,5–1,5 единиц.

Подкисление почвенного раствора может быть обусловлено и наличием в почве свободных гумусовых кислот, прежде всего, фульвокислот. Причиной этого может явиться появление в почвенном растворе уксусной, щавелевой и лимонной и других органических кислот в процессе разложения растительного опада и останков животных организмов бактериями и грибами. Эти органические кислоты в значительных количествах выделяются и корнями в процессе жизнедеятельности растений и поступают в почвенный раствор.

Растения также могут вызвать сдвиг реакции почвы, потребляя в процессе жизнедеятельности значительные количества анионов и катионов из почвенного раствора и продуцируя туда же эквивалентные количества ионов H^+ и CO_3^{2-} .

Реакцию почвы необходимо учитывать при выращивании сельскохозяйственных культур, поскольку они предъявляют вполне определенные требования к этому параметру и чутко реагируют на его изменение (см. табл. 28).

Для большинства возделываемых в Российской Федерации сельскохозяйственных культур наиболее благоприятны почвы с нейтральной и близкой к ней реакцией, однако значительные площади сельскохозяйственных угодий приходится на почвы с неблагоприятной реакцией. В связи с этим выяснение природы почвенной кислотности и щелочности, разработка приемов их регулирования с помощью соответствующих агротехнических приемов, удобрений и мелиорантов чрезвычайно важны для повышения продуктивности возделываемых культур, эффективности удобрений и мелиорантов.

4.7.1 Кислотность почв

Под кислотностью почвы понимают ее способность подкислять почвенный раствор имеющимися в почве кислотами и обменно-поглощенными катионами водорода, а также алюминия, способного при вытеснении из ППК образовывать гидролитически кислые соли.

Д.В. Муха, 2003

Кислотность почв – способность почв нейтрализовать компоненты щелочной природы, подкислять воду и растворы нейтральных солей. Это

свойство почвы, обусловленное наличием ионов водорода в почвенном растворе и обменных ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе. Различают актуальную и потенциальную кислотность. Последняя подразделяется на две формы – обменную и гидролитическую (рис. 77).



Рисунок 77 – Виды кислотности почв

Актуальной (активной) *кислотностью* называется кислотность почвенного раствора. Значительную роль в ее формировании в большинстве почв играет угольная кислота, образуемая при взаимодействии воды с диоксидом углерода. Последний появляется в почве в процессе дыхания живых организмов и в результате разложения органического вещества под воздействием микроорганизмов.

При растворении углекислоты в почвенном растворе он подкисляется. При этом, чем выше концентрация CO_2 в почвенном воздухе, тем больше его растворяется в почвенном растворе и тем сильнее он подкисляется. По данным Г. Вигнера, реакция среды в зависимости от концентрации углекислоты изменяется следующим образом:

Содержание CO_2 в воде, г/л	pH
0,00054	5,72
0,00540	5,22
0,01790	4,95
0,17870	4,45
1,78700	3,95

В почвах, в составе положенных катионов у которых наряду с кальцием и магнием имеются ионы водорода (выщелоченные черноземы, серые лесные и дерново-подзолистые почвы), реакция почвенного раствора определяется содержанием в нем одновременно углекислоты и бикарбоната кальция. Реакция раствора этих почв в основном определяется отношением:

$$\text{H}^+ = K \frac{\text{CO}_2}{\text{Ca}(\text{CO}_3)_2}$$

Поскольку бикарбонат кальция – гидролитически щелочная соль, его присутствие в почвенном растворе ослабляет кислотность. Наличие в составе поглощенных ионов H^+ и Al^{3+} повышает кислотность почвенного раствора.

Кислотность почвенного раствора может быть обусловлена наличием в нем свободных органических кислот, в том числе и гумусовых, а также различных компонентов, проявляющих кислотные свойства. К числу последних В.Г. Мамонтов (2006) относит аквакомплексы двух- и трехвалентных катионов:

Уравнение реакций	Константа кислотности (pK _a)
$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$	-
$R - COOH \rightleftharpoons R - COO^- + H^+$	-
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	2,2
$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$	5,0
$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + H^+$	7,9
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	9,2
$H_2SiO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSiO_3^- + H^+$	9,7
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	10,3
$Mn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)^+ + H^+$	10,95

Величину кислотности почвенного раствора выражают в миллиграмм-эквивалентах H^+ , определяемого методом титрования водной вытяжки или почвенного раствора, или в величине pH, которая определяется в растворе или водной вытяжке из почвы.

В зависимости от величины pH реакция почвенного раствора подразделяется:

Реакция:	pH
сильнокислая	3–4
кислая	4–5
слабокислая	5–6
нейтральная	7

Наибольшая кислотность почвенного раствора бывает в сфагновых торфах – pH 3,5. Дерново-подзолистые и некоторые торфяные почвы имеют кислую или сильнокислую реакцию (pH 4–5); в выщелоченных черноземах и серых лесных почвах слабокислая реакция (pH 5,5–6,5). Близкая к нейтральной (pH 6,5–7) реакция раствора у обыкновенного и мощного черноземов.

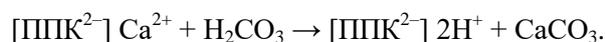
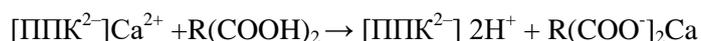
Актуальная кислотность находится в тесной связи с потенциальной (скрытой) кислотностью. Между ними почве сохраняется подвижное равновесие $H_{тф}^+ \rightleftharpoons H_{пр}^+$ доминирующее значение во всех почвах имеет кислотность твердой фазы почвы.

Потенциальная кислотность – это кислотность твердой фазы почвы, обусловленная наличием обменно-поглощенных ионов водорода и алюминия, а также железа и марганца. Она дает представление обо всей совокупности компонентов с кислотными свойствами, находящихся в почвенном растворе и твердой фазе почвы.

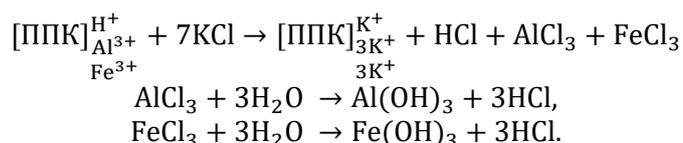
В зависимости от характера взаимодействующего с почвой раствора различают две формы потенциальной кислотности почв – обменную и гидролитическую, характеризующиеся как последовательные этапы выделения в почвенный раствор дополнительных количеств протонов из твердой фазы.

Обменная кислотность – это кислотность твердой фазы почвы, обусловленная обменно-поглощенными катионами водорода, железа, алюминия и марганца и проявляющаяся при действии растворов нейтральных солей. Природа обменной кислотности зависит от состава и свойств почвенных коллоидов. Кислотность органических почвенных коллоидов (гумусовые кислоты) обусловлена, главным образом, обменным водородом, причем непосред-

ственным его источником служат органические кислоты, включая гумусовые, и угольная кислота. При взаимодействии с коллоидами водород этих кислот внедряется в их диффузный слой, занимая место оснований, которые выщелачиваются или выпадают в осадок:



Кислотность минеральных коллоидов связана с наличием в почвенном поглощающем комплексе обменных ионов водорода, алюминия, железа или марганца. Их источник – ионы кристаллической решетки глинных минералов и гидроксидов, мобилизуемые органическими кислотами, или присутствующие в почвенном растворе и также внедряющиеся в диффузный слой коллоидов. Схематически это можно представить следующим образом:



Обменная кислотность определяется путем обработки почвы раствором хлористого калия. Образующаяся в растворе кислота оттитровывается щелочью (кислотность выражается в мг-экв./100 г) или определяется по pH раствора, который в данном случае характеризуется как солевой pH (pH_{KCl}). По его значению можно оценить роль различных ионов в образовании кислотности. При $\text{pH} < 4,0$ кислотность, как правило, обусловлена обменным водородом, при его значениях 4,0–5,5 – обменным алюминием.

По величине pH почвы подразделяются:

Реакция:	pH
– очень сильнокислые	<4,0
– сильнокислые	4,1-4,5
– среднекислые	4,6-5,0
– слабокислые	5,1-5,5
– близкие к нейтральной	5,6-6,0
– нейтральные	>6,0

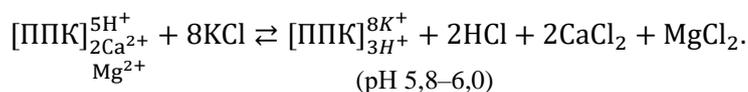
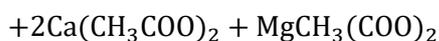
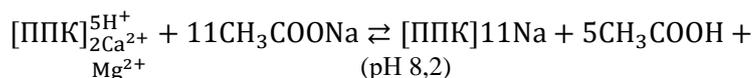
В кислых почвах pH солевой всегда меньше, чем pH водный, поскольку в них имеется обменный водород и/или алюминий. Для насыщенных оснований почв солевой pH не определяется.

Обменная кислотность свойственна кислым дерново-подзолистым почвам, серым лесным почвам, выщелоченным черноземам и красноземам. В щелочных почвах она отсутствует. Обменная кислотность имеет большое значение при минеральной системе удобрений, в особенности при длительном их применении. Катионы вносимых минеральных удобрений вытесняют из почвенного поглощающего комплекса водород и увеличивают в почве содержание подвижного алюминия, которые наносят значительный вред растениям. Поэтому при внесении в кислые почвы извести необходимо добиваться нейтрализации не только актуальной, но и обменной кислотности.

При обработке почвы раствором нейтральной соли вытесняются все поглощенные ионы водорода и алюминия. Более полно потенциальная кислотность выявляется при обработке почвы раствором гидролитически щелочной соли. Отсюда и название этой формы потенциальной кислотности. Обычно для этого используют ацетат натрия.

Гидролитическая кислотность (Нг) – это та часть потенциальной кислотности, которая определяется при взаимодействии с почвой раствора гидролитически щелочной соли CH_3COONa с рН 8,2. В этом случае катион натрия вытесняет обменно-поглощенный водород, алюминий и другие катионы в процессе эквивалентного обмена. Это более общая форма кислотности, которая включает актуальную, обменную и ту часть потенциальной, менее подвижной, которая не учитывается при определении обменной кислотности. Объясняется это тем, что при определении гидролитической кислотности применяется гидролитически щелочная соль (CH_3COONa), раствор которой имеет рН 8,2, т. е. щелочную реакцию среды (преобладание анионов OH^-), тогда как для определения обменной кислотности применяется раствор хлористого калия, имеющий рН 5,8-6,0.

При щелочной реакции раствора, то есть при избытке OH^- , последний будет способствовать вытеснению из почвенного поглощающего комплекса большего количества катионов водорода, чем при применении нейтральной соли хлористого калия:



В первом случае вытеснялось из почвенного поглощающего комплекса пять катионов Н, во втором, только два. Поэтому гидролитическая кислотность, как правило, выше обменной. В некоторых случаях гидролитическая кислотность бывает меньше обменной. Это характерно для почв, богатых положительно заряженными коллоидами. В этом случае наблюдается поглощение коллоидами анионов уксусной кислоты и замещение их на ион OH^- , что уменьшает кислотность почвенных вытяжек.

Гидролитическая кислотность выражается в мг-экв. $\text{H}^+ / 100$ г почвы или в ммоль-экв./кг почвы, а в некоторых случаях определяется потенциометрически и выражается величиной рН.

Гидролитическая кислотность проявляется в самом начале обеднения почв основаниями. Позже появляется обменная и актуальная кислотность. Гидролитическая кислотность присуща, прежде всего, дерново-подзолистым почвам, ее величина в этих почвах колеблется, как правило, в пределах от 2–3 до 10–12 м.-экв./100 г почвы⁵⁵. Значительная величина гидролитической кислотности у оподзоленных черноземов (8–12 м.-экв./100 г), небольшая – у выщелоченных. Гидролитическую кислотность необходимо учитывать при расчете доз для известкования и фосфоритования почв, а также при определении степени насыщенности почв основаниями. Положительное действие фосфоритной муки начинает проявляться при величине гидролитической кислотности не менее 2,5–3 м.-экв. /100 г почвы.

Естественно, возникает вопрос: вредна ли гидролитическая кислотность для растений, поскольку она включает в себя главным образом менее подвижную часть потенциальной кислотности? Здесь, как указывает М.П. Петухов

⁵⁵ м.-экв./100 г – ммоль-экв./100 г

(1985), могут быть два ответа. Если в почве выражена одновременно и обменная, и гидролитическая кислотность, т. е. там, где есть условия для ее перехода в обменную, то она вредна и ее нужно устранять известкованием, хотя бы более подвижную ее часть. Если же почва имеет только гидролитическую кислотность и не имеет обменной, как например, многие черноземы, тогда гидролитическая кислотность не представляет особого вреда для растений, т. к. она находится в неактивной форме. Не случайно потребность почв в известковании определяют по величине обменной кислотности (или по рН солевой вытяжки), а установленные дозы извести – по гидролитической кислотности.

4.7.2 Степень насыщенности почвы основаниями

Степень насыщенности почвы основаниями – отношение суммы обменных катионов к сумме тех же катионов и величины гидролитической кислотности почвы.

А.А. Роде, 1975

Реакция почвенного раствора наряду с величинами обменной и гидролитической кислотности (Нг), зависит от емкости поглощения (Т) и степени насыщенности почвы основаниями (V). Если сумма поглощенных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ и других оснований (S) сложить с катионами H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , обуславливающими гидролитическую кислотность (Нг), то можно определить (в мг-экв./100 г почвы) емкость катионного обмена (ЕКО): $T = S + \text{Нг}$. Сумму поглощенных оснований, выраженную в процентах от ЕКО (Т), называют степенью насыщенности почвы основаниями (V):

$$V = \frac{S}{T} \times 100, \text{ или } V = \frac{S}{S+\text{Нг}} \times 100,$$

где: V – степень насыщенности почвы основаниями, % от емкости катионного обмена;
S – сумма обменных оснований, ммоль-экв./кг почвы;
Т – емкость обмена, ммоль-экв./кг почвы;
Нг – гидролитическая кислотность, ммоль-экв./кг почвы.

Степень насыщенности почвы основаниями показывает, какая часть от емкости обмена приходится на обменные основания. Она колеблется в различных почвах от 5 до 100 %.

Связь между степенью насыщенности почвы основаниями, величиной емкости катионного обмена и гидролитической кислотностью представлена на рисунке 78. При одном и том же количестве поглощенного водорода первая почва будет более кислой, чем вторая, где на долю кислотности приходится лишь небольшая часть от всей емкости обмена. Третья почва имеет такую же степень насыщенности основаниями, как и первая, но емкость обмена и гидролитическая кислотность у них различные. Несмотря на одинаковую степень насыщенности, третья почва с более высокой гидролитической кислотностью требует больше извести, чтобы реакция этой почвы сравнялась с реакцией первой почвы.

Почвы, не насыщенные основаниями: дерново-подзолистые, серые лесные, торфяно-болотные, красноземы, оподзоленные и выщелоченные черноземы, содержат определенное количество H^+ и Al^{3+} , для них $T > S$. Для этих почв характерно присутствие не только обменно-поглощенного катиона водорода, но и подвижного алюминия. Почвы степных и сухостепных районов: черноземы обыкновенные, каштановые почвы, сероземы, а также кислые почвы после известкования насыщены основаниями, для этих почв V достигает 100%, а $T \sim S$.

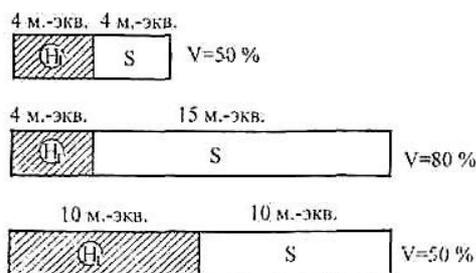


Рисунок 78 – Соотношение между величиной емкости катионного обмена, гидролитической кислотностью и степенью насыщенности основаниями (м.-экв.: прежнее обозначение ммоль-экв.; на 100 г почвы)

Степень насыщенности почвы основаниями учитывается при химической мелиорации почвы – известковании. Чем меньше степень насыщенности почвы основаниями (при одинаковой абсолютной величине кислотности), тем сильнее их потребность в известковании. При внесении извести кальций замещает водород в почвенном поглощающем комплексе и нейтрализует свободные органические и минеральные кислоты почвенного раствора. Чтобы яснее представить себе значе- ние степени насыщенности почв основаниями, приведем пример:

1. Дерново-подзолистая почва слабокультуренная. Сумма поглощен- ных оснований у нее 4 мг-экв./100 г почвы, а гидролитическая кислотность 6 мг-экв./100 г. Подставляя полученные данные в формулу, находим:

$$V = \frac{4}{4+6} \times 100 = 40 \%$$

Следовательно, степень насыщенности основаниями взятой нами почвы равняется 40 %. В ней содержится Ca, Mg, K и другие основания – все- го 40 %, а 60 % занимают водород и алюминий,

2. Чернозем. Сумма поглощенных оснований 52 мг-экв./100 г почвы, гидролитическая кислотность 3 мг-экв./100 г. Подставляя полученные данные в формулу, получаем:

$$V = \frac{52}{52+3} \times 100 = 94,5 \%$$

Следовательно, степень насыщенности основаниями чернозема равна 94,5 %.

Степень насыщенности почвы основаниями имеет существенное зна- чение для характеристики почв. Так, дерново-подзолистая почва, имеющая степень насыщенности основаниями 40 %, нуждается в известковании, а чер- ноземная почва при 94,5 % насыщения основаниями не нуждается в нем.

4.7.3 Щелочность почв

Щелочность почв — способность почв нейтрализовать компоненты кислой природы и подщелачивать воду.

В.Г. Мамонтов, 2006

Щелочность почвы всегда является комплексной, обусловленной большим разнообразием находящихся в ней химических соединений и проте- кающих химических реакций. Различают актуальную (активную) и потен- циальную щелочность почвы.

Актуальной щелочностью называют щелочность почвенного раствора. Она, как и актуальная кислотность, оказывает непосредственное влияние на растения. Обусловлена актуальная щелочность различными по составу соединениями: карбонатами и гидрокарбонатами щелочных и щелочноземельных элементов, силикатами, алюминатами, гуматами натрия, которые при диссоциации создают преобладающую концентрацию гидроксид-ионов, например:



Практически все анионы слабых кислот, присутствующие в почвенном растворе, могут участвовать в формировании щелочности почвы, образуя сопряженные кислотноосновные пары (Воробьев Л.А., Заман С.П., 1984).

Уравнения реакций	Константы основности (рКв)
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	1,1
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	1,65
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	3,67
$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$	4,29
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$	4,8
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^-$	5,9
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	6,8
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	6,98
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	7,64
$\text{R-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-COON} + \text{OH}^-$	—

Исходя из значения рКв, к числу наиболее сильных оснований в почвах относят сульфид-, фосфат- и карбонат-ионы. Свой вклад в создание щелочной реакции вносят силикат-ионы, а в почвах с борным засолением – борат-ионы. В подщелачивании среды принимают участие также гуматы и фульваты натрия, гидроксокомплексы алюминия и некоторых других металлов.

Величину активной щелочности выражают показателем рН почвенного раствора или водной суспензии. При этом выделяют реакции:

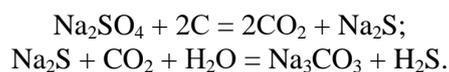
Реакция:	рН
– слабощелочная	7,2-7,5
– щелочная	7,6-8,5
– сильнощелочная	>8,5

Выражают ее также и в ммоль-экв./кг почвы, рассчитывая по результатам титрования.

При характеристике актуальной щелочности почвенных растворов различают общую щелочность и щелочность от нормальных карбонатов.

Общая щелочность зависит от суммарного содержания гидролитически щелочных солей. Ее определяют титрованием по индикатору метиловому оранжевому.

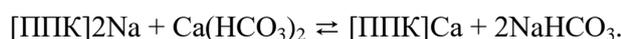
Щелочность от нормальных карбонатов может проявляться как в результате обменных реакций в почвах, содержащих поглощенный натрий, так и вследствие жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих в анаэробных условиях и в присутствии органического вещества сернокислые соли натрия с образованием соды:



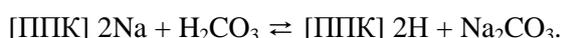
Этот вид щелочности определяют титрованием в присутствии фенолфталеина.

Актуальная щелочность является крайне неблагоприятным свойством почвы, т. к. угнетает рост растений и микроорганизмов.

Потенциальная щелочность почв – щелочность, обнаруживаемая у почв, содержащих в почвенном поглощающем комплексе обменно-поглощенный натрий. При взаимодействии такой почвы с гидрокарбонатом кальция, находящемся в почвенном растворе, происходит реакция замещения, результатом которой является накопление гидрокарбоната натрия и подщелачивание раствора:



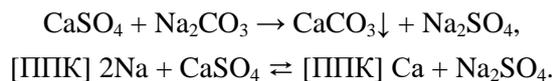
Подщелачивание почвенного раствора происходит при непосредственном взаимодействии угольной кислоты с почвенным поглощающим комплексом, содержащим ион натрия:



Почвы со щелочной реакцией среды формируются в регионах с дефицитом атмосферных осадков, где ограничен вынос из почвообразующих пород продуктов выветривания и почвообразования. Щелочная реакция среды типична для каштановых и светло-каштановых, бурых полупустынных и серо-бурых пустынных почв, сероземов, карбонатных разностей черноземов и темно-каштановых почв. Особенно высокой щелочностью отличаются содовые солонцы и солончаки.

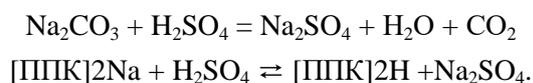
Высокая щелочность почв неблагоприятна для роста и развития большинства сельскохозяйственных культур. В условиях щелочной среды снижается растворимость и доступность фосфатов, соединений железа, меди, марганца, бора и цинка, в растениях нарушается обмен веществ. При щелочной реакции в почвенном растворе появляются токсичные для растений соединения, в частности сода и алюминаты натрия $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$. В случае резкого повышения pH корни растений испытывают щелочной ожог, что негативно отражается на их дальнейшем развитии и может привести к отмиранию. Сильнощелочные почвы характеризуются ярко выраженными отрицательными агрофизическими свойствами, что связано с сильной пептизацией почвенных коллоидов и растворением гумусовых веществ. Такие почвы обесструктурируются, приобретают высокую липкость во влажном состоянии и твердость в сухом, отличаются плохой фильтрацией и неудовлетворительным водно-воздушным режимом. Сильнощелочные почвы мало плодородны для растениеводства (Мамонтов В.Г., 2006).

Для снижения щелочности почв проводят химическую мелиорацию – гипсование или кислование: внесение гипса, отходов серно- и азотнокислотного производства, сульфата железа, пиритных огарков, серы и других мелиорантов. Сущностью химических мелиораций является замена в почвенном поглощающем комплексе обменного натрия на кальций или водород мелиорантов. При внесении гипса в щелочные почвы происходит, с одной стороны, нейтрализация соды почвенного раствора, с другой – вытеснение обменного натрия из ППК:



При использовании серы в качестве химического мелиоранта щелочных почв она, окисляясь до серной кислоты, взаимодействует с карбонатом кальция почв, образуя сернокислый кальций, который действует на соду и поглощенный натрий.

Мелиорация злостных содовых солончаков производится методом кислования серной кислотой:



Сернокислый натрий водорастворим, легко вымывается; входящий в состав почвенного поглощающего комплекса Ca^{2+} улучшает свойства почв.

Потенциальную щелочность отдельно не оценивают, и щелочность почвы выражают по значению актуальной щелочности. При мелиорации солонцеватых и засоленных почв оценка щелочности – одно из условий, учет которого необходим для повышения их плодородия. Избыток водорастворимых солей в почве (более 0,2 %, или 2 г/кг почвы) оказывает вредное действие на растение, а при содержании их 0,3–0,5 % растения погибают. От состава, концентрации и степени диссоциации растворенных веществ зависят не только реакция, но и осмотическое давление почвенного раствора и поглощение воды корнями растений. Осмотическое давление почвенного раствора в незасоленных почвах значительно ниже, чем в клеточном соке растений. На засоленных почвах с высоким осмотическим давлением поглощение воды и элементов питания растениями затрудняется.

Для определения потребности в гипсовании солонцов содового засоления и доз гипса необходимо знать количество поглощенного натрия и его долю от емкости поглощения катионов (Муравин Э.А., 2003). Доза гипса (Д т/га), необходимая для замещения избыточного количества обменного Na^+ в почве, определяется по следующей формуле:

$$\text{Дт/га} = 0,086 (\text{Na} - 0,05\text{T}) \text{Nd},$$

где: Na — содержание обменного Na, мг-экв./100 г почвы;
Т — емкость поглощения, мг-экв./100 г почвы;
Н — глубина пахотного слоя, см;
d — объемная плотность почвы пахотного слоя;
0,086 — 1 мг-экв. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г.

Для снижения щелочности солонцов применяют суперфосфат, сульфат аммония и навоз. Если почвы имеют слабощелочную реакцию, то иногда можно повысить их плодородие увеличением кислотности. В качестве средств кислования используют отходы промышленности, содержащие сильные кислоты или серу, которая с помощью бактерий окисляется в серную кислоту. Широкого распространения кислование не имеет, но такие опыты проводились и в ряде случаев, как отмечает Н.Ф. Ганжара (2001), дали положительные результаты. По его данным, кислование испытывали на черноземах с целью увеличения растворимости фосфорнокислых соединений и перевода фосфора в более доступную для растений форму соединений. Экономически это мероприятие пока себя не оправдывает. Иногда производят кислование слабощелочных почв, используемых под культуру чайного куста. Эта культура не переносит щелочную реакцию, поэтому для ее нейтрализации вносят серу или физиологически кислые удобрения, например, сернокислый аммоний и кислые отходы промышленности.

4.7.4 Буферность почв

Буферность почвы – это способность почвы противостоять изменению ее свойств при воздействии различных факторов, а кислотно-основная буферность почвы – ее способность противостоять изменению рН почвенного раствора при взаимодействии почвы с кислотами и основаниями.

В.Г. Минеев, 2004

Буферная способность почвы определяется зависимостью между концентрацией ионов, адсорбированных в твердой фазе, и концентрацией ионов в растворе. Ее рассчитывают по данным изотермы адсорбции.

В.И. Кирюшин, 2010

Все почвы обладают способностью поддерживать на определенном, постоянном уровне свои свойства и препятствовать их изменению при природном или антропогенном воздействии. Это качество почвы называют *буферностью*. Это свойство почв обеспечивает стабильность осуществления их экологических функций, в первую очередь, устойчивость параметров среды обитания растений, почвенных животных и микроорганизмов. Буферность почвы проявляется по отношению к химическому и биологическому загрязнению и механическому воздействию. Частным случаем химической буферности почв является кислотно-основная буферность, т. е. способность почвы как полифункциональной системы противостоять изменению реакции почвенного раствора под воздействием различных кислотных или щелочных агентов.

Буферность почвы зависит от ее ионообменной способности: характера почвенного поглощающего комплекса, емкости катионного обмена, состава обменных катионов. Другим фактором, влияющим на буферность почвы, является ее химический состав, в частности, наличие в почве гидролитически кислых или основных солей, которые могут образовывать с другими компонентами почвенного раствора буферные системы и препятствовать изменению реакции почвы. Чаще всего буферные свойства связаны с процессами обмена ионов, поэтому обычно почвы с высокой емкостью катионного обмена отличаются более высокой буферностью. Буферность почв возрастает по мере увеличения содержания в них тонкодисперсных фракций и гумуса. Поэтому наименьшей буферностью обладают малогумусные супесчаные и песчаные почвы; наибольшей – высокогумусированные, глинистые и содержащие много монтмориллонита, т. е. компонентов, определяющих высокую емкость катионного обмена.

Различают буферность почв против изменения реакции в сторону подкисления и буферность против изменения реакции в сторону подщелачивания. Буферность почвы в целом зависит от буферных свойств ее жидкой и твердой фаз. Сравнительная характеристика буферности основных типов почв представлена в таблице 50 (Ковда В.А., 1973).

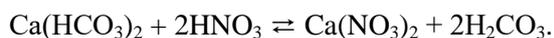
Буферная способность почвенного раствора обусловлена находящимися в нем слабыми кислотами и их солями. Слабая кислота, например H_2CO_3 , частично диссоциирует с образованием ионов H^+ и HCO_3^- :



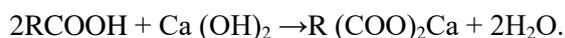
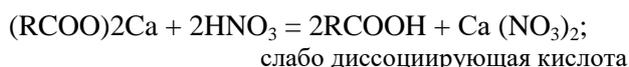
Таблица 50 – Буферность основных типов почв в сравнении с песками

Почва	Буферность	
	кислотная	щелочная
Пески	1	1
Слабоподзолистые	2-3	5-8
Черноземы и серые лесные	5-8	2-3
Каштановые	8-10	2
Солонцеватые	10	1
Красноземы и подзолы	1-2	10

Если в растворе появится щелочь, то произойдет связывание ионов H^+ . Равновесие сместится, и часть молекул H_2CO_3 перейдет в диссоциированное состояние. В результате рН раствора незначительно изменится. Следовательно, слабая кислота будет противостоять подщелачиванию раствора. Раствор, в котором находится смесь слабой кислоты и ее соли, например H_2CO_3 и $Ca(HCO_3)_2$, будет буферным также и против подкисления. Если в почвенном растворе появится, например, азотная кислота, то при взаимодействии ее с $Ca(HCO_3)_2$ в растворе образуется нейтральная соль и слабодиссоциирующая угольная кислота. Поэтому рН раствора изменится мало:

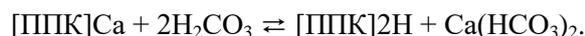


Аналогичным образом действует буферная система, состоящая из органических кислот и их солей:

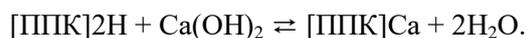


Образующиеся в результате этих реакций нейтральные соли и вода не могут изменить реакцию почвенного раствора.

Буферные свойства почвенного раствора связаны, главным образом, с буферностью твердой фазы почвы. Важную роль при этом играют количество и состав обменных катионов. Например, при значительном содержании в почвенном поглощающем комплексе кальция и магния (в черноземах) они будут обмениваться на ионы H^+ почвенного раствора, рН его мало изменится:



Почвы, не насыщенные основаниями (дерново-подзолистые, красноземы), обладают буферностью против подщелачивания. При внесении в эти почвы щелочи катионы ее будут обмениваться на ионы H^+ , рН раствора также изменяется мало:



Чем больше гидролитическая кислотность почв, тем больше будет буферное действие против подщелачивания.

Буферная способность является важным элементом устойчивости плодородия почвы, определяет ее генезис и экологические функции. От реакции

почвы зависит подвижность многих химических элементов и их соединений. Это определяет существенную роль кислотности и щелочности в миграции и аккумуляции продуктов выветривания и почвообразования. Подвижность большинства элементов возрастает в кислой среде. При значениях рН 5-6 и менее возрастает миграционная способность алюминия, железа, марганца и тяжелых элементов. Кислотно-щелочные условия во многом определяют характер миграции элементов в почвенном профиле, особенности их выноса или накопления в тех или иных горизонтах. Реакция почвы является одним из существенных факторов, определяющих жизнедеятельность населяющих ее организмов. Разные группы растений, животных и микроорганизмов могут существовать и функционировать в определенных интервалах рН.

Буферная способность позволяет сохранять благоприятные для растений свойства почв. Ее необходимо учитывать при проведении химической мелиорации, т. к. при повышенной кислотности или щелочности почва, обладающая буферностью, сопротивляется изменению реакции, что требует внесения повышенных доз мелиорантов.

Буферность почвы необходимо учитывать при внесении минеральных удобрений. На почвах с низкой буферностью (песчаных и супесчаных, бедных гумусом) при внесении кислых удобрений, возможно их подкисление, что неблагоприятно скажется на росте растений. На тяжелых почвах, богатых гумусом и, следовательно, с высокой емкостью обмена и характеризующихся поэтому высокой буферностью, реакция раствора смещается слабо. Против подкисления особенно устойчивы почвы с высокой степенью насыщенности основаниями, против подщелачивания – почвы с низкой степенью насыщенности основаниями. Буферность почв возрастает при внесении органических удобрений и проведении известкования.

4.8 Типы почв, их агрономическая характеристика и сельскохозяйственное использование

Тип почв – основная таксономическая единица классификации... Определяется: 1) однородностью поступления органических веществ и процессов их превращения и разложения; 2) однотипным комплексом процессов разложения минеральной массы и синтеза минеральных и органо-минеральных новообразований; 3) однотипным характером миграции и аккумуляции веществ; 4) однотипным строением почвенного профиля; 5) однотипной направленностью мероприятий по повышению и поддержанию плодородия почв.

**Толковый словарь по почвоведению,
1975**

Все многообразие почв в природе может быть разделено на типы, сходные по происхождению, важнейшим признакам и свойствам. Диаграмма соотношения площадей основных почвенных типов на суше показана на рисунке 79 (Рюбензам Э., Рауэ К., 1969).

Подзолистые почвы – тип почв, образовавшихся в результате развития подзолообразовательного процесса, сущностью которого является разрушение в верхней части профиля первичных и вторичных минералов и вынос продуктов разрушения в нижележащие горизонты и в грунтовые воды.

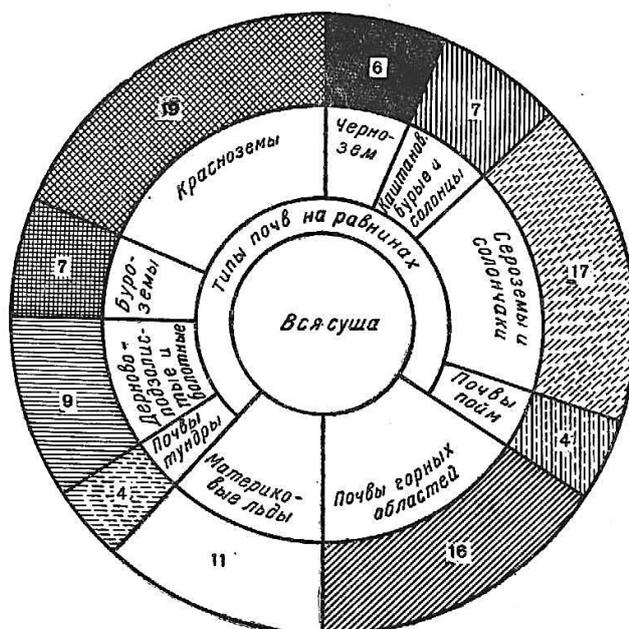


Рисунок 79 – Диаграмма соотношения площадей основных типов почв на суше

Для подзолистых почв характерно залегание под слоем лесной подстилки малопродуктивного белесого подзолистого горизонта с кислой реакцией, низким содержанием питательных веществ и неблагоприятными в агрономическом отношении физическими свойствами.

Подзолистые почвы содержат мало гумуса (от 1,0–1,5 до 2–4 %). В составе гумуса преобладают фульвокислоты. Гуминовые кислоты находятся в свободном состоянии или непрочно связаны с минеральной частью почвы. Эти почвы бедны азотом и фосфором, особенно легкодоступными растениям формами. Для подзолистых почв характерно повышенное содержание подвижного железа, алюминия и марганца, невысокая емкость обмена (от 20–40 до 120–170 ммоль-эк/кг), низкая насыщенность основаниями (менее 50 %), кислая реакция и малая буферность. Их плотность заметно увеличивается при переходе от верхних горизонтов к нижним. Иллювиальный горизонт отличается повышенной плотностью и наименьшей пористостью.

Подзолистые почвы разделяют на три подтипа: подзолистые, глееподзолистые, дерново-подзолистые. Последние являются наиболее плодородными в пределах данного типа.

Дерново-подзолистые почвы сформировались под воздействием подзолистого и дернового процессов. В верхней части профиля они имеют гумусоэлювиальный (дерновый) горизонт, образовавшийся в результате дернового процесса; ниже – подзолистый горизонт, сформировавшийся под влиянием подзолистого процесса. Эти почвы характеризуются небольшой мощностью дернового горизонта, низким содержанием гумуса и питательных веществ, кислой реакцией и наличием малопродуктивного подзолистого горизонта. Степень насыщенности основаниями у дерново-подзолистых почв выше, чем у подзолистых. Обменные основания представлены главным образом кальцием и меньше – магнием. Эти почвы бедны валовыми запасами и подвижными формами азота и фосфора. Азот содержится преимущественно в органическом ве-

ществе, при минерализации которого образуются нитратные и аммонийные формы, доступные растениям. Валовое содержание азота колеблется от сотых долей до 0,2 %. Фосфор содержится преимущественно в минеральных соединениях. Валовое содержание его колеблется от 0,05–0,07 до 0,1–0,16 %. Значительная часть фосфатов прочно связана с несиликатными аморфными полуроксидами и глинными минералами, вследствие чего их доступность растениям ограничена. Подвижных форм фосфора (по Кирсанову) содержится 0–50, реже 50–100 мг/кг почвы. Валовое содержание калия в пахотном горизонте колеблется от 1,0 до 2,5 % K_2O , а обменного калия (по Пейве) 70–150 мг/кг.

Подзолистая и дерново-подзолистая почвы пригодны для выращивания зерновых, зернобобовых, прядильных, овощных и плодово-ягодных культур, однолетних и многолетних трав, клубне- и корнеплодов. Для окультуривания этих почв, повышения их плодородия и получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур необходимо вносить органические удобрения и проводить известкование. Подзолистые и дерново-подзолистые почвы бедны доступными формами питательных элементов.

Торфяно-болотные почвы – типы почвы, сформировавшиеся в условиях длительного или постоянного избыточного увлажнения под влаголюбивой растительностью. Образуются в основном в результате заболачивания суши. Характерная особенность почвообразовательного процесса – накопление полуразложившихся растительных остатков – торфа. Нижняя граница почвенного профиля приблизительно совпадает с глубиной, до которой летом опускаются почвенные воды (от 30 до 50–80 см, иногда глубже). Болотные почвы верхового типа формируются в условиях переувлажнения неминерализованными водами атмосферных осадков. Они обычно сильноокислые ($pH_{\text{водн}}$ 3,5–4), с низкой зольностью (менее 6 %), высоковлажоемки, не насыщены основаниями. Подтипы: торфяно-глеевые (в профиле оглеенный минерализованный горизонт) и торфяные. Болотные почвы низинного типа образуются при переувлажнении поверхностными и грунтовыми минерализованными водами. Почвы со слабнокислой ($pH_{\text{водн}}$ 5,5–6) или нейтральной реакцией, содержат свыше 6 % зольных элементов, менее влагоемки, чем верхового типа. Подтипы: обедненные торфяно-глеевые (под торфяным горизонтом мощностью 20–50 см залегает суглинистый горизонт, подстилаемый глеевым), обедненные торфяные (профиль состоит из торфа), типичные торфяно-глеевые (под верхним торфяно-перегнойным горизонтом мощностью 30–50 см залегает гумусовый оглеенный и глеевый горизонты) и типичные торфяные (профиль состоит из торфа).

В целинном состоянии их используют под сенокосные угодья. После осушения и проведения культуртехнических работ превращаются в ценные сельскохозяйственные угодья, которые при рациональном использовании дают высокие урожаи одно- и многолетних трав, кормовых корнеплодов, овощных и технических культур.

Бурые лесные почвы – тип почвы, сформировавшейся под широколиственными, смешанными, реже хвойными лесами на различных по гранулометрическому составу почвообразующих породах в условиях умеренного теплого влажного климата при промывном водном режиме. Характеризуется бурой окраской, комковатой или ореховатой структурой, слабым передвижением продуктов почвообразования по профилю, быстрым разложением первичных минералов, значительной гумусностью (5–10 % в верхнем горизонте), обычно слабнокислой реакцией, почвенный профиль мощностью до 100 см нечетко дифференцирован на горизонты. Основные подтипы: типичные, глеевые и оподзоленные. Используются под посевы зерновых и овощных культур, сои, виноградники.

Серые лесные почвы – тип почвы, сформировавшаяся под лиственными и хвойно-лиственными лесами в основном на лессовидных покровных суглинках, карбонатных моренах в условиях континентального климата при периодически промывном водном режиме. Характеризуются высоким содержанием обменных катионов, значительной аккумуляцией органических веществ и элементов минерального питания в верхних горизонтах, ореховатой структурой, кислой или слабокислой реакцией, благоприятным тепловым и водным режимами, высокой биологической активностью. Плодородный почвенный профиль, достигающий 150–200 см, сравнительно хорошо выражен. Подразделяется на подтипы: светло-серые (1,5–2,0 % гумуса), серые (3,5–6,0 %), темно-серые (6,0–8,0 %). На них выращивают зерновые, кормовые, технические, овощные, и плодовые культуры, организуют культурные сенокосы и пастбища.

Черноземы – тип почв, образующихся под степной и лесостепной травянистой растительностью суббореального пояса. Черноземы образуются в основном на карбонатных материнских породах (лессах, лессовидных глинах и суглинках), иногда на более древних известняках, песчаниках, мергелистых глинах в условиях непромывного или периодически промывного водного режима. Ведущим процессом почвообразования при формировании черноземов является гумусово-аккумулятивный процесс, обуславливающий развитие мощного гумусово-аккумулятивного горизонта, накопление элементов питания для растений и оструктурирование профиля. Биологический круговорот веществ при черноземообразовании характеризуется ежегодным поступлением в почву больших количеств азота и зольных элементов с опадом.

Профиль черноземов четко дифференцирован на генетические горизонты: А – гумусовый или гумусово-аккумулятивный, темно-окрашенный, мощный, богатый гумусом, зернистой или зернисто-комковатой структуры; В₁ – гумусовый переходный, темно-серый с коричневым оттенком, который книзу усиливается; В₂ – горизонт гумусовых затеков, имеющийся во всех черноземах, после которого залегает горизонт максимального скопления карбонатов Вк – карбонатный или карбонатно-иллювиальный, постепенно переходящий в материнскую породу С, в которой на определенной глубине могут обособляться гипсовый горизонт и горизонт с легкорастворимыми солями.

Черноземы характеризуются: биогенным накоплением органических веществ в гумусово-аккумулятивном горизонте, высоким содержанием в нем гумуса (до 15 %) фульватно-гуматного состава; хорошо выраженной комковатой, зернистой или комковато-зернистой структурой; насыщенностью поглощающего комплекса основаниями, высокой емкостью обмена, нитрификационной способностью, пористостью, порозностью, водопроницаемостью и влагоемкостью; реакцией, близкой к нейтральной, высокой буферностью; значительным природным потенциальным плодородием; относительной однородностью валового состава минеральной части по профилю; иллювиальным характером распределения карбонатов, выщелоченностью от легкорастворимых солей. Они имеют благоприятные физические, водно-воздушные и физико-химические свойства, что обусловлено наличием глубокого структурного гумусового слоя. Плотность твердой фазы черноземов в верхних горизонтах невысокая – 2,4–2,5 г/см³.

По гранулометрическому составу черноземы самые разнообразные, но преобладают суглинистые и глинистые разновидности. По толщине гумусового слоя черноземы делятся на сверхмощные (более 120 см), мощные (120–80 см), среднемощные (80–40 см), маломощные (40–25 см) и очень ма-

ломощные (менее 25 см); по содержанию гумуса – на высокогумусные, или тучные (более 9 %), среднегумусные (9–6 %), малогумусные (6–4 %) и слабогумусные (менее 4 %). По генезису черноземы разделяют на следующие подтипы: оподзоленные, выщелоченные, типичные, обыкновенные и южные.

Благодаря высокому потенциальному плодородию, черноземы представляют особую ценность в земельном фонде Российской Федерации. Уникальные по плодородию черноземные почвы широко представлены на территории Северного Кавказа. Здесь распространены практически все подтипы черноземов: оподзоленные, выщелоченные, типичные, обыкновенные, южные и горные.

Каштановые почвы – тип почв, формирующихся в плакорных условиях сухих степей под несомкнутой мелкодерновинно-злаковой и полынно-злаковой растительностью, при неустойчивом и недостаточном увлажнении. В отличие от черноземов, почвообразование протекает при меньшем развитии биомассы и накоплении гумуса, меньшей глубине промачивания почвы влагой и вымывания солевых продуктов. Профиль почвы состоит из гумусового горизонта серовато-каштанового цвета, мелкокомковатой структуры и переходного иллювиально-карбонатного горизонта, наиболее уплотненного, комковато-ореховатой или комковато-призмической структуры, с включениями в виде белоглазки, псевдомицелия или мучнистых скоплений. В нижней части профиля нередко скапливаются легкорастворимые соли и гипс. Содержание гумуса в каштановых почвах варьирует от 1,0 до 4,5 % в зависимости от их гранулометрического состава и условий увлажнения. Реакция среды слабощелочная, в верхнем горизонте чаще близка к нейтральной. Каштановые почвы разделяются на 3 подтипа: темно-каштановые, каштановые и светло-каштановые.

В зоне распространения каштановых почв в основном находятся сенокосы и пастбища. На этих почвах возделывают твердую пшеницу, кукурузу, просо, подсолнечник и бахчевые культуры.

Солончаки – тип почв, образующиеся при близком залегании грунтовых минерализованных вод или на засоленных почвообразующих породах, а также при неправильном орошении. Подразделяются на автоморфные – приурочены к выходам на поверхность древних засоленных пород, содержат 0,5–1 % легкорастворимых солей (сульфаты, хлориды) в верхнем горизонте, и гидроморфные – развиваются в условиях близкого залегания минерализованных почвенно-грунтовых вод, соли которых вследствие испарения поднимаются по капиллярам и аккумулируются в почвенном профиле, содержат в верхних горизонтах 6–8 % и более солей. Различают солончаки первичного и вторичного (образуются при неправильном орошении) засоления. Солончаки характеризуются выцветами солей на поверхности, слабо дифференцированным профилем и слабо выраженным гумусовым горизонтом (содержит 0,5–10 % гумуса) с прожилками или пятнами солей, щелочной реакцией. При освоении их рассоляют промывками и одновременно понижают уровень грунтовых вод (рассоляющий дренаж). После окультуривания на солончаках выращивают зерновые и овощные культуры, хлопчатник, травы (при орошении), используют их как пастбища для овец и верблюдов.

Солонцы – тип почв, сформировавшиеся в лесостепной, степной, полупустынной зонах в условиях непромывного водного режима, преимущественно в комплексе с другими почвами. Образуются при накоплении в почвенном поглощающем комплексе натрия (от 10–15 до 70 % емкости обмена), поступающего из почвенного раствора или грунтовых вод (процесс осолонцевания). Солонцеватость может обуславливаться и поглощенным магнием, если его со-

держание в почвенном поглощающем комплексе превышает 30 % от емкости обмена. Характеризуются щелочной реакцией; высоким содержанием соды (NaHCO_3) особенно в содовых солонцах, вязкостью, липкостью и набуханием во влажном состоянии, сильным уплотнением и твердостью – в сухом, столбчатой, призматической или глыбистой структурой иллювиального горизонта, высокой подвижностью коллоидов. Солонцы обладают малой водопроницаемостью, содержат 0,5–8 % гумуса в верхней части гумусового горизонта. По характеру водного режима подразделяются на: солонцы автоморфные (черноземные, каштановые и полупустынные), солонцы полугидроморфные (лугово-черноземные, лугово-каштановые, лугово-полупустынные, мерзлотные) и солонцы гидроморфные (черноземно-луговые, каштаново-луговые, лугово-болотные и луговые мерзлотные). При освоении солонцов проводят промывку, гипсование, глубокую зяблевую вспашку, вносят органические и минеральные удобрения, применяют травосеяние. После окультуривания на солонцах выращивают зерновые культуры, сахарную свеклу, кормовые травы.

Солоди – тип почв, сформировавшихся под древесной растительностью в степи и лесостепи в условиях промывного или периодически промывного типа водного режима. Образуются при рассолонцевании солонцов (обменный натрий в верхних горизонтах замещается на водород), часто в микропонижениях, а также при периодическом воздействии на почву слабоминерализованных растворов, содержащих натрий. Характеризуются развитием элювиального осолоделого горизонта на глубине 5–20 см, слабокислой реакцией гумусового горизонта (содержит 2–8 % гумуса), глубоким проникновением гумуса по профилю, часто оглеением. Профиль (мощность его 120 см и более) четко выражен. Подтипы: лугово-степные, луговые и лугово-болотные.

Солоди используются под сенокосы. После химической мелиорации такие почвы становятся пригодными для посева сельскохозяйственных культур.

Сероземы – тип почв, образующихся под субтропической, полупустынной растительностью. Они формируются на лессах, лессовидных суглинистых и древних иллювиальных отложениях на подгорных наклонных равнинах и холмистых предгорьях в условиях непромывного и выпотного водного режима. Почвообразовательный процесс характеризуется чередованием активных биологических процессов накопления и гумификации органической массы, выщелачивания солей с периодом почти полного прекращения биологической деятельности, минерализации органического вещества, аккумуляции легкорастворимых солей.

Сероземы отличаются слабо дифференцированным профилем на горизонты: А – гумусовый (до 15–18 см), содержит 1,0–3,5 % гумуса, светло-серый, с листоватой или чешуйчато-комковатой структурой, книзу комковатый; В – переходный, серовато-палевый, ноздреватый, с карбонатной плесенью; Вк – иллювиально-карбонатный, буровато-палевый, плотный, с карбонатной плесенью и белоглазкой; С – палевый, содержит белоглазку, на глубине 1,5–2,0 м выделяется гипсовый горизонт, содержащий легкорастворимые соли. Реакция слабощелочная. По гранулометрическому составу сероземы в основном легко- и среднесуглинистые. Гумус фульвокислотного состава. Эти почвы обладают хорошими водно-физическими свойствами, высокой биологической активностью, плодородием, особенно при орошении. Подразделяются на подтипы: светлые, типичные, темные, орошаемые, лугово-сероземные, луговые.

На сероземах выращивают зерновые, зернобобовые и овощные культуры. Они пригодны для возделывания клубне- и корнеплодов.

Желтоземы – тип почв, образующихся в условиях влажного субтропического климата под лесами с большим участием вечнозеленых растений. Распространены на расчлененных древних морских террасах и примыкающих к ним предгорьях и низкогорьях, формируясь в холмистых и низкогорных районах на продуктах выветривания плотных пород, в первую очередь сланцев, относящихся к группе кислых и средних пород, а в террасовых регионах – на рыхлых, преимущественно глинистых породах. В отличие от красноземов, желтоземы содержат больше кремнезема (55–65 %) и значительно меньше полутораоксидов (15–30 %) и имеют более выраженные признаки оподзоливания. Их профиль четко дифференцирован на генетические горизонты: A_0 – лесная подстилка мощностью 1 см; A_1 – гумусовый горизонт, мощностью 10–15 см; АВ – переходный гумусовый метаморфический горизонт мощностью 15–20 см; В – иллювиально-метаморфический горизонт мощностью 30–40 см; ВС – переходный к почвообразующей породе горизонт, мощностью 20–40 см; С – почвообразующая порода.

Желтоземы содержат 2–7 % гумуса, причем меньшие количества характерны для почв равнинно-холмистых районов, а большие – для низкогорий. С глубиной содержание гумуса в желтоземах резко снижается. Реакция кислая ($pH=5-6$) емкость катионного обмена от низкой (40–50 ммоль-эк/кг почвы) до средней (250–300 ммоль-эк/кг почвы). Поглощающий комплекс не насыщен основаниями, однако степень насыщенности существенно меняется (от 4–7 % до 60–70 %). В составе обменных катионов преобладает кальций (60–80 % емкости), имеются магний и водород. По гранулометрическому составу желтоземы преимущественно глинистые или суглинистые. Имеют небольшой запас элементов питания. Подвижные формы азота легко вымываются из верхних горизонтов, а большое количество полутораоксидов делает фосфаты почвы малодоступными для растений.

В типе желтоземов выделяют 4 подтипа: желтоземы, подзолисто-желтоземные, ненасыщенные оподзоленные желтоземно-глеевые, подзолисто-желтоземно-глеевые. Эти почвы наиболее подходят для культуры чая.

Красноземы – тип почв, образующихся под лесной растительностью во влажных субтропиках в условиях промывного водного режима, на основных и средних почвообразующих породах, богатых железом. Наиболее распространенными почвообразующими породами, на которых формируются красноземы, являются продукты выветривания изверженных горных пород (базальты, порфириновые туфы), осадочные третичные отложения (глинистые и песчано-глинистые сланцы), а также аллювиальные и делювиально-пролювиальные глинисто-песчаные и галечно-валунные отложения. Характерная черта образования красноземов – продолжающаяся аллитизация их минеральной части (отношение SiO_2 к Al_2O_3 в илистой фракции меньше 2).

В профиле красноземов выделяются горизонты: A_0 – дернина, или лесная подстилка, мощностью 3–4 см; A_1 – гумусовый горизонт, мощностью 20–25 см, красновато-серый, рыхлый, комковато-зернистый; В – переходный, мощностью 80 см; буровато-красный с черными или бледно-желтыми пятнами, плотный, комковатый; С – сильно выветрившаяся почвообразующая порода красного цвета, с большим количеством крупных черных железисто-марганцевых конкреций и светло-желтых пятен кремнезема, с ореховато-комковатой структурой.

По валовому химическому составу профиль почв слабо дифференцирован. Содержание CaO и MgO низкое, гумуса в горизонте A_1 – 5–6 %, иногда 10–12 %. В его составе преобладают фульвокислоты. Реакция почв сильнокислая и колеблется в пределах 4,2–4,5. Красноземы отличаются благоприятными физическими свойствами: хорошо выраженной водопрочной структурой, вы-

сокой водопроницаемостью, большой влагоемкостью и пористостью. Красноземы подразделяются на два подтипа: типичные и оподзоленные.

Все красноземы недостаточно обеспечены азотом, калием, особенно фосфором, а также многими микроэлементами. Красноземы благоприятны для выращивания высококачественного винограда и субтропических культур.

Аллювиальные (пойменные) почвы – почвы, образующиеся в поймах и дельтах при периодическом затоплении паводковыми водами и при отложении аллювия. Характеризуются высокой биогенностью, слоистостью, интенсивностью почвообразовательного процесса, наличием погребенных гумусовых горизонтов. Очень разнообразны по водному и тепловому режимам, строению почвенного профиля и свойствам. Подразделяются на три группы. Дерновые (типы – аллювиальные дерновые кислые, аллювиальные дерновые насыщенные, аллювиальные дерново-опустынивающиеся карбонатные). Образуются под злаково-разнотравными лугами и светлыми лесами на прирусловых валах и гривах, в условиях кратковременного увлажнения паводковыми и дождевыми водами. Отличаются легким гранулометрическим составом, бедны органическим веществом (содержание гумуса в верхнем горизонте в основном 1–2 %, редко до 8 %) и основаниями. Луговые (типы – аллювиальные луговые кислые, аллювиальные луговые насыщенные, аллювиальные луговые карбонатные) – формируются под разнотравно-злаковой растительностью в центральной части поймы, в условиях поверхностного устойчивого увлажнения паводковыми и грунтовыми водами. Характеризуются значительным накоплением гумуса (до 12–14 % в верхнем горизонте), зернистой структурой, оглеением нижних горизонтов, гидрогенными новообразованиями (марганцево-железистыми и др.). Болотные (типы – аллювиальные лугово-болотные, аллювиальные болотные иловато-перегноино-глеевые, аллювиальные болотные иловато-торфяные) – развиваются на притеррасной части поймы (травяные и ольшаниковые болота), на пониженных элементах рельефа, в условиях паводкового и устойчивого избыточного атмосферно-грунтового увлажнения, заторфованы, заилены, в поймах степной, полупустынной и пустынной зон засолены.

Используются как луговые угодья, после распашки – для выращивания овощных, кормовых и других культур, риса. Нуждаются в мелиорации (осушении, орошении, известковании).

4.9 Содержание химических элементов в почве и трансформация их соединений

*И не могли бы зеленеть и высокие ветви деревьев,
Если для каждой из них от земли понемножку питание
Не притекало бы в ствол, доходя до вершины.*

Тит Лукреций Кар, I в. до н.э.

*Комплекс всех процессов поступления,
трансформации и расходования питательных
элементов обуславливает в почвах определенное
количественное и качественное состояние их и
определяет пищевой режим почвы в целом и
каждого элемента в отдельности.*

Ю.П. Жуков, 2002

Питание растений зависит не только от содержания элементов питания в почве, но и от форм их соединений. Под действием происходящих в ней физико-химических, химических и биологических процессов элементы претерпе-

вают различные превращения. То же происходит и с внесенными удобрениями. Поэтому знание содержания, форм и путей превращения элементов питания в почве имеет решающее значение для эффективного применения удобрений.

4.9.1 Азот

Азотное голодание является тем фактором, который преимущественно перед всеми остальными ограничивает развитие жизни на земле и задерживает размножение организмов.

С.П. Костычев, 1923

Круговорот азота в почве играет огромную роль в сельскохозяйственном производстве, обеспечивая поля азотом в количествах, пока недостижимых для самой развитой промышленности.

Д.Н. Прянишников, 1935

Кларк азота в земной коре равен 0,04 %, литосфере – $1 \cdot 10^{-2}$, водах Мирового океана – $1 \cdot 10^{-5}$, почве – $1 \cdot 10^{-1}$, растениях – $3 \cdot 10^{-1}$ %, биофильность – $1,6 \cdot 10^2$, талассофильность – $2,6 \cdot 10^1$.

Главным поставщиком азота в биосферу являются недра Земли, основным накопителем – атмосфера, точнее – тропосфера. В свою очередь состав атмосферного газа непрерывно обновляется благодаря циклическим процессам массообмена, связывающим атмосферу с Мировой сушей, педосферой, океаном и его садками. Общая схема круговорота азота в природе представлена на рисунке 80 (Делвич К., 1972).

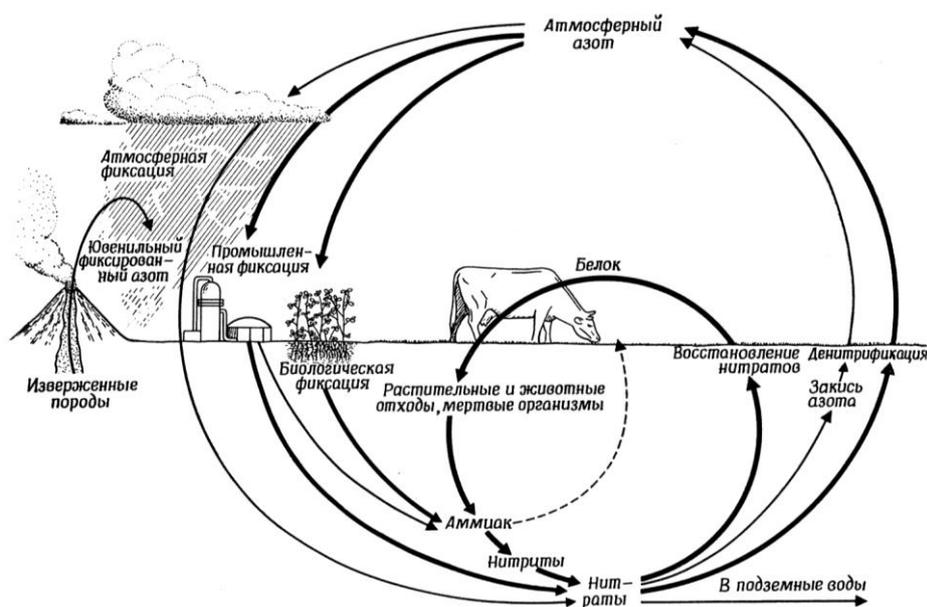


Рисунок 80 – Круговорот азота в природе

Содержание азота в пахотном слое почв варьирует в довольно широких пределах – от 0,05 % в песчаных подзолистых до 3,5 % в низинных торфяно-болотных. В зависимости от гранулометрического состава и культуры земледелия содержание его в дерново-подзолистых почвах колеблется в пределах 0,05-0,16 %; серых лесных – 0,15-0,30; черноземах – 0,15-0,50; сероземах – 0,08-0,15 и каштановых почвах – 0,15-0,30 %.

Азотный фонд почвы представлен минеральными и органическими соединениями. Минеральные формы азота подразделяются на: 1) водорастворимые – нитраты, нитриты и соли аммония; 2) обменно-поглощенный аммоний; 3) необменно-поглощенный (фиксированный) аммоний, входящий в кристаллическую решетку глинных минералов. Органические соединения этого элемента складываются из растительных и животных остатков, микробной биомассы, продуктов метаболизма почвенной фауны, а также гумуса. В их состав входят простые и сложные белки, амины и амиды, аминокислоты, мочевины, хитин, мочевины и гиппуровая кислоты.

Неорганический азот почв представлен в форме газов (N_2 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3) и ионов (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+). Газообразные соединения элемента, доля которых достигает 80 % почвенного воздуха, не имеют существенного значения в азотном балансе. Напротив, азот в форме ионов активно участвует в биологическом круговороте, а отдельные его формы играют решающую роль в питании растений. В составе подвижного минерального азота, максимальное количество которого не превышает 1,5 % от общего его содержания в почве, входят аммонийная обменная и нитратная формы. Нитритный азот, являясь промежуточным продуктом минерализации, как правило, не накапливается в почве в большом количестве и потому не имеет существенного значения в азотном балансе.

Содержание подвижного минерального азота в почве зависит от ее гранулометрического состава, запасов гумуса и азота, условий минерализации органического вещества, степени окультуренности, а также от интенсивности потребления элемента растениями.

Необменный аммоний в почве встречается в трех формах: 1) аммоний в составе таранакита – кристаллического соединения фосфата аммония-оксида железа-оксида алюминия, образующегося из составных частей почвенного раствора; 2) аммоний, включенный в первичные силикатные минералы (слюды, полевые шпаты); 3) аммоний, находящийся в межпакетных пространствах кристаллической решетки трехслойных глинных минералов (иллит, вермикулит, монтмориллонит). Закрепление аммонийного азота в твердой фазе почв предотвращает его вымывание, а также исключает возможность создания вредной для растений концентрации иона NH_4^+ в почвенном растворе при внесении аммиачных и аммонийных форм азотных удобрений. В результате фиксации аммония обеспечивается более продолжительное снабжение растений азотом в течение вегетации. Фиксированный аммоний удобрений, следовательно, можно рассматривать как резерв для питания растений. Содержание его в почве, как правило, значительно превышает сумму подвижных форм минерального азота и составляет в пахотном горизонте 3-10 % от общего количества азота. Абсолютные величины необменного аммония возрастают от дерново-подзолистых почв к черноземам.

Органическими соединениями азота представлено 85-95 % азотного фонда почвы. Они практически недоступны растениям без предварительной минерализации. Минерализации поддается не более 3 % органических соединений азота. Устойчивость органических соединений азота – положительное свойство почвы, позволяющее консервировать элемент и тем самым предотвращать его потерю.

По степени гидролизуемости органические азотсодержащие соединения делятся на три группы: 1) легкогидролизуемые (извлекаемый при обработке почвы 0,5 н H_2SO_4); 2) трудногидролизуемые (извлекаемый при обработке 5 н H_2SO_4); 3) негидролизуемый остаток.

Запасы общего азота и его органических соединений характеризуют потенциальное плодородие почв, но они не всегда служат определяющим фактором эффективного плодородия. Агрохимиков интересуют, прежде всего, те формы азота почвы, которые непосредственно потребляются растением или могут быть использованы в течение вегетационного периода после перевода их в доступную форму.

К органическим соединениям азота, составляющим ближайший резерв для минерализации, относится его легкогидролизуемая фракция, так называемый «молодой гумус». Она наиболее мобильна: количество азота этой фракции изменяется при внесении минеральных удобрений и окультуривании почв. Доступность растениям азота этой фракции определяется микробиологической активностью почвы. Минерализации, как правило, подвергается лишь около $1/10$ азота легкогидролизуемой фракции, остальное количество стабильно удерживается в органической форме. В состав легкогидролизуемой фракции, наряду с мобильными соединениями азота фульвокислот (1а фракция), включаются его соединения, входящие в первые фракции фульвокислот и частично гуминовых кислот.

В трудногидролизуемой фракции азот находится в составе аминов, амидов, необменного аммония и гуминов. К ним, прежде всего, относятся собственно гумусовые вещества, содержащие азот как в ароматическом ядре, где он чрезвычайно прочно связан, так и в периферических цепочках молекул, в которых большую роль играют аминокислоты, азот которых хотя и относительно мобилен, но составляет небольшую часть азота почвенного гумуса.

Суммарное содержание азота в легко- и трудногидролизуемых соединениях представляет собой источник пополнения запасов его минеральных форм. Сумма гидролизуемых форм в пахотном слое почвы составляет, как правило, 15-20 % общего азота. Состав и свойства этих форм зависят от соотношения легко- и трудногидролизуемых фракций.

Фракция негидролизуемого азота, представленная более стойкими к гидролизу (не поддается гидролизу 5 н H_2SO_4) и микробиологическому разложению органическими соединениями (гуминовые кислоты и фульвокислоты прочно связанные с малоподвижными полуторными оксидами кальция [II фракция], гумины) и фиксированным аммонием, составляет бóльшую часть азотного фонда почвы. Относительное количество азота негидролизуемых соединений несколько изменяется в зависимости от гранулометрического состава и степени гидроморфности почв. Однако абсолютные размеры этой фракции тесно связаны с изменением степени увлажнения почвы и содержания в них азота общего.

Азот в почвах находится в состоянии непрерывных циклических превращений, осуществляемых, главным образом, почвенной микрофлорой (рис. 81; Stevenson F.J., 1965). Меньшая удельная масса в этих превращениях приходится на чисто химические и физико-химические реакции.

Д.С. Орлов (1985) считает, что трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы:

- фиксацию атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;
- превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;

- аммонификацию органических азотсодержащих соединений;
- процессы нитрификации;
- денитрификацию и потерю азота в атмосферу;
- фиксацию иона NH_4^+ глинистыми минералами;
- вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Фиксация молекулярного азота симбиотическими и свободноживущими diaзотрофами, а также цианобактериями пополняет азотный фонд почвы органическими азотсодержащими соединениями. Денитрификация в широком смысле этого понятия, напротив, восстановлением минеральных форм азота до оксидов и N_2 способствует их улетучиванию из почвы. Минерализация и иммобилизация, в отличие от перечисленных выше процессов, в меньшей степени непосредственно влияют на баланс азота в почве, но определяют содержание в ней его подвижных форм и тем самым условия азотного питания растений. *Минерализация* – превращение органического азота в минеральный в результате микробиологической активности почвы. Иммобилизационные процессы прямо противоположны и трансформируют растворимые в воде соединения – преимущественно минеральные и поглощенный почвой аммоний в труднорастворимые и нерастворимые, недоступные растениям. *Иммобилизация* микроорганизмами происходит в результате включения азота в белок их собственных клеток. Если материал, который разлагается микроорганизмами, содержит недостаточно азота, они будут поглощать NO_3^- или NH_4^+ из почвы.

Минерализация органического азота в почве складывается из процессов аммонификации и нитрификации.

Процесс *аммонификации* неспецифичен. Его осуществляет самая многочисленная группа почвенных микроорганизмов, включающая аэробные и анаэробные бактерии, актиномицеты и плесневые грибы. Она представлена полифагами, большинство из которых способно потреблять самые разнообразные вещества и даже часто предпочитает в качестве энергетического материала сахара белкам.

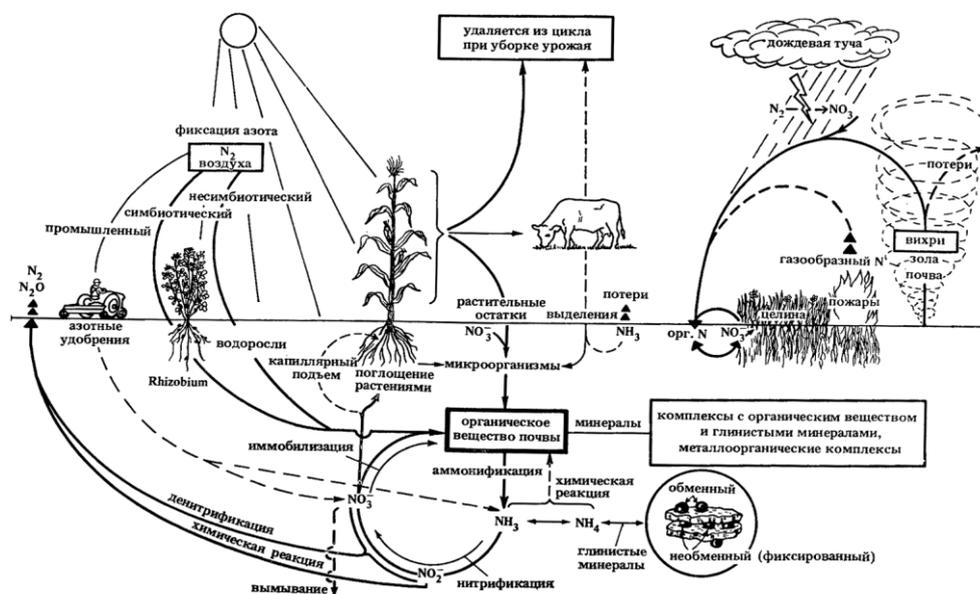
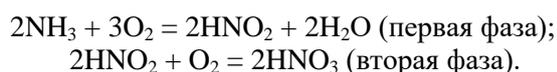


Рисунок 81 – Цикл превращений азота в почве

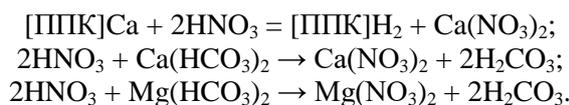
Аммонификация происходит во всех почвах при разной реакции среды, в присутствии воздуха и без него, но в анаэробных условиях при сильнокислой и щелочной реакции она сильно замедляется. На скорость аммонификации также влияют температура и влажность почвы. Если аммонификация протекает в аэробных условиях, то конечными продуктами этого процесса будут аммиак, углекислый газ, вода, сероводород и соли фосфорной кислоты. В анаэробных условиях не происходит полного окисления промежуточных продуктов распада аминокислот, поэтому кроме аммиака и углекислого газа, накапливаются различные органические соединения, в том числе и ядовитые – диамиды или птомаины.

Нитрификация – процесс окисления аммонийного азота в нитратный. В отличие от аммонификации этот процесс происходит под действием двух строго специализированных групп микроорганизмов. Нитрификация протекает в две фазы:



Первую фазу нитрификации – окисление аммиака в нитрит – выполняют нитрозные бактерии родов *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosolobus*, *Nitrosospira*, а вторую фазу – окисление нитрита в нитрат – проводят нитратные бактерии родов: *Nitrobacter*, *Nitrospina* и *Nitrococcus*. Группа автотрофных нитрифицирующих бактерий, как видно из приведенного перечня, невелика. Сами же бактерии-нитрификаторы в почвах малочисленны, имеют небольшую удельную массу в общей микробной биомассе, но могут проявлять высокую активность.

Образовавшаяся азотная кислота нейтрализуется поглощенными основаниями, бикарбонатом кальция или магния:



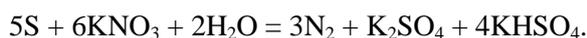
При доступе воздуха, влажности почвы 60-70 % капиллярной влагоемкости, температуре 25-32°C и pH 6,2-8,2 нитрификация протекает интенсивно. На скорость окисления аммиака до нитратов влияет также обработка почвы, известкование и удобрения. Нитратный азот является основным источником азотного питания растений.

Нитратный азот не образует в почве малорастворимые соединения и не поглощается почвенными коллоидами, поэтому нитраты находятся преимущественно в почвенном растворе. Они легко передвигаются в почве и могут вымываться вниз по профилю, особенно на не занятых растениями участках. При развитии растений нитратного азота в почве остается мало и существенно снижаются потери в результате вымывания.

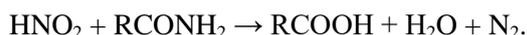
Денитрификация – образование из нитратов газообразных форм NO_2 , NO , N_2O и N_2 . В терминологии почвенной микробиологии денитрификация означает использование микроорганизмами нитрата или нитрита в качестве акцептора электронов в окислительно-восстановительных реакциях, которое сопровождается образованием промежуточных и конечных продуктов восстановления, не входящих в состав клеток микроорганизмов. Денитрифицирующие микроорганизмы – определенная часть почвенных микробоценозов, способная в анаэробных условиях и при наличии окисленных форм азота переходить с кислородного дыхания на нитратное с последующим освобождением более восстановленных форм азота:



Начальная индукция синтеза ферментных систем нитратредукции проводится при наличии двух факторов: анаэробноза и присутствия нитратов. На каждом последующем этапе восстановления окисленных соединений азота восстанавливаемое соединение служит индуктором синтеза ферментов следующего этапа восстановительного процесса. Восстановление нитрата до нитрита ведет Мо-содержащий, связанный с мембраной фермент – нитратредуктаза; нитрата до окиси азота – нитритредуктаза; окиси азота до закиси – редуктаза окиси азота; и закиси азота до молекулярного азота – редуктаза закиси азота. Это путь диссимиляционной денитрификации. Диссимиляционную денитрификацию ведут как хемоорганогетеротрофные, так и хемолитоавтотрофные бактерии. Хемоорганогетеротрофные бактерии в основном относятся к родам *Pseudomonas*, *Bacillus* и *Corynebacterium*. Из хемолитоавтотрофных бактерий диссимиляционную денитрификацию способны вести *Thiobacillus denitrificans* и *Paracoccus denitrificans*. Например, в аэробных условиях они получают энергию в процессе окисления серы, восстанавливая при этом нитраты до молекулярного азота:



Многие бактерии, актиномицеты и грибы ассимилируют нитраты в качестве источника азота и восстанавливают их до аммиака, который расходуется клеткой в процессе биосинтеза. Это путь ассимиляционной денитрификации. Как при ассимиляционной, так и при диссимиляционной денитрификации все процессы непосредственно проводятся микроорганизмами, поэтому их относят к разновидностям прямой денитрификации. Денитрификация может быть и косвенной, когда некоторые реакции идут вне клеток в результате химического взаимодействия нитритов с продуктами микробного метаболизма – аминокислотами (например, реакция Ван Слайка):



Косвенная денитрификация характерна для кислых почв при pH среды ниже 5,5. Денитрификация наиболее интенсивно происходит в плохо дренированных почвах. Этот процесс, протекающий в корнеобитаемом слое, снижает обеспеченность растений азотом. Газообразные потери азота происходят не только в форме N_2 , но и в виде ряда оксидов азота. Ежедневная эмиссия N_2O из почвы в атмосферу может составлять от следовых количеств до 2-5 мг/м², причем она увеличивается во влажные, дождевые периоды при теплой погоде. Общие мировые потери азота за счет денитрификации только из пахотных почв составляют 1,5 млн. т в год (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002). С другой стороны, процессы денитрификации являются биологически необходимыми, поскольку способствуют устранению избытка нитратов из почв и водоемов и тем самым снижают уровень нитратного загрязнения природных вод. Более того, в ряде случаев прибегают к ис-

кусственному вызыванию процесса денитрификации с целью очищения питьевой воды от нитратов. По данным Дж. Андруза, П. Бримблекумба, Т. Джикелза и др. (1999), в реках Северо-Западной Европы половина общего прихода азота в дренажные воды теряется в результате процесса денитрификации до того, как эти воды достигают моря.

Азотфиксация – процесс фиксации молекулярного азота атмосферы свободноживущими и симбиотическими формами микроорганизмов. Атомы в молекуле азота соединены тремя связями, для разрыва которых требуется затратить 225 ккал/моль. Поэтому в технике необходимы очень большие затраты энергии для того, чтобы осуществить превращение молекулярного азота в аммиак. Так, при техническом синтезе аммиака, несмотря на применение специальных катализаторов, требуется температура порядка 500°C и давление около 300-350 атм. Микроорганизмы-азотфиксаторы способны фиксировать азот при обычном атмосферном давлении и комнатной температуре. Эта их способность объясняется тем, что они содержат специфические и весьма эффективные ферменты, катализирующие отдельные реакции этого сложного процесса. Причем, у всех азотфиксирующих микроорганизмов одна и та же ферментная система, получившая название нитрогеназы. Активный центр этого фермента состоит из двух компонентов: белка, в состав которого входят молибден, железо и сера – молибдоферредоксина, и белка, содержащего железо и серу – азоферредоксина. Для связывания молекулярного азота необходимы АТФ, Mg^{2+} и поток электронов, которые могут быть получены в процессе фотосинтеза, дыхания и брожения (рис. 82; Кретович В.Л., 1978).

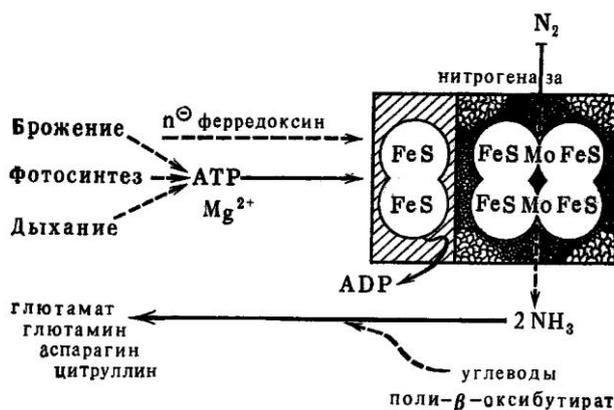


Рисунок 82 – Структура ферментного комплекса нитрогеназы и ее взаимосвязи с основными метаболическими процессами

АТФ взаимодействует с азоферредоксином с образованием АДФ. В результате азоферредоксин претерпевает конформационную перестройку, вследствие чего его редокс-потенциал понижается с -280 до -400 мВ. Такой восстановленный азоферредоксин передает электроны на молибдоферредоксин, где и происходит восстановление молекулярного азота до аммиака. Как сам фермент нитрогеназа, так и процесс фиксации N_2 отличаются крайней чувствительностью к молекулярному кислороду. Это позволяет понять, почему как у свободноживущих азотфиксирующих бактерий, так и в ткани клубеньков есть особые механизмы, защищающие нитрогеназу от высокого потенциального давления кислорода.

Азотфиксирующие микроорганизмы по их связи с растением делят на не симбиотические и симбиотические. В первой группе различают свободноживущие бактерии, которые не связаны непосредственно с корневыми системами растений, и ассоциативные, обитающие в ризосфере или в фитопланктоне. К симбиотическим микроорганизмам относятся те, которые живут в тканях растения, стимулируя образование особых разрастаний на корнях или листьях в форме клубеньков или узелков.

Типичными представителями свободноживущих азотфиксирующих микроорганизмов являются бактерии родов *Clostridium* и *Azotobacter*. Представители рода *Clostridium* в качестве источника углерода используют различные органические соединения, источника азота – соли аммония, нитраты, а также органические азотсодержащие вещества. Энергию для процессов жизнедеятельности и азотфиксации микроорганизмы получают за счет маслянокислого брожения. Азотобактер в качестве источника углерода использует углеводы, спирты и органические кислоты. Источником азота для него служат минеральные соли и аминокислоты. При недостатке азота в среде бактерии родов *Azotobacter* и *Clostridium* переходят к фиксации молекулярного азота. Средняя активность азотфиксации составляет 10-20 мг азота на 1 г сброженного сахара. Большую роль в биологической азотфиксации играют сине-зеленые водоросли, вклад которых в общий запас азота на рисовых полях составляет 50-100 кг/га в год, а также метаноксиляющие бактерии.

Важнейшим фактором накопления биологического азота в почве служит симбиотическая азотфиксация. Симбиотические азотфиксирующие микроорганизмы представлены клубеньковыми бактериями, входящими в симбиоз с бобовыми растениями. Это представители рода *Rhizobium*. Название «клубеньковые» обусловлено способностью этих бактерий вызывать опухолевидные разрастания клеток паренхимы коры корня). При свободном существовании в почве клубеньковые бактерии растут как сапрофиты за счет органических соединений. Заражение растения происходит только через молодые корневые волоски (рис. 83; Шлегель Г., 1987). Бактерии внедряются на самом конце или около конца волоска и растут в форме инфекционной нити до его основания. Затем такие нити, одетые целлюлозной оболочкой, проникают сквозь тонкие стенки молодых клеток эпидермиса в кору корня. Натолкнувшись здесь на одну из тетраплоидных клеток коры, нить стимулирует деление как самой этой клетки, так и соседних диплоидных клеток. Инфекционные нити разветвляются и распределяются по тетраплоидным клеткам. В результате такого разрастания тканей, вызванного *Rhizobium* при участии ростового вещества, происходит образование клубеньков. Бактерии в клубеньках размножаются очень быстро и образуют крупные клетки неправильной формы (бактероиды), объем которых может в 10-12 раз превышать объем свободноживущих *Rhizobium*; бактероиды располагаются по отдельности или группами, окруженные мембраной в цитоплазме растительных клеток. Ткань, заполненная бактериями, имеет красноватую окраску – она содержит пигмент леггемоглобин, родственный гемоглобину. Молекулярный азот фиксируют только те клубеньки, в которых имеется леггемоглобин; «пустые», не содержащие пигмента клубеньки, к фиксации азота не способны. Появление пигмента в ткани совпадает по времени с началом фиксации N₂. При разрушении леггемоглобина с образованием зеленых желчных пигментов биливердинов прекращается и связывание азота. Леггемоглобин обеспечивает дыхание бактероидов и, следовательно, генерацию энергии, необхо-

димой для азотфиксации, а также защищает нитрогеназу от губительного воздействия кислорода. Фиксация молекулярного азота происходит исключительно в бактероидах, причем 95 % фиксированного азота переходит в виде ионов аммония в цитоплазму растения – хозяина. В свою очередь клубеньковые бактерии получают от растения-хозяина продукты фотосинтеза, т. е. углеводы. Клубеньковые бактерии обеспечивают от 30 до 70 % потребности растений в азоте. По данным В.Т. Емцева и В.К. Шильниковой (1990), они могут фиксировать от 50 до 300 кг/га этого элемента.

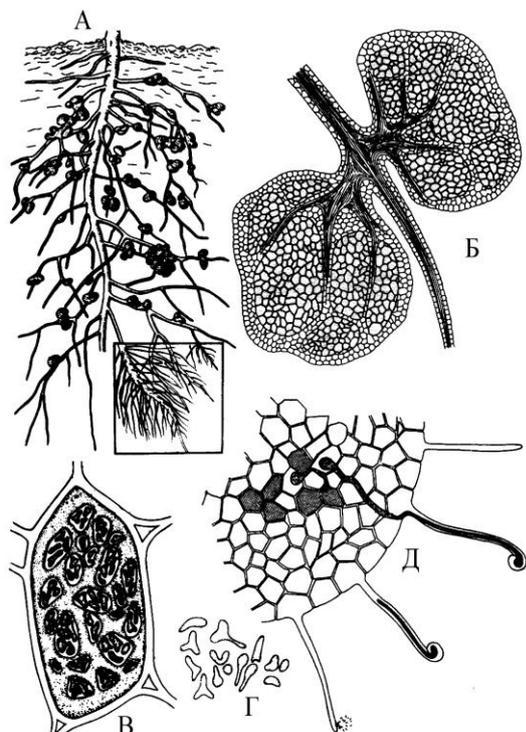


Рисунок 83 – Симбиотическая фиксация азота в корневых клубеньках бобовых:

А. Корень гороха с клубеньками.
 Б. Клубеньки в разрезе.
 В. Растительная клетка, заполненная бактериями (*Rhizobium*), в разрезе. Г. Бактерии находящиеся в клетках растения, приобретают необычную форму (бактероиды, инволюционные формы). Д. Внедрение бактерий через кончики корневых волосков и рост инфекционных нитей. Все рисунки сильно схематизированы

Иммобилизация – превращение минерального азота в органический. Это происходит, когда микроорганизмы не могут удовлетворить свои потребности в азоте за счет органических веществ, которыми они питаются. В результате они поглощают минеральный азот и превращают его в органический: NH_4^+ и $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{R}-\text{NH}_2$. В этом случае идет ассимиляция азота, иначе говоря, фактическое изъятие его из абиотического компонента почвы, что приводит к ухудшению азотного питания культурных растений. Трансформация азотсодержащих соединений по пути минерализации или иммобилизации определяется соотношением азота и углерода в органическом веществе, вносимом в почву. Органические соединения с соотношением $\text{C} : \text{N} = 20 \dots 25 : 1$ и менее способствуют аккумуляции минерального азота в почве, а вещества с более широким соотношением этих элементов вызывают его иммобилизацию. Биологически закрепленный азот не теряется из почвы. Первоначально он представляет собой активную фазу органического вещества почвы. Затем, по мере прохождения дальнейших биохимических превращений, этот азот вовлекается в состав относительно стабильных фракций, устойчивых к микробиологическому разложению. По мнению Д.А. Коренькова (1999), иммобилизацию азота в почве следует рассматривать как положительное

явление, имеющее важное агрохимическое и экологическое значение, поскольку снижается вероятность вымывания остаточного азота удобрений из почвы и уменьшается опасность загрязнения грунтовых вод нитратами. Этот процесс также обеспечивает частичную компенсацию расхода почвенного азота, используемого высшими растениями.

Поскольку минерализация и иммобилизация происходят одновременно, эти процессы трудно разграничить. Обычно определяют изменение количества минерального азота за определенный период времени, принимая во внимание потери, обусловленные вымыванием, денитрификацией и улетучиванием, и подсчитывают чистый эффект. В результате можно получить прибавку или убыль минерального азота, в последнем случае это называется нетто-иммобилизацией.

Азоту принадлежит исключительно важная роль в питании растений. Агрохимики и растениеводы рассматривают проблему азота, прежде всего, с точки зрения получения максимальных урожаев сельскохозяйственных культур, т. к. высокая продуктивность растений зависит от повышения производства и потребления азота. Экологи связывают ее с загрязнением окружающей среды остатками азотных удобрений. Азотные удобрения легко теряются: до 50 % их расходуется на денитрификацию и на выщелачивание, которое опять завершается денитрификацией. Потери азота настолько велики, что в среднем каждый четвертый азотно-туковый завод работает вхолостую. Медики обеспокоены повышением концентрации нитратов в питьевой воде и продуктах питания, особенно в овощах. Поэтому вопрос наиболее рационального использования азотных удобрений приобретает особую актуальность. Д.А. Кореньков (1999) по обеспеченности минеральным азотом пахотные почвы делит на пять групп (табл. 51).

Таблица 51 – Группировка почв по обеспеченности минеральным азотом

Группа	Обеспеченность	Содержание N _{мин} , кг/га в слое 0-40 см
I	Очень низкая	<60
II	Низкая	60-80
III	Средняя	81-100
IV	Хорошая	101-130
V	Высокая	>130

Обеспеченность растений азотом зависит от скорости разложения органических веществ. Однако нельзя получать высокие урожаи только благодаря мобилизации природных запасов азота даже на богатых гумусом почвах. Растения потребляют азот в больших количествах. По содержанию в растениях он занимает первое место из элементов питания, получаемых из почвы. Поэтому высокая потребность растений в азоте требует пополнения его запасов в почве.

Поступление азота в почву. Азот поступает в почву с атмосферными осадками в аммонийной и нитратной форме в количестве 2–11 кг/га в год.

Свободноживущие азотфиксирующие микроорганизмы, анаэробные азотфиксирующие микроорганизмы, а также анаэробные *Clostridium pasteurianum* и аэробные *Azotobacter chroococcum* накапливают азота 7,5–42 кг/га, под рисом 60–70 кг/га. При внесении невысоких доз азота и инокуляции почвы микроорганизмами усвоение не бобовыми растениями фиксированного микроорганизмами азота составляет 7–16 % от общего выноса этого элемента растениями.

Клубеньковые бактерии, относящиеся к роду *Rhizobium*, в симбиозе с бобовыми растениями способны фиксировать на 1 га клевера 150–160 кг, люцерны 250–300, сои 100, вики, гороха, фасоли 70–80 кг. Азотфиксация хорошо развивается в почвах с нейтральной или слабокислой реакцией при pH 6–7, при высоком содержании органического вещества, подвижных форм фосфора и калия, а также микроэлементов бора и молибдена.

Потери азота. Из внесенных в почву азотных удобрений растения используют 35–50 %, около 25 % иммобилизуется и включается в состав гумуса, потери азота из почвы колеблются от 25 до 40 % (денитрификация 20 %, вымывание 5 %).

Потери минерального азота в почве происходят вследствие его иммобилизации в результате поглощения микроорганизмами, необменного поглощения аммония, вымывания (преимущественно нитратов), газообразных потерь. Чтобы уменьшить потери вследствие иммобилизации, необходимо при внесении в почву органического вещества с широким соотношением углерода и азота (солома, большое количество пожнивных остатков) добавлять в виде минеральных удобрений примерно 1 % азота от массы растительных остатков.

Для уменьшения необменного поглощения аммония азотные удобрения не рекомендуется вносить в поверхностный слой почвы, подверженный попеременному высыханию и увлажнению.

Потери азота от вымывания можно резко уменьшить, если вносить удобрения поближе к периоду потребления растениями, в фазы наибольшего потребления, в несколько сроков, а также путем подбора форм азотных удобрений.

Газообразные потери в виде NH_3 , N_2O , N_2 составляют 10–35 % от внесенного азота. Потери аммонийного азота возрастают на карбонатных и щелочных почвах (10–40 %), а также при поверхностном внесении карбамида, избытке органического вещества, увлажнении и высокой температуре.

4.9.2 Фосфор

Фосфор – «элемент жизни и мысли». Он будет нужен всегда, и это необходимо иметь в виду как сегодня, так и в будущем.

А.Е. Ферман, 1922

Кларк этого элемента в земной коре равен 0,12 %, литосфере – $8 \cdot 10^{-2}$, водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-6}$, почве – $8 \cdot 10^{-2}$, растениях – $7 \cdot 10^{-2}$ %; биофильность – $7,5 \cdot 10^0$, талассофильность – $6 \cdot 10^{-4}$, технофильность – $2 \cdot 10^8$.

Геохимический цикл фосфора включает разнообразные пути миграции в земной коре, интенсивный биологический круговорот и миграцию в гидросфере (рис. 84; Дювиньо П., Танг М., 1973).

На суше протекает интенсивный круговорот фосфора в системе почва–растение–животные–почва. Круговорот фосфора происходит и в системе суша–Мировой океан. Фосфаты выносятся с речным стоком, взаимодействуют с кальцием; образуются фосфориты, залежи которых со временем выходят на поверхность и снова включаются в миграционные процессы.

Ветровой вынос фосфора с континентов в виде твердых пылевых частиц представлен прочносвязанными фосфатами и существенного значения в его балансе не имеет.

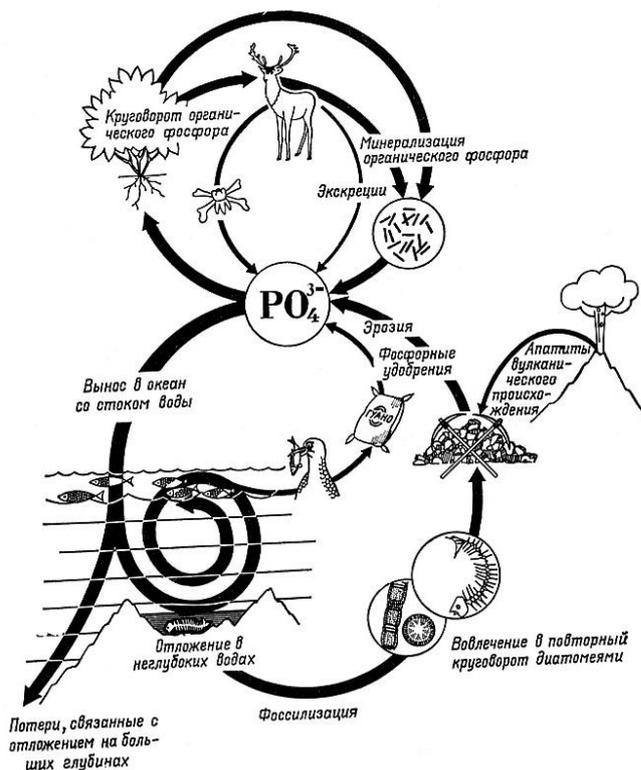


Рисунок 84 –
Круговорот фосфора в биосфере

Характерная особенность глобального цикла фосфора – отсутствие постоянно действующего геохимического потока, возвращающего крупные массы элемента на сушу. В естественных условиях механизм возвращения фосфора из океанов на сушу совершенно не способен компенсировать потери этого элемента на седиментацию (Рамад Ф., 1981). Перенос его через атмосферу в форме аэрозолей незначителен и не может компенсировать вынос элемента с водным стоком с суши в океан. Медленное, но непрерывающееся осаднение фосфора в океане неуклонно выводит его из миграционных циклов низшего ранга. Единственный природный источник поступления элемента в глобальный цикл – выветривающиеся горные породы суши. Прогрессирующая потеря фосфора континентами может быть восполнена только поступлением в зону гипергенеза осадочных пород, в которых был аккумулирован элемент. Учитывая, что его выделение из океана насчитывает десятки миллионов лет, можно предполагать, что функционирование глобального цикла фосфора поддерживается тектоническими процессами, перемещающими обогащенные фосфором осадочные породы в зону выветривания.

Главными источниками поступления фосфора в почву служат материнские породы, метеоритная пыль и осадки, вулканический дым, пепел и лава, органические остатки растительного и животного происхождения, органические и минеральные удобрения.

Валовое содержание фосфора в почвах колеблется от 0,1 до 1,0 %, но чаще 0,1-0,3 %; в дерново-подзолистых почвах – 0,02-0,05 % на песчаных и супесчаных разновидностях и 0,08-0,13 % – на суглинистых и глинистых, каштановых и бурых почвах – 0,06-0,20 %. Богаче валовым фосфором черноземы, со-

держание его 0,2-0,3 %. Из них 10–20 % относительно доступны растениям, 50–60 % малодоступны и 20–40 % практически недоступны. Урожаем из почвы выносятся 50–60 кг/га в год. Следовательно, через 40–50 лет использования даже лучшие почвы без фосфорных удобрений истощаются, и урожаи на них падают.

Распределение фосфора по профилю почвы неравномерное. Отмечается уменьшение его общего содержания и подвижных соединений от пахотного горизонта к подпахотному. Объясняется это деятельностью растений, перекачивающих корнями соединения фосфорной кислоты в верхние слои почвы, где они частично остаются после их отмирания.

Фосфор в почвах встречается почти исключительно в виде ортофосфатов, в которых центральный атом фосфора окружен четырьмя связанными с ним атомами кислорода. Почвенные фосфаты – это производные фосфорной кислоты H_3PO_4 . Соединения этого элемента в почвах необычайно разнообразны; их геохимическая подвижность и агрохимическое значение сильно варьируют. К характерным свойствам почвенных фосфатов относятся очень низкая растворимость фосфорных минералов и прочная связь фосфатов с поверхностью частиц, что обуславливает их низкую концентрацию в почвенном растворе.

В почвах различают следующие группы соединений фосфора: 1) фосфор, присутствующий в виде ионов и соединений в почвенном растворе; 2) фосфор, адсорбированный на поверхности неорганических компонентов почвы; 3) аморфные и кристаллические минералы, содержащие фосфор; 4) фосфор, входящий в состав органического вещества почвы.

Преобладающая часть фосфора в большинстве случаев представлена минеральными формами. Так, если общее содержание фосфора принять за 100 %, то в пахотном слое у сильнооподзоленной суглинистой почвы доля минеральных фосфатов составляет 73 %, среднеоподзоленной – 69, серой лесной – 56, в мощном черноземе – 65, в каштановой почве – 75 и в сероземе – 86 %.

Минеральные соединения фосфора в почве представлены первичными минералами почвообразующих пород, а также разнообразными соединениями вторичного происхождения в виде солей фосфорной кислоты со щелочными и щелочноземельными основаниями и полуторными оксидами. Преобладающая часть неорганических фосфатов в почвах представлена апатитовой группой.

В минеральных соединениях почв фосфор представлен большей частью малоподвижными формами. В почвах кислых, не насыщенных основаниями, фосфорная кислота связана преимущественно с железом и алюминием в форме $FePO_4$, $AlPO_4$, а при избытке полуторных оксидов и в виде более основных солей: $Fe_2(OH)_3PO_4$, $Al_2(OH)_3PO_4$.

В слабокислых, нейтральных и слабощелочных почвах преобладают фосфаты кальция. Наиболее устойчивой и менее растворимой формой фосфатов кальция является гидроксилapatит $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$. В порядке возрастания растворимости следуют трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, октакальцийфосфат $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, монетит $CaHPO_4$, брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Растворимость фосфатов кальция, магния, алюминия и железа зависит от реакции почвы. Фосфаты кальция и магния становятся нерастворимыми в щелочных условиях, а фосфаты алюминия и железа – в кислой среде. Наибольшее количество доступных для растений соединений фосфора присутствует в почвах со слабокислой и нейтральной реакцией, pH которых находится в диапазоне 6,5–7,0. При значениях $pH \geq 9$ подвижность фосфора снова возрастает, что свидетельствует о наличии в среде больших количеств натрия вместо кальция.

Органический фосфор почвы представлен двумя различными по природе группами соединений: продуктами биологического синтеза (соединения индивидуальной природы, неспецифические органофосфаты) и гумусообразования (специфические соединения). В связи с этим уровень аккумуляции фосфора органическими соединениями в почве определяется как накоплением органического вещества в целом, так и разной обогащенностью его этим элементом. Доля органофосфатов в почвах колеблется в пределах 10-80 % от валового его содержания; в черноземах – 30-70 %. Содержание их в почвах контролируется совокупностью факторов, влияющих на минерализацию органического вещества: биологическая активность почвы, устойчивость органофосфатов к минерализации, доступность растениям минеральных соединений фосфора. Органофосфаты являются резервом доступных растениям форм фосфора.

Биологический круговорот фосфора в почвах связан со сложным взаимодействием химических, физических, физико-химических, биохимических процессов и зависит от типа почвообразования, экологических условий и антропогенных факторов. Из них наибольшее значение для плодородия почв и питания растений имеют минерализация органических соединений фосфора, изменение подвижности фосфорных соединений, иммобилизация фосфора и фиксация фосфатов.

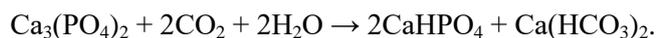
Общая схема трансформации соединений фосфора в почве представлена на рисунке 85 (Куркаев В.Т., Шеуджен А.Х., 2000).



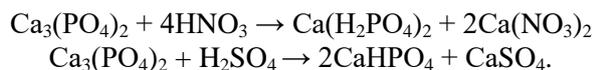
Рисунок 85 – Трансформация соединений фосфора в почве

Как следует из данной схемы, восполнение почвенного раствора ионами $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} происходит за счет таких биохимических процессов, как минерализация органического вещества, растворение почвенных минералов, а также перехода в раствор анионов фосфора, адсорбированных на положительно заряженных участках почвенного поглощающего комплекса.

Мобилизация неорганических соединений фосфора – это превращение труднорастворимых соединений в легкорастворимые. В этом процессе принимают участие бактерии родов *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, а также актиномицеты и плесневые грибы. Мобилизация фосфора из нерастворимых солей обусловлена способностью этих микроорганизмов в процессах метаболизма образовывать минеральные и органические кислоты. Из минеральных кислот чаще всего образуется угольная кислота при растворении диоксида углерода, выделяемого микроорганизмами в почвенный раствор. Хотя угольная кислота по действию является слабой, но и она способна постепенно растворять нерастворимые фосфаты:



Более сильными по действию являются азотная и серная кислоты, продуцируемые соответственно нитрифицирующими и тионовыми бактериями. Эти кислоты активно переводят нерастворимые фосфаты кальция в растворимые соединения:



Органические кислоты и кетокислоты, образующиеся в клетках микроорганизмов при процессах брожения и неполного аэробного окисления углеводов, также участвуют в мобилизации фосфора из нерастворимых соединений. В почве всегда можно обнаружить присутствие таких органических кислот, как уксусная, лимонная, молочная и пропионовая, выщелачивающих фосфор из минералов.

Фосфаты кальция и магния нерастворимы в воде и малорастворимы в слабых кислотах, поэтому для большинства культур они недоступны. Исключения составляют люпин, горох, эспарцет, гречиха, донник, горчица и конопля. Способность этих растений усваивать труднорастворимые фосфаты объясняется, прежде всего, кислотностью их корневых выделений и большей потребностью в кальции, чем в фосфоре. Более интенсивное поглощение кальция этими растениями из внешнего раствора усиливает переход в него фосфорной кислоты фосфорита, что вполне обеспечивает потребность культуры в фосфат-ионах за счет труднорастворимых соединений.

Фосфаты одновалентных катионов, дигидрофосфаты кальция и магния хорошо растворимы в воде и легко доступны растениям. Водорастворимых соединений фосфора в почве очень мало. Растения способны усваивать фосфорнокислые соли, которые растворяются под действием кислот, выделяемых корнями и микроорганизмами. В слабых кислотах растворяются и гидрофосфаты кальция и магния. Так как водорастворимых соединений фосфора в почве мало, для суждения о степени обеспеченности почв доступным фосфором используют слабокислые (например, 0,5 н уксусная кислота) или солевые вытяжки. Это дает сравнимые показатели, которые используются для оценки обеспеченности почв и определения потребности в удобрениях.

Процесс минерализации органических фосфатов, как уже отмечалось, протекает под влиянием микроорганизмов и сводится в конечном итоге к гидролитическому отщеплению фосфорной кислоты из фосфорорганических соединений. Фосфорная кислота, освободившаяся в процессе разрушения органических фосфатов, полностью растениями не используется, поэтому часть ее подвергается вторичному закреплению в почве в форме труднорастворимых и органических соединений. Следовательно, использование растениями фосфора органического вещества почвы может протекать по мере минерализации органических фосфатов и зависит от интенсивности биологических процессов в почве. Процессы разложения органического вещества почвы, в том числе и органических фосфатов, протекают медленно, поэтому большая часть фосфора, связанного с органическим веществом почвы, является труднодоступной для растений.

Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений фосфора в органические формы микробных клеток; в результате чего фосфор оказывается недоступным для растений.

Фиксация фосфора заключается в потере растворимости фосфорсодержащих соединений за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы.

Количество растворимого фосфора (в основном H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}) в почве всегда крайне незначительно – 0,1–1,0 мг/кг пахотного слоя. И все же растения получают из почвенного раствора практически весь необходимый им фосфор, потому что содержание фосфора в почвенном растворе постоянно восполняется. Это может идти либо за счет минерализации органического вещества, либо за счет реакций равновесия с адсорбированными фосфат-ионами и труднорастворимыми фосфатами. Путем рациональной обработки и ухода за почвой опытный земледелец так управляет биологическими процессами, происходящими в ней, что в почве постоянно и равномерно происходит мобилизация фосфора.

Для определения группового состава фосфатов используется несколько агрохимических методов. Наиболее распространена в нашей стране методика, предложенная В.Ф. Чириковым. Сущность метода заключается в обработке навесок почвы разными растворителями: 0,005 н H_2CO_3 , 0,5 н CH_3COOH , 0,5 н HCl , 3 н NH_4OH . Это позволяет выделить и количественно учесть содержание в ней пяти групп фосфатов, в разной степени доступных растениям: I – легкорастворимые, определяют по содержанию фосфора в углекислой вытяжке; II – резервные, представляют собой разность между содержанием в уксуснокислой и углекислой вытяжках; III – труднодоступные, вычисляют по разности между содержанием фосфора в солянокислой и уксуснокислой вытяжках; IV – органофосфаты, экстрагируются аммиачной вытяжкой; V – нерастворимые (недоступные), рассчитывают по разности между содержанием валового фосфора почвы и суммой фосфатов, перешедших в солянокислую и аммиачную вытяжки. Для фракционирования минеральных фосфатов почвы используют методы Чанга-Джексона и Гинзбург-Лебедевой в модификации Неговелова-Пестовой. Метод Чанга-Джексона является всемирным стандартом при определении фракционного состава минеральных фосфатов почвы. Основан на последовательной обработке одной и той же навески почвы различными по составу экстрагирующими растворами, каждый из которых извлекает определенные фракции минеральных фосфатов почвы – рыхлосвязанные фосфаты (растворитель 1 н NH_4Cl), фосфаты алюминия (0,5 н NH_4F , pH 8,5), фосфаты железа (0,1 н NaOH), фосфаты кальция (0,5 н H_2SO_4), восстановлено-растворимые фосфаты железа (окклюдированные оксидами железа) (0,3 н $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1$ н $\text{NaHCO}_3 + 1$ н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), окклюдированные фосфаты алюминия (0,5 н NH_4F , pH 8,5), окклюдированные фосфаты железа и алюминия (0,1 н NaOH).

Содержание фосфора и соотношение форм его соединений в почве отражают характер почвообразовательного процесса и дают ценные сведения о наличии в ней доступного для растений элемента, но не объясняют природу динамики фосфатов. Для выявления причин различной подвижности фосфатов в почвах, отличающихся агрохимическими, физическими и физико-химическими свойствами, используют методы, основанные на законах кинетики и термодинамики химических реакций.

Наиболее полно фосфорный режим почвы может быть охарактеризован количеством подвижных фосфатов («емкость»), степенью их подвижности («интенсивность») и буферностью («устойчивость»). «Интенсивность» выражается концентрацией фосфора в почвенном растворе в слабосолевых и водных вытяжках, или фосфатным потенциалом.

Фосфатный потенциал почвы, определение которого основано на главном принципе термодинамики, характеризует способность почвы отдавать фосфаты в раствор и показывает интенсивность перехода фосфат-ионов

из твердой фазы почвы в раствор. Он не является абсолютным показателем содержания растворимых фосфатов в почве, но дает определенную качественную оценку и служит показателем степени их подвижности. Величина фосфатного потенциала представляет собой сумму химических потенциалов ионов Ca^{2+} и H_2PO_4^- , а при высоких значениях pH - и HPO_4^{2-} . Выражая величину потенциала этих ионов через их активность в растворе, в качестве меры фосфатного потенциала принимают сумму $0,5 \text{pCa} + \text{p}(\text{H}_2\text{PO}_4 + 0,5 \text{HPO}_4)$, где pCa , pH_2PO_4 , pHPO_4 – отрицательные логарифмы активности ионов Ca^{2+} , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в растворе. Величины pH_2PO_4 и pHPO_4 вычисляют с учетом pH среды и коэффициентов активности. При улучшении фосфатного состояния почвы значения фосфатного потенциала снижаются и наоборот. Критические значения этого показателя находятся в пределах 6,8-7,0.

4.9.3 Калий

Валовое содержание калия в почве не всегда характеризует обеспеченность им растений, так как в почве бывает лишь 1 % валовых запасов, доступных растениям. Поэтому об обеспеченности растений калием на разных почвах нужно судить не по общему процентному его содержанию в почве, а по соотношению между формами его соединений.

В.Д. Паников, В.Г. Минеев, 1977

Кларк калия в земной коре равен 2,35 %, литосфере – 2,6, водах Мирового океана – $3,8 \cdot 10^{-2}$, почве – 1,36, растениях – $3 \cdot 10^{-1}$ %; биофильность – $1,2 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $1 \cdot 10^{-2}$, технофильность – $4 \cdot 10^{-7}$.

Геохимический цикл калия включает разнообразные процессы, происходящие в первую очередь в земной коре. При выветривании и кристаллохимических превращениях силикатов высвобождаются ионы калия, которые сразу же поглощаются растениями, дающими начало биологическому круговороту этого элемента. Он концентрируется в плодах и семенах, в интенсивно растущих тканях и органах. Биогенная миграция калия очень велика, поскольку в живых организмах он содержится в ионной форме и практически не образует соединений с органическими веществами. При отмирании организмов калий быстро переходит в окружающую среду и снова активно вовлекается живым веществом суши в круговорот. Упрощенная схема круговорота калия в природе показана на рисунке 86 (Руссель С., 1977).

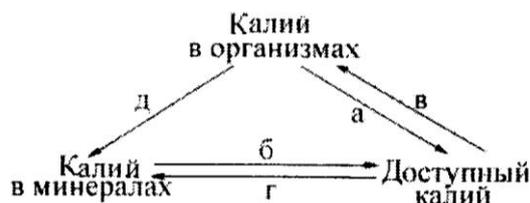


Рисунок 86 – Круговорот калия в природе:

а – микробиологическое разложение пожнивных остатков; б – выветривание минералов; в – питание растений и перевод микроорганизмами в недоступные формы; г – физико-химические преобразования; д – геологическое напластование остатков организмов

В гранитном слое континентального блока земной коры средняя концентрация K_2O равна 2,89 %, а масса калия $198 \cdot 10^{15}$ т. В осадочной оболочке эти величины составляют соответственно 1,87 % и $38,2 \cdot 10^{15}$ т.

В растительности Мировой суши до активного воздействия на нее человека содержалось около $25 \cdot 10^9$ т калия, в сухой биомассе фотосинтетиков океана – $0,176 \cdot 10^9$ т. В мертвом органическом веществе педосферы средняя концентрация калия близка к 0,1-0,2 %. Следовательно, содержащаяся в органическом веществе почв масса калия в несколько раз меньше, чем в живом веществе, и составляет $(3-6) \cdot 10^9$ т. Несмотря на то что живое вещество суши и высокодисперсные продукты выветривания прочно удерживают значительную часть освобождающегося калия на суше, некоторая его часть вовлекается в водную миграцию и поступает в океан, где содержится $0,53 \cdot 10^{15}$ т элемента в форме растворенных ионов. Если суммировать все количество калия, содержащееся в гранитном слое, осадочной толще, океане и других резервуарах, то получим $236,7 \cdot 10^{15}$ т. Это значение должно характеризовать исходную массу калия в гранитном слое литосферы.

В биологический круговорот на суше на протяжении года вовлекается около $1,8 \cdot 10^9$ т калия. В океане через многократно возобновляемую массу фотосинтетиков проходит около $121 \cdot 10^7$ т/год этого элемента. Освобождающаяся из системы биологического круговорота на суше масса калия частично задерживается в мертвом органическом веществе и сорбируется педосферой, частично вовлекается в водную миграцию. Ежегодно с континентальным водным стоком выносятся в океан более $61 \cdot 10^6$ т свободных ионов калия. Значительно большая масса элемента переносится в составе дисперсных, преимущественно глинистых частиц в форме взвесей – около $283 \cdot 10^6$ т/год. Калий активно мигрирует в системе поверхность океана–атмосфера–поверхность океана в составе аэрозолей. Средняя концентрация элемента в атмосферных осадках над океаном около 0,15 мг/л. На протяжении года с атмосферными осадками на поверхность океана выпадает примерно $65 \cdot 10^6$ т калия. Вместе с 20 % «сухого осаждения» это составляет $78 \cdot 10^6$ т калия ежегодно вовлекаемых в обмен между океаном и атмосферой. Около $5 \cdot 10^6$ т переносится на сушу, примерно $60 \cdot 10^6$ т возвращается в океан. Концентрация ионов калия в континентальных атмосферных осадках в среднем близка к 0,7 мг/л, что составляет $50 \cdot 10^6$ т элемента. С учетом 20 % «сухого осаждения» ($10 \cdot 10^6$ т) в атмосферу с суши захватывается около $60 \cdot 10^6$ т ионов калия, а выпадает несколько больше за счет переноса океанических масс – $65 \cdot 10^6$ т. Значительное количество элемента выносятся с суши в океан с пылью. Приняв концентрацию калия в пыли равной концентрации в глинистых отложениях, можно определить пылевой вынос элемента – $43 \cdot 10^6$ т.

Калий – необходимый и незаменимый элемент питания растений. Кроме того, он выполняет важные агрохимические и экологические функции в агроэкосистемах. Уже более 100 лет этот элемент входит в классическую триаду «азот-фосфор-калий», являющуюся фундаментом агрохимии. Тем не менее, при изучении элементов биофилов калию уделяется наименьшее внимание. Невелик в целом и исследовательский интерес к мониторингу калийного состояния почв. Недостаточное внимание к калийной проблематике объясняется, очевидно, высоким валовым содержанием калия в пахотном слое большинства почв и равномерным его распределением по почвенному профилю.

В действительности некоторый дефицит калия экономически и экологически оправдан, однако, это допустимо до определенного предела, после

которого наблюдается падение плодородия почвы, снижение урожая и качества получаемой продукции. При этом значительно сокращается влияние на продуктивность агроценоза азотно-фосфорных удобрений.

В этом отношении показателен следующий пример, который описывает А.В. Соколов. В 1912 г. «Сетью опытных полей Всероссийского общества сахарозаводчиков» была организована Мироновская центральная опытная станция по культуре сахарной свеклы. В программу исследований станции было включено изучение системы удобрения свекловичного севооборота. Для сравнения действия органических и минеральных удобрений была взята тройная комбинация NPK. В 1917 г. калий был исключен из системы удобрения и до 1926 г. не вносился. В этот период отмечено ежегодное снижение урожайности сахарной свеклы. В связи с этим в 1927 г. калий вновь был включен в систему удобрения, и урожай сразу возрос на 80-90 ц/га.

В почве калия содержится 1-3 %, что в 10-15 раз больше, чем азота и фосфора. Общее его содержание в почве зависит от ее минералогического состава: от того, в какой степени в ней представлены калийсодержащие минералы группы полевых шпатов и слюд с количеством K_2O , достигающим 10-12 %, и продукты их выветривания – так называемые вторичные минералы – иллиты, вермикулиты, смектиты, каолинит, а также смешаннослойные образования типа смектит-иллит, смектит-вермикулит, хлорит-смектит и другие с содержанием 1-6 % K_2O .

В дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах валовое содержание калия составляет 0,5-1,5 %, суглинистых – 2-2,2 %, каштановых и бурых – 1-2 %, сероземах – 1,5-2,0 %, черноземах – 2,0-2,5 %. Меньше всего калия в торфяных почвах – 0,03-0,15 %.

По профилю почвы калий распределен довольно равномерно, незначительное уменьшение его количества начинается лишь с глубины 180 см.

Валовое содержание калия в почве является лишь одним из показателей, характеризующих ее потенциальное плодородие. На сегодняшний день ученые еще не пришли к единому мнению по классификации форм калия в почве. Одни исследователи характеризуют соединения калия по отношению к различным растворителям, другие – по степени прочности связи с минеральной основой почвы, третьи – по способности к усвоению растениями, четвертые – в зависимости от его активности.

Наиболее полную характеристику калийного статуса почвы дает подразделение его валового содержания на следующие группы:

- 1) калий почвенного раствора;
- 2) калий почвенного поглощающего комплекса:
 - а) интенсивно обменивающийся;
 - б) экстенсивно обменивающийся;
- 3) калий минерального скелета:
 - а) труднообменный (резерв);
 - б) необменный;
- 4) калий органической части почвы.

Трансформация калия в почвах, в отличие от азота и фосфора, почти не связана с микробиологическим и химическим закреплением. Внутрипрофильная миграция ионов калия, тем не менее, затруднена в связи с адсорбцией и необменным поглощением их почвенными коллоидами. При естественном ходе почвообразования соотношение форм элемента определяется интенсивностью его мобилизации из кристаллической решетки алюмосиликатов, процес-

сами сорбции и десорбции, которые диагностируются по схеме: силикатный калий → необменный калий ⇌ обменный калий ⇌ калий почвенного раствора. Все формы калия в почве взаимосвязаны между собой геохимическими процессами и в той или иной степени участвуют в питании растений.

Водорастворимый калий (калий почвенного раствора) находится в ионной форме и его количество в наибольшей степени зависит от гидротермического режима. Он тесно связан со всем калийным комплексом почвы и, как зеркало, отражает его состояние. Водорастворимый калий хорошо доступен растениям, однако, содержание его в почве весьма незначительно – 0,01–0,15 % от общего его количества.

Обменный калий представлен ионами, находящимися на поверхности отрицательно заряженных коллоидов почвы, и удерживается силами электростатического притяжения. Весь экстрамицеллярно поглощенный калий почвы способен к обмену в реакциях замещения и способен экстрагироваться растворами солей.

Ионы обменного калия не равнозначны по доступности растениям. В зависимости от пространственного расположения функциональных групп потенциалоопределяющего слоя почвенного поглощающего комплекса, взаимодействующих с ионами калия почвенного раствора, энергия связи, а, следовательно, и вероятность десорбции его в раствор различна. Сила удерживания обменного калия обуславливается его положением на адсорбционной поверхности, которая может быть плоскостью кристалла, боковым сколом, гранями, краевыми зонами расширенного межпакетного пространства трехслойных глинистых минералов, а также внутренним пространством гумусовых кислот. Слабо адсорбированы ионы калия на плоских поверхностях микрокристаллов и коллоидов, несколько крепче они удерживаются на ребрах и углах. Калий, локализованный на планарных и боковых сорбционных позициях, относится к категории интенсивно-обменного калия, поскольку такие ионы могут легко переходить в почвенный раствор. Прочно ионы калия удерживаются в периферии межпакетного пространства трехслойных глинистых минералов (клинообразные позиции) и наиболее прочно – в гексагональных ячейках внутри межпакетного пространства решетки, открывающегося при гидратации и увеличении межпакетного расстояния. Прочность связи обменного калия на всех типах обменных позиций, особенно в клинообразных межпакетных промежутках, при прочих равных условиях, возрастает с увеличением отрицательного заряда минерала. На обменных позициях органического вещества калий удерживается слабее, чем на глинистых минералах.

Доля обменного калия в калийном фонде почв в среднем составляет: для дерново-подзолистых – 0,5 %; серых лесных – 1,0; черноземов – 1,5–2,0; сероземов и каштановых – 2,0–3,0 %.

При оценке калийного статуса почвы считается «идеальным», если доля калия от емкости катионного обмена находится в пределах 2–5 %.

Между водорастворимым и обменным калием существует подвижное равновесие. Количество обменного калия уменьшается по мере его потребления растениями из почвенного раствора и постоянно пополняется за счет необменных форм элемента. Следует отметить, что в почве содержание обменного калия никогда в точности не соответствует наличию усвояемого растениями. Всегда остается некоторый минимум обменного калия даже при длительном возделывании сельскохозяйственных культур.

Калий труднообменный находится в структуре слюдоподобных минералов и органо-минеральных смектитовых комплексов. Эта форма калия

участвует в формировании в почве равновесной системы и частично доступна для растений. Определение обменного калия позволяет установить резервы его обменных форм.

Калий обменный минерального скелета определяет валовые запасы калия почвы, представлен почвенными калийсодержащими первичными и вторичными минералами. Для растений он в основном недоступен.

Калий органической части почвы составляет весьма небольшое количество. Он находится в составе живой фазы почвы, органических остатков и в гумифицированном веществе. «Ввиду того, – писал А.А. Шмук, – что органическое вещество почв на самом деле содержит лишь самое незначительное количество зольных элементов (в составе золы, хорошо очищенной гуминовой кислоты, по его данным содержится 1,22 % калия. – Авт.), роль его как источника всестороннего питания растений зольными элементами не может быть значительной ... после их минерализации».

4.9.4 Кремний

Потребность растений в кремнии может возникнуть не только из-за недостатка в почве, но и в результате неблагоприятно складывающихся почвенных условий. В первую очередь это относится к кислотности, снижающей подвижность кремния, наличию токсичных для растений соединений, особенно в анаэробных условиях. Под влиянием кремния в почве повышается подвижность фосфора, смягчается токсическое действие марганца и продуктов анаэробного разложения, более рационально используются азот, фосфор, калий, вода, повышается устойчивость растений к полеганию, болезням и вредителям, снижается стерильность, осыпаемость, трещиноватость зерновок, увеличивается их масса.

**Б.М. Першина, А.Н. Першина,
Л.М. Егорина, 1995**

Кремний – наиболее распространенный после кислорода элемент в земной коре. Его кларк в земной коре равен 26,0 %, литосфере – 27,6 %; в водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-5}$, в почве – 33,0; в растениях – $1,5 \cdot 10^{-1}$ %; биофильность – $7 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $6,8 \cdot 10^{-5}$.

В то же время кремний, как правило, не встречается в природе в свободном виде, а входит в состав многочисленных минералов. К наиболее распространенным кремнийсодержащим минералам относятся кварц, горный хрусталь, кремль, яшма, агат, халцедон, трепел, слюда, асбест и полевые шпаты. Всего известно более 800 кремнийсодержащих минералов.

Значение и роль соединений кремния в почвах определяется следующими основными положениями:

1) соединения кремния в большинстве почв и горизонтов создают их материальную основу, основной костяк почвенной массы, выполняя тем самым важнейшую конституционную роль;

2) количественное распределение кремния по почвенному профилю служит одним из важнейших показателей типа протекающих процессов, а по отношению $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ или $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ различают типы кор выветривания;

3) с соединениями кремния непосредственно связаны многие важнейшие свойства почвы. От содержания и состава алюмосиликатов – глинистых

минералов, зависят связность и липкость почв, их набухаемость, а также емкость катионного обмена. В глинистых и тяжелосуглинистых почвах даже инертный кварц может играть положительную роль, улучшая их водно-воздушный режим (Орлов Д.С., 1985).

Кремний в форме анионов орто- и метакремниевых кислот (SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_2)^{2-}$, силикатов натрия и калия, частично в форме золя, постоянно поступает в почвенные растворы и грунтовые воды в результате гидролиза раздробленных алюмосиликатов и растворения кварца, халцедона, опала, а также минерализации растительных остатков. Кремний легко переходит из минералов в почвенный раствор, если он находится в нем в неравновесной концентрации. Как показали исследования Д.С. Орлова (1985), такой переход зависит, прежде всего, от степени окристаллизованности кремнезема, величины рН и водного режима почвы. По его данным, растворимость кварца в воде составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, нарастая при увеличении рН. Растворимость аморфного кремнезема примерно в 10 раз выше, но она очень сильно зависит от степени гидратации и в гидратированной форме кремнекислота образует довольно устойчивые водные коллоидные растворы. При значениях рН ниже 5 и выше 10 растворимость кремнезема наибольшая. Минимум растворимости приходится на промежуточный интервал рН. Следующий фактор, от которого зависит концентрация кремния в почвенном растворе, – адсорбция кремнекислоты твердой фазой почвы. Адсорбция мономерных форм кремниевой кислоты, как и растворимость, зависит от рН среды. При увеличении рН от 3,0 до 6,5 этот процесс ускоряется, а в интервале рН 6,5–10,0 – идет очень быстро. Количество адсорбированной SiO_2 при изменении рН от 6,5 до 10,0 увеличивается в 2–3 раза.

В содовых солончаках и в солонцовых почвах идет мобилизация соединений подвижного кремнезема щелочными растворами, их перемещение в профиле с явлениями сильно выраженной слитости и цементации почвенных горизонтов.

Кремнезем, поступивший в почвенный раствор при выветривании, осаждается также биологическим путем. Диатомовые водоросли, радиолярии, растения, особенно злаки (бамбук), усваивают подвижный кремнезем, полимеризуют его в опал и переводят в осадок.

Процессы высвобождения кремниевой кислоты из почвенных силикатов называют *десиликацией*. Свободная кремнекислота может соосаждаться с гидроксидами алюминия, образуя аллофаны⁵⁶. В условиях промывного водного режима происходит ее выщелачивание из почвы. Наиболее интенсивно процесс десиликации протекает в рисовых оросительных системах и почвах влажных тропиков при образовании латеритов⁵⁷ и ферралитов⁵⁸. При латеритизации и ферралитизации в профиле почв накапливаются устойчивые продукты выветривания, такие как гиббсит (Орлов Д.С., 1985).

Миграция кремния с почвенным раствором может происходить в мономерной, димерной, полимерной и кремнийорганической формах. Преобладают, однако, моно- и димерные формы.

На содержание растворимого кремния в почвенном растворе определенное влияние оказывают присутствующие в нем ионы фосфора, алюминия, кальция

56 Аллофан – водный силикат алюминия с соотношением Al:Si=1:1.

57 Латерит – почва, являющаяся элювиальным продуктом физико-химического выветривания алюмосиликатов в условиях жаркого и влажного климата.

58 Ферралиты – тип почвы, характеризующийся низким содержанием кремнезема, высоким – алюминия и железа, низкой катионной обменной и высокой анионной поглотительной способностью, очень кислой реакцией.

и железа. В кислых почвах силикатный и фосфатный ионы образуют нерастворимые осадки, которые могут связывать и ряд катионов, тогда как оксиды алюминия и железа обладают заметной сорбционной емкостью в отношении растворенного кремния в форме H_4SiO_4 . Сульфаты, бикарбонаты и карбонаты магния и кальция резко снижают растворимость кремнезема и вызывают его осаждение в виде силикатов щелочных земель или оксида. Органическое вещество, присутствующее в затопляемых и переувлажненных почвах, также повышает подвижность кремния. Это происходит за счет восстановления водных оксидов железа, которые высвобождают адсорбированные на них мономеры кремниевой кислоты.

Валовое содержание кремнезема колеблется от 40–70 % в глинистых почвах до 90–98 % в песчаных.

Ежегодно в мире 210–224 млн. т кремния безвозвратно отчуждается из почв с урожаем. Поэтому в почвах сельскохозяйственного назначения быстро снижается концентрация монокремниевой кислоты, особенно в пахотном горизонте. Нарастающий дефицит кремния вызывает ряд негативных последствий, т. к. кремний является не только питательным, но и конструктивным почвенным элементом. Дефицит монокремниевой кислоты и уменьшение содержания аморфного кремнезема приводят к разрушению органо-минерального комплекса почвы, ускорению деградации органического вещества, ухудшению минералогического состава.

Оптимизация кремниевого питания обеспечивает повышение устойчивости растений к неблагоприятным факторам окружающей среды и их продуктивности. Однако отсутствие надежного и высокоинформативного метода определения доступных для растений форм соединений кремния в почве тормозит широкое применение кремниевых удобрений в земледелии.

Существующие методы определения содержания кремния в почве основаны на применении различных реагентов, включая воду. Несмотря на многообразие способов экстрагирования, при анализе сухих почвенных образцов ни одна из вытяжек не позволяет достоверно оценить количество доступного растениям кремния. Это обусловлено наличием в почвенном растворе доступной для растений монокремниевой и недоступной – поликремниевой кислот. При высушивании почвенного образца обе формы трансформируются в аморфный кремнезем, который и растворяется в экстрактах. Для решения этой проблемы В.В. Матыченковым предложена оригинальная методика с использованием водной вытяжки из сырой почвы и кислотной из сухой. Использование водной вытяжки позволяет экстрагировать монокремниевые кислоты, которые непосредственно потребляются растениями (кремний актуальный). В кислотной вытяжке (0,1 н HCl) из почвы определяется кремний потенциальный, который соответствует содержанию аморфного кремнезема биогенного и абиогенного генезиса, являющегося основным источником монокремниевых кислот. Кремний активный, включающий актуальный и потенциальный, служит комплексным показателем кремниевого состояния почв. Его содержание описывается уравнением $Si_{\text{актив.}} = 10 \times Si_{\text{актуальн.}} + Si_{\text{потенц.}}$, где 10 – поправочный коэффициент, учитывающий, что в водный раствор переходит лишь 1/10 часть аморфного кремнезема.

В.В. Матыченков по обеспеченности растений кремнием объединяет почвы в 4 группы (табл. 52).

1) *Нет дефицита кремния* – этот уровень содержания доступных для растений форм соединений кремния характерен для почв с высоким уровнем плодородия (пойменные, вулканические, некультивируемые черноземы). Кремниевые удобрения или почвенные мелиоранты для этих почв могут быть использованы для оптимизации фосфорного и азотного питания растений.

Таблица 52 – Градация почв по дефициту доступного для растений кремния

Уровень дефицита Si в почве	Содержание, мг/кг почвы		
	актуальный Si (водная вытяжка)	потенциальный Si (0,1 н HCl вытяжка)	активный Si, ($Si_{\text{актив.}} = 10 \times Si_{\text{актуал.}} + Si_{\text{потенц.}}$)
Нет дефицита	>40	>600	>1000
Низкий уровень	20-40	300-600	500-1000
Дефицит	10-20	100-300	200-500
Высокий уровень	0-10	0-100	0-200

2) *Низкий уровень дефицита кремния* характерен для некультивируемых почв с высоким и средним уровнем плодородия (серая лесная, бурая лесная, серая почва). К почвам, имеющим низкий уровень дефицита кремния для растений, относятся также черноземы, использующиеся в сельском хозяйстве. Кремниевые удобрения и мелиоранты на этих почвах позволят увеличить обеспеченность растений кремнием и эффективность применяемых минеральных и органических удобрений.

3) *Дефицит кремния* характерен для деградированных сельскохозяйственных угодий, почв с низким уровнем плодородия (дерново-подзолистые почвы). Кремниевые удобрения обеспечат снижение скорости или прекращение деградации и эродированности сельскохозяйственных почв, необходимый уровень кремниевого питания растений.

4) *Высокий уровень дефицита кремния* характерен для сильно деградированных и песчаных почв. Недостаток активных форм соединений кремния существенно снижает урожайность сельскохозяйственных культур и эффективность вносимых агрохимикатов.

4.9.5 Кальций

Кальций ... является своего рода «стражем» почвы, охраняя ее структуру, и даже ее собственное тело от изменений, задерживая, коагулируя коллоидную часть, не давая ей вымываться, передвигаться в более глубокие горизонты.

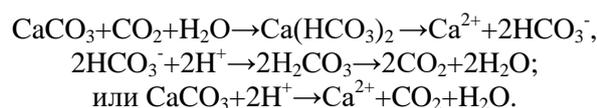
А.Н. Соколовский, 1956

Кларк кальция в земной коре равен 3,25 %, литосфере – 3,6, водах Мирового океана – $4 \cdot 10^{-2}$, почве – 1,37, растениях – $3 \cdot 10^{-1}$ %; биофильность – $1,7 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $1,5 \cdot 10^1$, технофильность – $2 \cdot 10^8$.

Кальций по распространенности в земной коре занимает пятое место после кислорода, кремния, алюминия и железа. Содержание его в почвах колеблется от 0,5 до 5,0 %. Основная часть этого элемента находится в почве в форме труднорастворимых минеральных соединений (главные «кальциедержатели») – карбонатов, сульфатов, фосфатов, силикатных и алюмосиликатных минералов. Значительная часть кальция содержится в обменно-поглощенной форме и в очень небольшом количестве – в органическом веществе почвы, а также в почвенном растворе в виде водорастворимых солей – нитратов, хлоридов и бикарбонатов, которые образуются при вытеснении в раствор поглощенного кальция, а также в результате растворения карбонатов и разрушения силикатных и алюмосиликатных минералов. Обменно-поглощенный кальций – основной источник питания растений этим элементом.

Наиболее распространенными кальцийсодержащими минералами являются карбонат кальция (CaCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). В небольшом количестве встречаются гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), различные фосфаты кальция и апатиты. Из силикатных минералов особенно богаты кальцием плагиоклаз, пироксены и амфиболы. В числе других минералов, содержащих этот элемент, в почвах встречаются полевой шпат, роговая обманка и эпидот. Они входят в состав изверженных и метаморфических пород, медленно выветриваются и играют гораздо меньшую роль в питании растений кальцием, чем карбонаты или сульфаты.

Растворимость кальцийсодержащих минералов в почве зависит от величины рН и содержания диоксида углерода. При подкислении она резко возрастает. Причем, карбонат кальция встречается в почве только при значениях рН выше 7,0 и определяет содержание этого элемента в почвенном растворе. Растворение карбонатов кальция и доломита ускоряется углекислым газом, выделяемым при разложении микроорганизмами органических веществ и дыхании корней растений. Процесс выветривания карбонатов имеет большое значение для разрушения известняковых и доломитовых пород, обезызвествления карбонатных осадочных отложений, таких как лесс⁵⁹ и ледниковый валунный мергель, и карбонатных почв. Вначале образуется хорошо растворимый гидрокарбонат кальция, диссоциирующий на ионы Ca^{2+} и HCO_3^- . Ионы водорода нейтрализуются с образованием CO_2 и H_2O . В результате обменной реакции появляются свободные ионы Ca^{2+} , часть которых образует соли с различными ионами почвенного раствора, а основная их доля обменно адсорбируется глинистыми минералами и гуминовыми кислотами:



Кальций доминирует среди обменных катионов почвенного поглощающего комплекса. На его долю приходится 40-75 % катионообменной емкости большинства почв. Исключение составляют содержащие натрий щелочные почвы, кислые почвы с высоким содержанием алюминия и водорода, а также сформированные на серпентинитах богатые магнием почвы. В пахотном горизонте черноземов Ca^{2+} составляет 70-95 % емкости катионного обмена, Mg^{2+} – 3-11 %, K^+ – 0,3-5 %, Na^+ – 0,2-5 %, $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ – 0-0,15 %, а в кислых подзолистых почвах, – напротив, Ca^{2+} – 5-25 %, Mg^{2+} – 0,2-3 %, K^+ – 0,2-3 %, Na^+ – следы, $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ – 70-90 %. Высокая концентрация кальция на участке катионного обмена определяется сравнительно небольшим размером гидротированного иона Ca^{2+} относительно к его двойному положительному заряду. Концентрация заряда создает предпочтительную адсорбцию катионов Ca^{2+} по сравнению с другими ионами, которые присутствуют в почвенном растворе. Предпочтительная адсорбция присуща в большой степени глинистым минералам с высокой емкостью катионного обмена, например монтмориллониту, и менее выражена в таких глинах, как каолинит, которые имеют низкие емкости катионного обмена. В гумусе адсорбция кальция наиболее высока, поскольку он характеризуется повышенной емкостью катионного обмена и, кроме того, некоторые ионы Ca^{2+} могут быть хелатированы органическими соединениями, присутствующими в гумусе.

59 Лесс – рыхлая, пылеватая суглинистая карбонатная порода палевого или серо-желтого цвета.

Обменный кальций находится в равновесии с кальцием почвенного раствора, и это равновесие регулируется относительной силой его закрепления в ППК, которая, в свою очередь, зависит от природы катионообменных участков, дополнительных катионов и концентрации анионов в почвенном растворе. Содержание ионов кальция в почвенном растворе во много раз превосходит концентрацию других катионов. Оно составляет 100-300 мг/кг, что почти в 2 раза выше концентрации Mg^{2+} , в 10 раз – K^+ . Высокое насыщение многих почв кальцием обуславливает практически всегда полное обеспечение растений этим элементом. Недостаток кальция возникает очень редко.

Термодинамическим показателем, характеризующим способность катионов кальция переходить из твердой фазы почвы в почвенный раствор, служит уровень активности ионов (aCa^{2+}). Существует положительная корреляция между активностью ионов кальция в почвенном растворе и содержанием его водорастворимой формы. Вместе с тем такая связь с обменной формой наблюдается не всегда.

Важнейшим критерием оценки плодородия почв служит величина кальциевого потенциала – отношение концентрации иона водорода к корню квадратному из концентрации иона кальция. Этот показатель (кальциевый потенциал) характеризует энергетический уровень перехода ионов кальция из твердой фазы почвы в почвенный раствор. Чем он выше, тем легче ион кальция переходит в почвенный раствор и тем он доступнее растениям.

Кальций в значительной мере определяет экологические свойства почвы: создает условия для трансформации органического вещества, образования глинных минералов, влияет на природу глиногумусовых комплексов, структуру почвы, реакцию почвенного раствора и связанную с ними интенсивность биологических процессов и подвижность элементов питания. «Являясь весьма сильным коагулятором и вызывая свертывание коллоидов, – писал А.А. Шмук, – кальций образует тем самым тот цемент, который склеивает отдельные почвенные агрегаты, сообщая им достаточную прочность и обуславливая желательную для земледелия прочную комковатую структуру... Потеря из почвы кальция, вытеснение его из почвенного поглощающего комплекса другими катионами, в особенности натрием, сейчас же сказывается на изменении физических свойств и структурности почвы в нежелательную сторону. Практический случай таких явлений мы видим иногда при длительном удобрении почв чилийской селитрой... – почва, мало-помалу утрачивает свои хорошие агрономические свойства, теряет структуру и перед земледельцем стоит необходимость искусственного пополнения запасов кальция в почве».

В почвах избыточное количество кальция не может сохраняться в обменной, но потенциально доступной форме, таким же образом, каким большинство почв «фиксирует» калий в межпакетном пространстве кристаллической решетки, и тем самым предупреждает его вымывание. Однако некоторое количество кальция может быть удержано в почвенных минералах.

Потери кальция из почв, обусловленные вымыванием, зависят от количества атмосферных осадков, валовых запасов элемента, гранулометрического состава почвы, и варьируют от 50 до 350 кг/га в год. Чем больше кальция содержится в почве, тем легче он теряется вследствие вымывания. На величину его потерь оказывают влияние и вносимые на поля удобрения. Аммонийные формы азотных удобрений способствуют вытеснению обменного кальция из почвенного поглощающего комплекса, и он теряется с просачивающейся водой. На практике внесение 1 ц сульфата аммония влечет за собой потерю кальция, эквивалентную примерно 1 ц карбоната кальция. Калийные

удобрения также способствуют, хотя и в меньшей степени, декальцинации почвы. Применение фосфорных удобрений вызывает меньшие потери, поскольку фосфаты химически связываются почвой.

Большинство культур не предъявляют больших требований к запасам кальция в почве, и количество потребленного кальция обычно намного меньше выноса калия, но несколько больше, чем магния.

4.9.6 Магний

Миллионные доли процента магния в планктоне, входящие в состав хлорофилльного комплекса, в конце концов регулируют главную часть кислородной функции живого вещества – создание свободного кислорода планеты, состав ее атмосферы.

В.И. Вернадский, 1934

Магний широко распространен в природе. Кларк его в земной коре равен 2,35 %, литосфере – 2,10, водах Мирового океана – $1,4 \cdot 10^{-1}$, почве – 0,6, растениях – $7 \cdot 10^{-2}$ %; биофильность – $2 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $6 \cdot 10^1$, технофильность – $1 \cdot 10^6$.

Среднее валовое содержание магния в подзолистых почвах составляет 0,5 %; серых лесостепных – 0,7 %; черноземах – 0,9; сероземах – 1,5 %. В пределах каждого типа почвы колебания содержания магния бывают значительными и связаны они с минералогическим составом материнской породы. Почвы, сформированные на породах, где преобладающим минералом является каолинит, бедны магнием, а если наибольшее распространение имеет монтмориллонит – богаты им.

Миграция магния в нижние горизонты почвенного профиля – важная в агрономическом отношении специфическая его особенность. Этот процесс в зоне с промывным водным режимом почв, как правило, значительно преобладает над биологической его аккумуляцией. По выносу из верхних горизонтов почвы магний обычно стоит на первом месте среди химических элементов, уступая лишь в некоторых случаях железу. Почвы зон с непромывным водным режимом характеризуются большим абсолютным и относительным количеством магния и меньшей его подвижностью по почвенному профилю.

Магний в почве представлен четырьмя формами: водорастворимый; обменный; необменный и органической части почвы. Доля этих форм составляет соответственно 0,5-1,0; 5,0-10,0; 90,0-95,0 и 0,5-2,0 % от валового его запаса в почве.

Содержание водорастворимого магния в почве подвержено значительным изменениям в зависимости от режима увлажнения. Его количество в почвенном растворе в зонах достаточного увлажнения незначительно – 12-18 мг/л. В условиях сухого климата на засоленных почвах и при подъеме грунтовых вод к поверхности концентрация этого элемента в почвенном растворе достигает 48-192 мг/л, а магниевые соли могут отлагаться на почвенных частицах в твердом состоянии в виде серых налетов.

Магний почвенного раствора находится в равновесии с обменно-поглощенным. Обычно 15-25 % обменных оснований в почвенном поглощающем комплексе представлено ионами магния. Избыток этого элемента для растений создается в том случае, если на обменную форму приходится более 40-60 % емкости катионного обмена; недостаток – при его доле в составе почвенного поглощающего комплекса менее 5-10 %. Обменного магния, как правило, меньше, чем обменного кальция, однако в почвах, сформированных на серпентинитах, он может

быть преобладающим обменным катионом. В доломите одинаковое содержание кальция и магния; в других известковых породах магний уступает. Сильно выщелоченные, а также почвы легкого гранулометрического состава, характеризуются недостаточным уровнем содержания обменного магния, поэтому сельскохозяйственные культуры нуждаются во внесении магниевых удобрений.

Магний необменный представлен в почве различными минералами. Он входит в состав кристаллической решетки первичных минералов, главным образом, силикатов и алюмосиликатов, а из вторичных – хлоритов, монтмориллонита, гидрослюды и смектитов. Магний, входящий в состав силикатов и алюмосиликатов, прочно связан и практически не используется растениями. В процессе выветривания этих минералов он переходит в доступные для растений формы. В то же время такие магниесодержащие минералы, как магнезит, доломит, брусит и сульфат магния, достаточно хорошо растворимы, легко подвергаются физическому и химическому выветриванию, поэтому их содержание в почве значительно ниже, чем в литосфере. Сульфат магния, обладая высокой растворимостью (33,7 г в 100 мл воды при 20°C), почти не встречается в почве. В почвах, подверженных водной и ветровой эрозии, высвобождение магния из минералов за вегетационный период обычно не покрывает потребность растений в этом элементе.

Магний содержится в живой фазе почвы и в неразложившихся растительных остатках. Вследствие разложения органических соединений он переходит в почвенный раствор и поглощенное состояние. В целом содержание магния, связанного с живым и мертвым органическим веществом, составляет весьма небольшую часть – 1–2 % от его валового количества. Содержание в почве доступного растениям магния отражает соотношение между потерями вследствие вымывания и выноса урожаями культур и поступлением в результате освобождения из необменных форм и внесения магниевых удобрений.

Ежегодные суммарные потери магния из почвы составляют 30–80 кг/га, в т. ч. в результате вымывания – 15–30 кг/га. Для восполнения потерь этого элемента из почвы и с целью поддержания его содержания на уровне, обеспечивающем потребности сельскохозяйственных культур, необходимо ежегодно вносить от Mg_{30-40} (под зерновые) до Mg_{60-70} (под кукурузу, картофель, рис, корнеплоды). На слабо обеспеченных магнием почвах эту норму следует увеличивать на 15–20 %.

«В отношении кальция и магния установлено предвзятое утверждение, – писал А.А. Шмук, – что растения почти никогда не обнаруживают в нормальных условиях своего роста признаков голодания по отношению к этим, безусловно, необходимым элементам питания растений... Поэтому, несмотря на то, что растения большей частью действительно хорошо обеспечены кальцием, магнием и калием в почвах, изучение форм этих соединений, динамики процессов, при которых они изменяются, а также учет агрохимического значения косвенных влияний, которые вызывает их динамика, заслуживает особого внимания».

Недостаток магния в питании растений может быть вызван не только низким содержанием его в почве, но и быть результатом антагонизма с ионами калия и кальция. Все это способствует активизации исследований в области изучения режима магния в почве в условиях агрогенеза.

По степени обеспеченности усвояемым растениями магнием почвы Российской Федерации разделяются на четыре группы: низкообеспеченные, содержащие менее 10 мг/кг; слабообеспеченные – 11–25; среднеобеспеченные – 25–50; хорошообеспеченные – более 50 мг/кг. Для решения проблемы магниевое питание растений необходимо учитывать все факторы, имеющие от-

ношение к количеству, состоянию и подвижности элемента в почве. А. Kiss (1936) разработал модель этих составляющих (рис. 87). Изменение доли участия каждого из представленных в этой модели факторов сказывается на степени обеспеченности растений магнием.

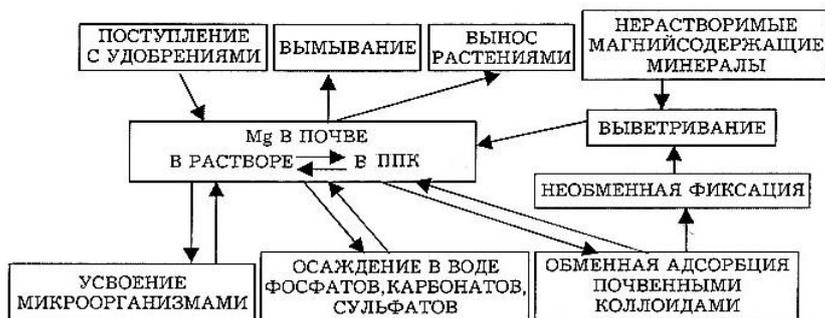


Рисунок 87 – Схема трансформации магния в почве

Магний в почве удерживается почвенным поглощающим комплексом так же, как другие катионы, – соответственно своей валентности и гидратации, – и может эквивалентно обмениваться с другими основаниями. Он является не только необходимым элементом питания растений, но и влияет на физические свойства и биологическую активность почвы. Под воздействием магния существенно активизируется жизнедеятельность гнилостных бактерий, увеличивается заселенность почвы грибами и актиномицетами, повышается численность нитрификаторов и целлюлозоразлагающих микроорганизмов. Последнее свидетельствует о повышении интенсивности распада органических остатков, а, следовательно, и улучшении питания растений.

В то же время избыточное содержание магния в почвенном поглощающем комплексе ведет к ухудшению водно-физических свойств и структуры почвы, снижению биопродуктивности, а в некоторых случаях – к образованию магниевых солонцов. Кроме того, ионы магния обладают слабой способностью специфически адсорбироваться почвами с вытеснением ионов водорода, связанных с поверхностными функциональными группами слабокислой природы.

4.9.7 Сера

В почве сера находится главным образом в виде сульфатов; там она окисляется микроорганизмами и образует соли серной кислоты. Заметное накопление серы в почве наблюдается лишь в условиях пустынного климата. Здесь серой богаты грунтовые воды и растения. Повышенные содержания серы характерны для ландшафтов, образовавшихся в вулканических областях, а также на участках сульфидных и угольных месторождений, богатых пиритом и марказитом. Ландшафты влажных зон и областей, в которых преобладают процессы выноса элементов, как правило, бедны серой.

И.К. Вадковская, К.И. Лукашев, 1981

Сера относится к весьма распространенным в природе химическим элементам. Кларк ее в земной коре равен 0,10 %, литосфере – $9 \cdot 10^{-2}$, водах Мирового океана – $8,8 \cdot 10^{-2}$, почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, растениях – $5 \cdot 10^{-2}$ %; биофильность – 1,

то есть близка к анионогенным элементам – кислороду (1,5), хлору (1,1), бору (0,83), фосфору (0,75), бромю (0,71); талассофильность – $1,8 \cdot 10^1$, технофильность – $4 \cdot 10^8$. Сера второй после азота протеиногенный элемент, потребляемый растениями из почвы. При ее дефиците нарушается азотный обмен в растении, снижаются интенсивность продукционного процесса и урожай.

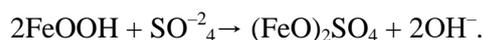
Валовое содержание серы в почвах изменяется в широких пределах – от 0,01 до 2,05 %. Меньше всего содержат ее дерново-подзолистые почвы (0,01-0,1 %) и сероземы (0,05-0,07 %), значительно больше – солонцы (0,1-2,1 %). Черноземы (0,2-0,5 %) и каштановые почвы (0,1-0,3 %) занимают в этом ряду промежуточное положение.

Содержание серы в почвах зависит от характера почвообразования, определяемого минералогическим составом почвообразующих пород, и рельефа, обуславливающего направление геохимического стока, определяющих современное перемещение химических элементов в зоне гипергенеза.

Сера в почвах находится в минеральной и органической формах. Соотношение их зависит от типа почвы и глубины залегания генетического горизонта. Встречается в почвах и элементарная сера; она может быть продуктом трансформации серосодержащих соединений или унаследована от материнской породы. В верхних горизонтах почв на долю органических соединений приходится до 70–80 % всех запасов серы. Доля ее минеральных соединений нарастает по мере уменьшения запасов гумуса, повышения минерализации почвенно-грунтовых вод и накопления в почвах гипса. Неорганическая сера в почве представлена сульфатами почвенного раствора, адсорбированными сульфатами, сульфидами и серой минералов. Сульфаты почвенного раствора доступны для растений.

Основные количества серы поступают в почву с пылью и кислыми дождями, причем, с пылевой фракцией поступает в десятки раз больше, чем с дождями. Часть серы, поступившей в почву из атмосферы, закрепляется в подстилке, часть – мигрирует вниз по профилю. В среднем количество поглощенной подстилкой серы может составлять до одной трети от поступившего с атмосферными осадками.

Поступающий с осадками сульфат-ион SO_4^{-2} поглощается живыми организмами, а при избытке анионов – взаимодействует с твердой фазой почвы. Избыток сульфат-ионов может поглощаться путем хемосорбции на оксидах железа и алюминия, при этом выделяется OH^- , нейтрализующий H^+ :



Органическую серу можно разделить на восстановленную, серу эфиров серной кислоты, а также связанную с углеродом, и неидентифицированные органические соединения. К числу серосодержащих соединений органического вещества почвы относятся аминокислоты (цистин, цистеин и метионин), а также витамины (тиамин и биотин), содержащие серу в кольце молекулы.

Трансформация соединений серы в почве обусловлена процессами минерализации, иммобилизации, окисления и восстановления.

Органические и минеральные формы под влиянием деятельности микроорганизмов подвергаются в почве различным превращениям (рис. 88; Шипунов Ф.Я., 1980).

Направление трансформаций соединений серы регулируется в основном факторами внешней среды. Органические соединения могут быть разрушены и минерализованы. В определенных условиях восстановленные неорганические соединения серы подвергаются окислению микроорганизмами, а окисленные соединения, напротив, могут быть восстановлены до сероводорода (H_2S).

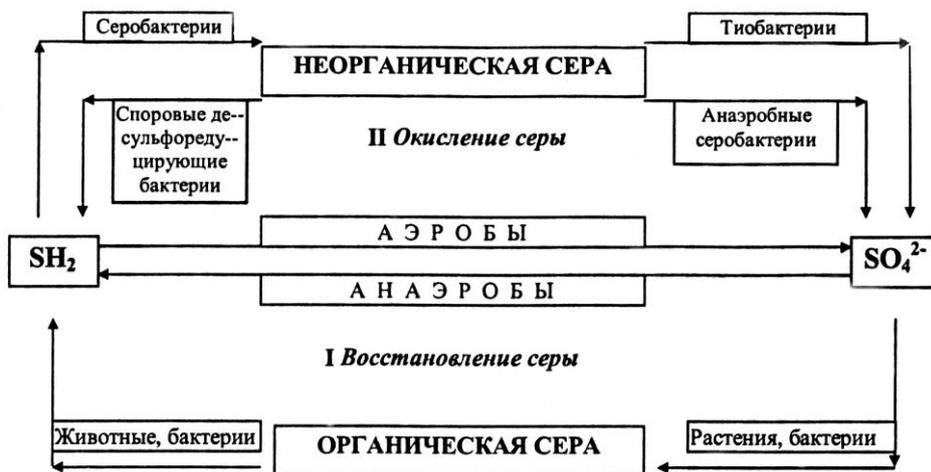
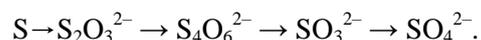


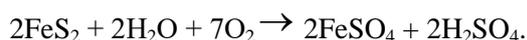
Рисунок 88 – Биогеохимический цикл серы:
 I – минерализация органической серы живыми организмами до H_2S ;
 II – десульфификация

Бактерии, вызывающие восстановление сульфатов, разделяют на два рода: неспорообразующие *Desulfovibrio* и спорообразующие *Desulfotomaculum*. Сульфатредуцирующие бактерии – весьма специализированная группа микроорганизмов, которая использует сульфат в качестве акцептора окисления органических соединений или водорода.

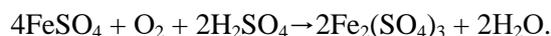
Потери серы из почвы происходят в результате микробиологического восстановления сульфатов до летучих газообразных соединений типа сероводорода и дисульфида углерода. Сульфиды и элементная сера постепенно окисляются кислородом воздуха; в аэробных условиях в окислении принимают участие различные группы тионовых и серобактерий. Элементная сера появляется в почвах как промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химическими загрязняющими веществами. Окисление серы в почвах протекает ступенчато, причем конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



Окисление пирита кислородом воздуха также приводит к накоплению серной кислоты:

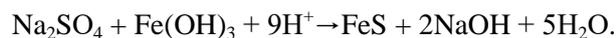


С помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* сульфат железа (II) окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



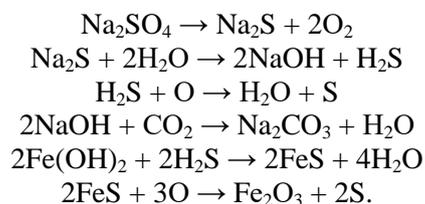
Активными окислителями являются следующие группы микроорганизмов: 1) тионовые бактерии, представленные четырьмя родами: *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiodendron* и *Sulfolobus*; 2) одноклеточные и многоклеточные (нитчатые) формы, образующие трихомы и относящиеся к родам *Achromatium*, *Thiobacterium*, *Thiospira*, *Beggiatoa*, *Thiothrix* и *Thioploca*; 3) фотосинтезирующие пурпурные и зеленые серобактерии, а также некоторые цианобактерии; 4) хемоорганогетеротрофные организмы из родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, актиномицеты и грибы (*Penicillium*, *Aspergillus*).

В плохо аэрируемых, затопляемых почвах, с дефицитом кислорода, а также в водах в зоне анаэробнобиоза происходит микробиологическое восстановление сульфатов при одновременном подщелачивании среды:



Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к накоплению в почвах сульфидов железа и соды.

В илах, обогащенных органическим веществом, протекают следующие реакции:



Основным источником серы, поступающей в почвенный раствор, является органическое вещество, в процессе минерализации которого высвобождается данный элемент. При его минерализации сера высвобождается несколько быстрее, чем азот. Отношение углерод:сера в органическом веществе почвы колеблется в пределах 80–100, а азот:сера в почве варьирует от 10–67.

Сульфидная сера неорганических соединений и сера органического вещества доступны растениям только после превращения в сульфаты.

В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается или в виде гипса, или легкорастворимых солей. При умеренном содержании гипс положительно влияет на свойства почв и даже используется для мелиорации солонцов, а при высоких уровнях накопления образует плотные гипсовые горизонты, что резко ухудшает физические свойства почв. Сульфаты магния и натрия – важнейшие компоненты засоленных почв, отрицательно влияющие на их плодородие.

В анаэробных условиях образование сероводорода ведет к снижению продуктивности почв. Восстановительные зоны можно рассматривать как геохимические барьеры для железа и многих других металлов, образующих труднорастворимые сульфиды. Сульфатредукция способствует увеличению щелочности и развитию солонцеобразования.

В почвах, подверженных техногенному загрязнению, происходит значительное возрастание не только валового содержания серы, но также и водорастворимых сульфатов. При загрязнении почв серой резко увеличивается число сероокисляющих микроорганизмов *Thiobacillus novellus* и сероокисляющих грибов, что служит хорошим индикатором загрязнения биосферы соединениями серы.

При агроэкологической оценке содержания серы в почвах, наряду с валовым ее количеством, учитывают подвижную (0,2 н КС1 вытяжка), минеральную (0,2 н НС1 вытяжка) и резервную (органическая + не извлеченная 0,2 н НС1) формы.

Подвижная форма серы является наиболее доступной для растений. Почвы по ее содержанию делятся на три группы: 1) низкообеспеченные – содержащие менее 6 мг/кг; 2) среднеобеспеченные – 6–12; 3) высокообеспеченные – более 12 мг/кг.

Запасы минеральной серы в почвах пополняются при минерализации органического вещества. Интенсивность сульфатредукционной способности почвы

(процесс окисления сероводорода и элементарной серы до серной кислоты) зависит от биологической активности, аэрации, температуры, рН, влажности, а также от соотношения C : S в органическом веществе. При соотношении C : S < 200 в почвах осуществляется исключительно процесс минерализации серы, при C : S > 200 происходит ее иммобилизация и связывание органическим веществом.

Ежегодные потери серы из почв в условиях промывного водного режима составляют 40-60 кг/га. Они зависят от рН и гранулометрического состава почвы, рельефа, количества осадков и выращиваемой культуры.

Затраты серы на формирование 1 т урожая товарной продукции зерновых культур (пшеница, ячмень, овес, кукуруза, рис) составляют 1,5–3,2 кг, зернобобовых (горох, фасоль, соя) – 4,4–15,0, клубне- и корнеплодов (картофель, свекла, брюква, турнепс) – 0,4–1,6, овощных (капуста, лук, огурцы, томаты) – 0,3–1,3, кормовых бобовых трав – 1,6–3,8 кг. Количество серы, отчуждаемой с поля сельскохозяйственными культурами, в зависимости от содержания этого элемента и величины урожая, колеблется от 10–20 до 110–135 кг/га. Следует учитывать, что при интенсификации земледелия в биологический круговорот вовлекается значительное количество серы, что усиливает вероятность проявления дефицита этого элемента в питании растений.

4.9.8 Железо

Благодаря широкой распространенности, способности менять валентность, комплексоваться с органическим веществом, железо играет особую роль в формировании почвенного профиля. ... В то же время вопросу влияния железа на плодородие почв не уделялось столько внимания. Традиционно агрохимические исследования ограничиваются анализом участия железа в питании растений (борьба с хлорозом). ... Представляется, что роль железа в формировании агрономических свойств почв можно рассматривать гораздо шире...

Ю.Н. Водяницкий, 1989

Железо относится к числу сидерофильных элементов (типичных металлов), имеющих химическое родство к углероду (карбонаты), фосфору (фосфаты), сере (сульфаты, сульфиды) и кремнию (силикаты). При окислительном выветривании и почвообразовании образуются и накапливаются в биосфере минералы железа, преимущественно оксиды и гидроксиды, слабо-растворимые и геохимически относительно инертные. Железо – один из главных компонентов литосферы. Его кларк в земной коре равен 4,2 %, литосфере – 5,1, водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-6}$, почве – 3,8 %, растениях – $2 \cdot 10^{-2}$; биофильность – $2 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $4,3 \cdot 10^{-7}$, технофильность – $6 \cdot 10^8$.

Валовое содержание железа в почвах колеблется в широких пределах – от 0,05 до 15 %; ожелезненные почвы и почвенные горизонты или конкреции могут содержать 20 и даже 60 % железа. Минимальное содержание валового железа – 0,05-0,5 %, – свойственно торфяным и песчаным почвам. В черноземах и серых лесных почвах его содержится 3-6 %, сероземах и каштановых – 5-6, бурых лесных – 4-6, солонцах – 5-7, красноземах – 8-15 %. В кубанских черноземах оно находится в пределах 4,0-8,1 %.

По валовому содержанию железа почвы делятся на семь групп (табл. 53; Водяницкий Ю.Н., 2003).

Таблица 53 – Группировка почв по валовому содержанию железа

Степень железненности	Содержание железа, %
Очень низкая	< 0,5
Низкая	0,5-1,0
Умеренно низкая	1,1-3,0
Средняя	3,1-5,0
Умеренно высокая	5,1-10,0
Высокая	10,1-30,0
Очень высокая	> 30,0

Роль железа в почвообразовании многогранна. Выделяют следующие его функции: 1) образование комплексов с гумусовыми кислотами почв; 2) ферролиз – разрушение почвенных минералов в результате воздействия железа; 3) участие в формировании почвенных агрегатов; 4) каталитическая роль в реакциях разложения органических остатков.

Содержание железа в почвах, его распределение по почвенному профилю и в пределах одного горизонта отражает направление и особенности почвообразовательного процесса: меняются их цвет, агрегатное состояние, сорбционная способность.

Основным источником железа в почвах являются почвообразующие горные породы и их переотложенные и обогащенные или обедненные этим элементом делювиальные и аллювиальные дериваты. Дифференциация содержания железа в самих породах обусловлена составом железосодержащих минералов.

Железо входит в состав различных минералов и органического вещества почвы. К наиболее распространенным почвообразующим минералам железа относятся: 1) гематит – встречается, главным образом, в почвах аридных, семиаридных и тропических регионов; как правило, унаследован от материнских пород; 2) маггемит – образуется в сильновыветрелых почвах тропических зон и наиболее часто присутствует в скоплениях гематита, магнетита или гётита; 3) магнетит – унаследован обычно от материнских пород; в почвах тесно связан с маггемитом; 4) ферригидрит – нестабильный почвенный минерал, представляющий гетерогенную смесь 3-х компонентов: ультрадисперсного гематита, структурно упорядоченного и дефектного ферригидрита; 5) гётит – встречается во всех климатических зонах, от умеренной до тропической; 6) лепидокрокит – типичный минерал плохо дренируемых почв (например, рисовых полей) и почв умеренных гумидных районов, 7) феррооксигит – наиболее часто встречается в песчаных, дерново-подзолистых и бурых лесных почвах; 8) пирит, сульфид железа и ярозит – широко распространены в затопляемых почвах. Некоторая часть железа в почвах находится в составе алюмосиликатов – нонтронита, монтмориллонита, вермикулита, хлорита. Распространение в почвах тех или иных минералов железа связано с масштабами развития оксидогенеза.

Оксидогенез железа оценивается как широко распространенный природный или антропогенный ландшафтно-педохимический процесс наследования, образования, накопления и превращения оксидов и гидроксидов железа как в новообразованиях, так и в мелкозем. Он представляет собой элементарный почвенный процесс, распространенный в различных почвенно-климатических условиях, особенно в гумидных регионах. Оксидогенез является прогрессивным почвенно-экологическим процессом, когда он выражается в

ограниченном накоплении в поверхностных горизонтах дисперсных слабо-окристаллизованных минералов железа, химически связанных с органическим веществом и способствующих агрегированности структуры почвы. Эти минералы повышают буферность почвы к тяжелым элементам. Когда же происходит чрезмерное накопление железа, сопровождаемое ростом окристаллизованности частиц (гидроксидов железа), разрывом их химических связей с гумусом и снижением микроагрегатированности структуры почвы, этот процесс рассматривается как экологически регрессивный. К таковым относятся формирование рудяков, латеритов, конкреционных горизонтов, кирас.

Биогеохимический цикл соединений железа включает выветривание и почвообразование, сопровождающееся десиликацией пород и потерей оснований, окислением соединений железа, образованием осадков оксидов и гидроксидов. Во влажных субтропиках образуются кислые коры выветривания (красноземы, бокситы), обогащенные окисленными соединениями железа. При развитии восстановительных процессов активизируется геохимическая миграция железа в виде хелатных соединений, гидрокарбонатов, сульфатов (Гусакова Н.В., 2004).

Существенную, если не основную, роль в трансформации железа в природе, в частности, в переводе нерастворимых соединений в растворимые и обратно, играют микроорганизмы. Схема превращения соединений железа в почвах показана на рисунке 89 (Schwertmann U., Taylor R.B., 1977).

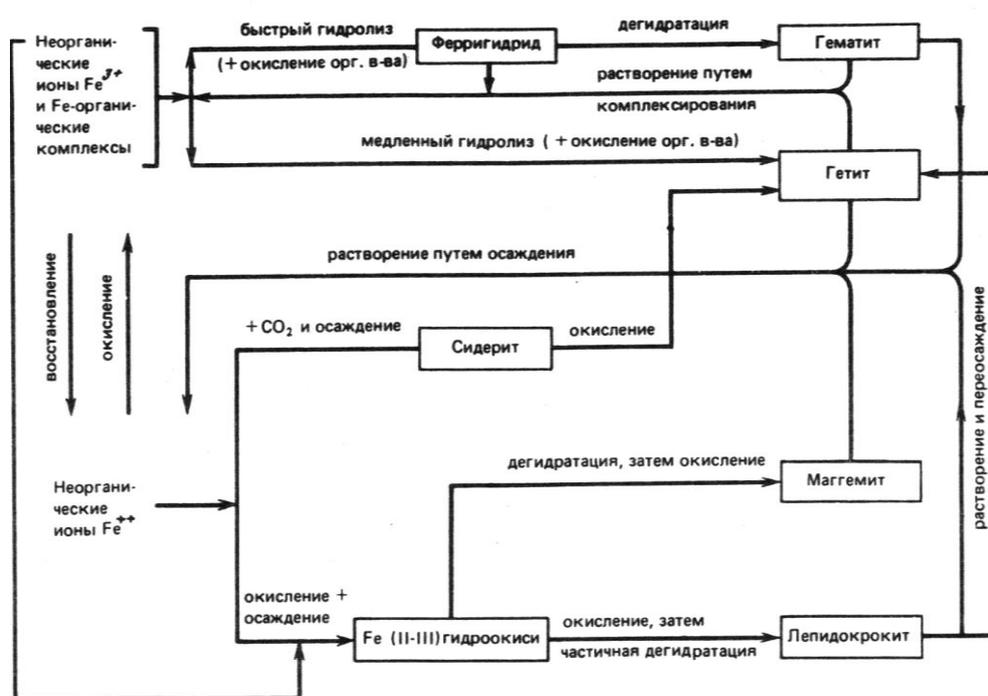


Рисунок 89 – Трансформация железа в почвах

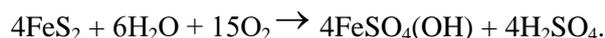
Участие микроорганизмов в превращении железа в почвах может быть прямым (окисление) и косвенным (за счет создания окислительно-восстановительного потенциала и pH среды). В процессах окисления и восстановления железа в почвах участвуют различные группы микроорганизмов. Сре-

ди железобактерий известны истинные бактерии, флексибактерии⁶⁰ нитчатые, цианобактерии⁶¹ и микоплазмы⁶². У одних функция окисления железа связана с получением энергии и процесс протекает только в условиях кислой среды; у других превращение железа – побочный процесс, имеющий, однако, важный физиологический смысл – удаление токсичной H_2O_2 ; у третьих эта функция сопряжена с разложением железогумусовых комплексов и отложением железа на клетках или же с извлечением железа из минералов и образованием хелатных форм соединений. В качестве редуцирующих агентов могут выступать не только сами микроорганизмы, но и выделяемые ими в среду продукты метаболизма.

С водными потоками геохимически активные соединения железа интенсивно мигрируют, но при смене теплового, окислительно-восстановительного, кислотного-основного режимов, минерализации органического вещества соединения железа осаждаются и аккумулируются. Выветривание, переувлажнение, кислотно-анаэробное почвообразование способствуют пополнению запасов подвижных соединений железа. Растворимое железо составляет незначительную часть его валового запаса в почвах. Растворимые неорганические формы представлены Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3^-$ и $Fe(OH)_4^{2-}$. Содержание подвижного железа в почве зависит от величины pH и окислительно-восстановительного режима.

С развитием восстановительных процессов подвижность железа в почвах возрастает. Содержание подвижного железа в кислых переувлажненных почвах может достигать токсичных для растений значений, а щелочные хорошо аэрируемые почвы, наоборот, не могут удовлетворить их потребности в этом элементе. Однако в восстановленной среде при значениях Eh порядка 100–200 мВ и ниже двухвалентное железо осаждается слоями в рудообразной форме и становится недоступным для растений. Такое явление можно наблюдать в условиях заболоченных почв и на рисовых полях. В условиях орошаемого земледелия наблюдается обеднение корнеобитаемого слоя железом из-за перемещения подвижных его форм вниз по профилю почвы. Недостаток в железе растения могут испытывать также из-за антагонизма между марганцем и железом, фосфором и железом, а также кальцием и железом. Поглощение железа растениями резко снижается при высоком содержании в почве названных элементов.

При аэрации восстановленных горизонтов почвы присутствующие сульфиды железа преобразуются в сульфаты железа с одновременным образованием серной кислоты:



В таких средах значения pH могут опускаться до 2,5–3,0. Серная кислота разрушает карбонаты с образованием гипса, сульфатов магния и натрия. Периодическая смена окислительно-восстановительных условий среды приводит к декарбонизации почв, дальнейшему развитию устойчивой кислой среды с pH 4–2,5, причем соединения железа накапливаются в поверхностных

60 Флексибактерии – бактерии способные в процессе перемещения по твердому субстрату периодически путем изгибания менять форму клеток.

61 Цианобактерии – организмы, сочетающие прокариотное строение клетки, характерное для всех бактерий, со способностью осуществлять фотосинтез, сопровождающийся выделением кислорода.

62 Микоплазма – латентная, симбиотическая форма вида *Puccinia*, которая может существовать в семенах и давать мицелий, когда семя развивается в растении; при развитии растения мицелий переходит в его ткани и распространяется по всем органам.

горизонтах. Гидроксиды и оксиды железа при образовании осадков легко захватывают и связывают никель, кобальт, медь, хром, ванадий, мышьяк.

Таким образом, с увеличением кислотности почвы подвижность железа возрастает и, наоборот, с возрастанием щелочности – снижается. Именно поэтому кислые почвы более богаты подвижными формами железа, чем нейтральные и щелочные.

Повышение окислительно-восстановительного потенциала благоприятствует окислению и тем самым фиксации железа. Интенсивная аэрация почвы усиливает этот процесс.

Большое разнообразие соединений железа в почве делает нецелесообразным определение содержания каждого из них. В этом плане более реальную генетическую и агрохимическую информацию дает определение групп соединений, т. е. совокупность сходных по свойствам содержащих железо веществ, которые могут быть извлечены из почвы действием группового растворителя.

Общепринятой схемы разделения соединений железа в почвах не существует. Наиболее удачная классификация принадлежит С.В. Зонну, который разделил валовое железо на две группы соединений: 1) силикатное, входящее в состав кристаллических решеток первичных и вторичных минералов; 2) несиликатное, или свободное, не находящееся в кристаллической решетке почвенных минералов; оно представляет собой группу оксидов, гидроксидов и закисных соединений, как в различной степени окристаллизованных, так и аморфных, включающих железоорганические, обменные и водорастворимые соединения. Понятие подвижное железо, по С.В. Зонну, приложимо преимущественно к органо-минеральным и водорастворимым формам соединений.

Содержание двух групп соединений железа (силикатного и несиликатного) – характеризует степень выветренности почвенной массы, а их соотношение отражает характер или тип выветривания-почвообразования. По соотношению силикатного и несиликатного железа С.В. Зонн предложил относить почвы к одной из трех групп: 1) ферралитные – с содержанием несиликатного железа до 72–88 %, с минимальными резервами железа в силикатах. В ферралитных почвах количество несиликатного железа может снизиться до 56 % при большом накоплении алюминия; 2) феррсиалитные – с содержанием силикатного железа от 22 до 63 %, несиликатного от 32 до 50–79 %; 3) сиаллитные – с содержанием силикатного железа 54–83 %, а несиликатного 17–46 %.

Группы соединений железа характеризуют лишь количественные соотношения его силикатных и неселикатных форм и отличия их по профилю распределения, но не вскрывают сущности элементарных процессов почвообразования. Для последних необходимо располагать качественной характеристикой входящих в них соединений и их соотношением. Используя систему методов и расчетов, С.В. Зонн свободные соединения железа (группа несиликатного железа) разделил на: 1. Окристаллизованные: а) сильноокристаллизованные; б) слабоокристаллизованные; 2. Аморфные: а) связанные с гумусом, б) не связанные с гумусом (железистые); 3. Подвижные: а) обменные, б) водорастворимые.

Соединения железа различаются по растворимости в различных реагентах, что позволяет выделить его формы, обладающие не одинаковой подвижностью, реакционной способностью, возможностью образовывать комплексы и трансформироваться в другие соединения.

Несиликатные соединения железа определяют методом Мера-Джексона, силикатное – по разности между его валовым содержанием в почве и количеством несиликатного железа. Для разделения несиликатного (свобод-

ного) железа на окристаллизованные и аморфные формы используют метод Тамма: в вытяжку извлекаются аморфные его формы. По разности количеств железа в вытяжке Мера-Джексона и Тамма находят содержание окристаллизованных соединений несиликатного железа. Для подразделения окристаллизованных форм на сильно- и слабоокристаллизованные, а также для определения железа, связанного с органическим веществом, используют метод Баскомба.

Значение железа не ограничивается его особой ролью в формировании почвенного профиля и плодородия почв. Этот элемент является необходимым компонентом минерального питания растений.

«Находящееся в почве железо, – писал А.А. Шмук, – представлено преимущественно мало растворимыми, мало подвижными коллоидными формами, как, например, гидрат окиси железа. Часть почвенного железа, несомненно, связана с фосфорной кислотой, и образует весьма трудно растворимые и сравнительно мало подвижные соли. Поэтому в почвенном растворе обычно обнаруживаются лишь весьма незначительные количества железа в ионной форме, большая же часть железа, находящаяся в почвенном растворе, представлена коллоидными формами».

Содержание в почве подвижного железа снижается по мере повышения значений рН солевой вытяжки от 3,5 до 6,5 ед. Оно также зависит от гранулометрического состава почвы: меньше всего его содержат песчаные – 100–2200 мг/кг, незначительно больше – глинистые – 100–4750, больше всего пылеватые почвы – 500–7850 мг/кг. Содержание подвижных соединений железа в почве уменьшается под воздействием вносимых под сельскохозяйственные культуры удобрений. Обусловлено это замещением катионов кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$) железом (FePO_4) с последующим превращением в трехзамещенные соли ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$), которые нерастворимы и слабо доступны растениям. По почвенному профилю подвижные формы железа распределены неравномерно. Больше всего их в верхних горизонтах.

С.В. Зонн в заключительной части монографии «Железо в почвах» писал: «На фоне общего достаточного содержания железа в почвах уже сейчас происходит обеднение его свободными формами и, вероятно, обменными в ареалах распространения подзолистых лессивированных и глеевых почв (поверхностно- и грунтово-глеевых), и если не принимать профилактических и мелиоративных мер, то этот процесс будет все усиливаться и снижать плодородие почв, так как с содержанием железа связаны азотный режим, обменная способность и т. д. Та же тенденция выявляется и в почвах с феррсиллитным, ферралитным и аллитными процессами, с тем лишь отличием, что потери железа сказываются и на потере структурности и, следовательно, на ухудшении физических свойств, а также на переходе части железа в конкреционные и кирасные новообразования. Во всех остальных почвах естественный потенциал железа высокий и темпы перевода силикатного железа в свободные его соединения ниже, чем в ранее названных. Здесь более часто ощущается недостаток обменных и потребляемых растением форм соединений железа, что может быть косвенной причиной хлороза ряда культур. Кроме того, укажем, что значение железа как одного из важных элементов, прямо или косвенно влияющих на плодородие, велико, особенно в прогнозировании последнего на ближайшую и отдаленную перспективы... Недоучет намечающихся тенденций в поведении различных форм железа может исказить оптимистические сценарные прогнозы неуклонного роста плодородия».

Сельскохозяйственные культуры с урожаем выносят из почвы от 0,6 до 12,0 кг/га железа, для зерновых эта величина в среднем составляет

1,5 кг/га, зернобобовых – 2,2, клубне- и корнеплодов – 12,0 кг/га. Критический уровень железной недостаточности, оптимум и уровень токсичного содержания для большинства растений составляет соответственно 11–115, 28–250 и 251–500 мг/кг сухой массы.

Дефицит железа является проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку значительная часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для растений подвижных его форм. В подвижном состоянии, как правило, находится не более 0,75-0,92 % общего количества этого элемента в почве. Основная часть железа связана в органические и труднодоступные для растений соединения.

4.9.9 Алюминий

По распространенности в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния и первое – среди металлов. Его кларк в земной коре равен 7,45 %, почве – 7,12, морской воде – $1 \cdot 10^{-6}$, растениях – 0,02, животных – $1 \cdot 10^{-5}$ %. В свободном виде алюминий в силу своей химической активности не встречается. Известно несколько сотен минералов алюминия. Важнейшее из них бокситы, алунит, каолин, нефелин. Он входит в состав многочисленных полевых шпатов: ортоклаза, альбита, а также цеолита, слюд. Для алюминия характерна отчетливо выраженная концентрационная дифференциация в зависимости от породы. Ультраосновные породы содержат в среднем около 0,45 % алюминия, а в осадочных породах (глинах, сланцах) его количество возрастает до 10-11 %. Кислые, средние и основные породы (граниты, диориты, базальты) занимают промежуточное положение – 7-9 %.

Геохимические особенности алюминия определяются его большим родством к кислороду (в минералах алюминий входит в кислородные октаэдры и тетраэдры), постоянной валентностью (+3), слабой растворимостью большинства природных соединений. В эндогенных процессах при застывании магмы и формировании изверженных пород алюминий входит в кристаллическую решетку полевых шпатов, слюд и других минералов – алюмосиликатов. В биосфере алюминий – слабый мигрант, его мало в организмах и гидросфере. Схема биогеохимического круговорота алюминия представлена на рисунке 90 (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

В гумидных ландшафтах алюминий входит в состав органоминеральных коллоидов почв, Al^{3+} сорбируется глинами и гумусом. Под защитой органических коллоидов алюминий мигрирует и в болотных водах. Связь с кремнием при этом частично нарушается, что приводит к образованию гидроксидов алюминия, минералов бемита и гидраргиллита. Все же значительная часть алюминия остается в составе каолинита и других глинистых минералов. Слабая подвижность этого элемента определяет остаточное накопление его гидроксидов в коре выветривания влажных тропиков и образование бокситов. Миграция алюминия в меньшей степени зависит от окислительно-восстановительных условий, т. к. он обладает постоянной валентностью. В то же время амфотерность этого элемента обеспечивает его зависимость от кислотно-основных условий среды: в сильно кислой среде он ведет себя как катион, а в сильно щелочной – образует анионные комплексы. В нейтральных и слабощелочных водах степей и пустынь он практически не мигрирует, наиболее высока подвижность алюминия в сильно кислых водах вулканических районов и зон окисления сульфидов. В сильнощелочных термальных и холодных содовых водах этот элемент интенсивно мигрирует в форме аниона

AlO_2^- . С этими процессами связано образование давсонита $[NaAl(CO_3)(OH)_2]$ и других минералов алюминия, местами формирующих крупные залежи.

Содержание алюминия в почвах обусловлено главным образом присутствием полевых шпатов, глинных минералов и отчасти слюд, эпидотов, граната, корунда и других богатых алюминием первичных минералов. Может присутствовать и свободный глинозем в виде разнообразных гидроксидов алюминия (бемит, диаспор, гидраргиллит) в аморфной или кристаллической форме. Валовое содержание алюминия в почвах обычно колеблется от 1-2 до 15-20 %, а в ферралитных почвах тропиков и бокситах может превысить 40 %.

На содержание алюминия определенный отпечаток накладывает почвообразовательный процесс. В зависимости от типа почвы меняются как среднее содержание этого элемента в почвенной толще, так и его распределение по генетическим горизонтам. Значение алюминия в почвообразовании и плодородии почв, согласно Д.С. Орлову (1985), определяется следующими положениями: 1) высокое содержание алюминия в почвах и его участие в формировании алюмосиликатов обуславливает его ведущую, наряду с Si, O и C, конституционную роль. Следует упомянуть, что алюмосиликаты – наиболее распространенные минералы, составляющие до 85 % массы земной коры. При этом какое-либо специфическое влияние алюминия на морфологические признаки почв не выявлено; 2) алюминий обладает достаточно высокой реакционной и миграционной способностью и образует многообразные формы соединений. Он активно участвует в перераспределении вещества по почвенному профилю, а его соединения и характер их распределения могут быть использованы для диагностики почв и некоторых процессов; 3) алюминий участвует в формировании потенциальной (обменной и гидролитической) кислотности почв; 4) повышенное содержание подвижных соединений алюминия небезразлично для растений; в их присутствии образуются труднорастворимые фосфаты алюминия, фосфор которых при старении и кристаллизации осадков становится мало доступным растениям. Кроме того, алюминий токсичен для многих растений: уже при концентрации его в растворе равной 2 мг/л наблюдается резкое ухудшение развития корневой системы, нарушаются углеводный, азотный и фосфатный обмен. Более высокие концентрации алюминия вызывают резкое снижение урожая зерновых культур и даже гибель растений.

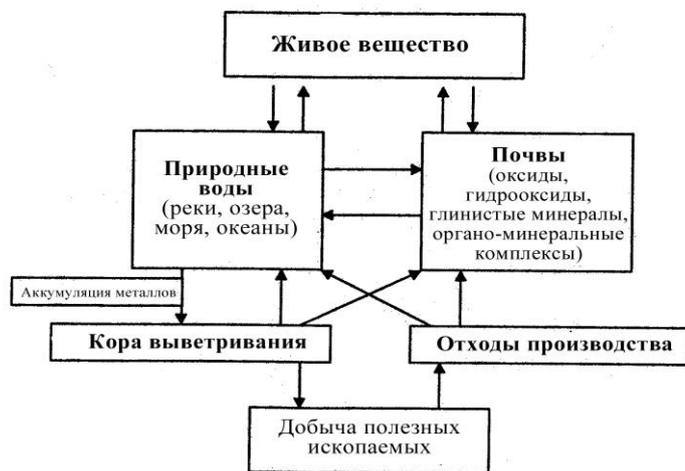


Рисунок 90 – Биогеохимический круговорот алюминия

С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992), рассматривая роль алюминия в почвообразовании, делают три концептуальных вывода: 1) темпы высвобождения оксидов алюминия из минералов обуславливаются снижением увлажнения и тепла вплоть до пустынных карбонатно-щелочных и глеево-кислых почв тундры; 2) одним из ведущих факторов, влияющих на высвобождение оксидов алюминия, являются организмы и их мортмасса. Со снижением тепла и повышением атмосферного увлажнения возрастает продуцирование гумусовых кислот, усиливается образование алюмофульватных соединений, приобретающих подвижность и повышенный вынос, чем определяется относительное накопление гумусо-железистых соединений кварца и кремнезема ниже гумусово-аккумулятивного горизонта в почвах. При повышении гидротермических показателей возрастает вынос всех соединений, включая SiO_2 ; Al- и Fe-оксиды снижают подвижность, несмотря на относительно большее увлажнение. При высоких термических (степных, пустынных) режимах оксиды алюминия наименее активны. Высвобождение их из минералов затухает, и они теряют свое диагностическое значение; 3) высотный (вертикальный) фактор в пределах субтропической и тропической зон усиливает аллитизацию, интенсифицирует воздействие гумусовых и других кислот. В полярных и умеренно-полярных условиях вынос алюминия и железа усиливается, чем и обуславливаются различия в относительном повышении диоксида кремния в верхней толще почв.

Алюминий в почвах представлен соединениями с резко различной растворимостью, а для почв гумидных областей (подзолистые, дерново-подзолистые, желтоземы) характерно присутствие не только легкорастворимого, но и обменного алюминия. Возможные формы соединений алюминия в почвах очень разнообразны. Это оксиды и гидроксиды алюминия; содержащие алюминий минералы-соли; простые и комплексные соединения алюминия с органическими веществами и, наконец, алюмосиликаты.

С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992) выделяют следующие группы и формы соединений алюминия в почвах:

А. Основные, или первичные, группы соединений алюминия.

1. Силикатные, входящие в состав первичных минералов.
2. Несиликатные (свободные), высвобождающиеся при выветривании из первичных минералов, которые состоят из:
 - а) окристаллизованных оксидов и гидроксидов;
 - б) аморфных – первичных оксидов.

В. Производные соединения алюминия.

1. Органо-минеральные комплексы.
2. Экстрагируемые, или активные, подразделяемые на:
 - а) алюмоорганические соединения или комплексы;
 - б) обменные;
 - в) необменные.

Содержание тех или иных групп и форм алюминия в почвах и их соотношения имеют большое значение для установления направления и интенсивности почвообразовательного процесса. Соединения алюминия в одних почвах могут быть как бы законсервированными карбонатно-кальциево-магниевыми оболочками и находиться в неизменном состоянии, пока существует их защита. Другие почвы содержат преимущественно в различной степени окристаллизованные оксиды и гидроксиды алюминия, а также в различных соотношениях слабо окристаллизованные и аморфные формы оксидного типа. Эти последние составляют преимущественно илистую и коллоидную фракции почв. В про-

цессе почвообразования в них образуются подвижные ионные фракции алюминия: экстрагируемые, обменные и необменные формы, находящиеся в физико-химических связях с дисперсной частью почв. Несиликатные формы соединений алюминия переходят в почвенный раствор в результате разрушения минералов или замещения ионов алюминия другими катионами при воздействии нейтральных и сильнокислых растворов.

В зависимости от физико-химических условий среды и формы соединений алюминий по-разному мигрирует и аккумулируется в почвах. Высвобождение алюминия при деструкции минералов может происходить либо в результате усиленного выноса всех остальных более подвижных в соответствующих условиях химических элементов, либо вследствие разрушающего воздействия на алюмосиликаты микробных метаболитов, образующих с алюминием комплексные соединения. В первом случае алюминий может накапливаться в виде минерального остатка, в последнем же он сразу подвергается хелатизации, связывается в металлорганический комплекс и приобретает подвижность.

Подвижность алюминия в почвах обусловлена в значительной степени его способностью к образованию органо-минеральных комплексов, в составе которых он может мигрировать в широком диапазоне pH. В основе механизма мобилизации алюминия из кристаллических решеток алюмосиликатов часто лежат реакции хелатизации. Образующиеся при этом алюмоорганические соединения широко распространены в природе, их появление в почвах – результат воздействия продуктов разложения растительных остатков и специфических гумусовых кислот на алюмосиликаты почвообразующей породы. В подзолистых почвах они присутствуют в форме органо-минеральных комплексов, образованных алюминием с гумусовыми кислотами. В иллювиальных горизонтах подзолов в значительных количествах закрепляются и накапливаются алюмоорганические соединения фульвокислот.

Комплексные соединения алюминия не только постоянно образуются в профиле почвы в результате взаимодействия продуктов превращения растительных остатков с алюмосиликатами породы, но и поступают в нее уже в готовом виде с растительным опадом.

Поступившие в почву и образовавшиеся в ней алюмоорганические соединения в зависимости от конкретной экологической обстановки могут либо минерализоваться, либо выноситься за пределы почвенного профиля, либо консервироваться и закрепляться в составе гумусовых веществ. В почвах влажных тропиков преобладают процессы минерализации и выноса алюмоорганических комплексов, а в почвах подзолистой зоны достаточно хорошо выражены процессы их консервации. Разложение низкомолекулярных комплексных соединений алюминия и алюмоорганических комплексов фульвокислот происходит под влиянием микроорганизмов. Участие микроорганизмов в цикле превращения алюминия, который включает несколько процессов: мобилизацию алюминия из первичных и вторичных минералов, разложение (минерализацию) алюмоорганических соединений и аккумуляцию гидроксида алюминия, представлено на рисунке 91 (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Процессы минерализации алюмоорганических комплексных соединений связаны с жизнедеятельностью грибов и микроорганизмов группы микоплазм – *Metallogenium*. В присутствии органо-минеральных соединений алюминия или железа гифы грибов *Penicillium sp.* в симбиозе с *Metallogenium* покрываются отложениями гидроксидов соответствующего металла. Один из важных механизмов мобилизации алюминия из кристаллических решеток

алюмосиликатов, как было нами уже отмечено, – хелатизация. В этом процессе участвуют, с одной стороны, агрессивные продукты микробного синтеза и микробного разложения растительных остатков, с другой – специфические органические вещества почвы – гумусовые кислоты. В зависимости от экологических условий алюмоорганические соединения в почве претерпевают различные превращения: выносятся за пределы почвенного профиля, минерализуются, закрепляются в составе гумусовых веществ.

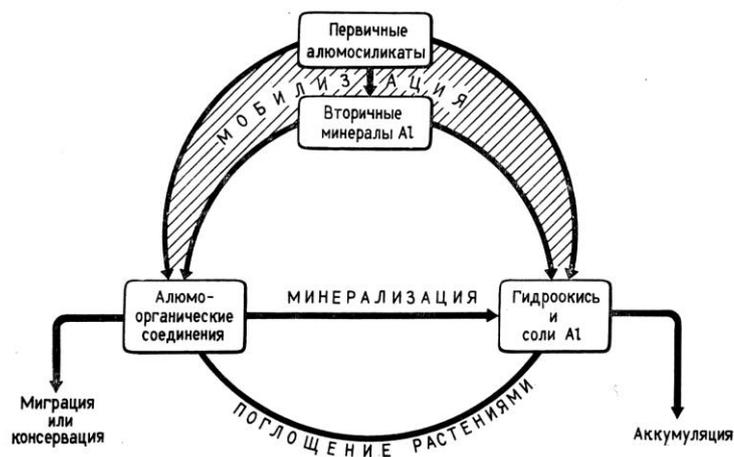
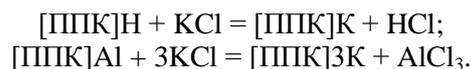


Рисунок 91 – Цикл превращения алюминия в почвах

Рассматривая вопросы, связанные с содержанием алюминия и трансформацией его соединений в почвах, нельзя обойти проблему кислотности почв и роли в ней ионов алюминия и водорода. Ионы алюминия, присутствующие в почвенном растворе, оказывают влияние на актуальную кислотность почвы, причем кислотные свойства алюминия соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как угольная и уксусная. Обменная кислотность обусловлена обменно-поглощенными катионами водорода и алюминия и проявляется при действии растворов нейтральных солей:



При этом хлорид алюминия подвергается гидролитической диссоциации с образованием слабого основания и сильной кислоты, которая также подкисляет почвенный раствор. Тем самым алюминий также участвует в формировании гидролитической кислотности.

4.9.10 Натрий

Натрий – типичный литотрофный элемент. Его кларк в земной коре равен 2,6 %, почве – 0,63, морской воде – 1,06, растениях – 0,02, животных – 0,1 %. В кислых изверженных породах (граниты) содержание натрия составляет 2,77 %, в основных (базальты) – 1,94, в ультраосновных (породы мантии) – 0,57 %. Соответственно, масса натрия в гранитном слое равна $165 \cdot 10^{15}$ т, в осадочной оболочке – $26,7 \cdot 10^{15}$ т.

Благодаря изоморфизму Na^+ и Ca^{2+} , обусловленному близостью их ионных радиусов, в магматических породах образуются натриево-кальциевые полевые шпаты (плаггиоклазы). В зоне гипергенеза этот изоморфизм не характерен. Общее число натрийсодержащих минералов превышает 200, преобладающая часть из них гипогенные: галит (каменная соль), чилийская селитра, тенардит, мирабилит, трона. В биосфере наблюдается резкая дифференциация натрия: осадочные породы в целом им обеднены (в глинах и сланцах 0,66 %), но в соленосных породах натрий накапливается. По многим особенностям миграции в биосфере натрий напоминает хлор: он одновалентен, с основными анионами природных вод (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) образует легко растворимые соли, участвует в атмосферной миграции («циклические соли»), накапливается в конечных водоемах стока – Мировом океане, бессточных озерах, зоне замедленного водообмена артезианских бассейнов. Однако значительно более высокий кларк натрия в литосфере и катионная природа обуславливают и существенные отличия его от хлора.

Ион натрия в поверхностных и подземных водах широко распространен в соединении преимущественно с хлором, реже – с ионом SO_4^{2-} и еще реже – с HCO_3^- . Натрий присутствует в подземных водах в результате: 1) выветривания изверженных горных пород; 2) выщелачивания отложений каменной соли и отдельных рассеянных кристаллов соли из засоленных пород; 3) вытеснения его из почвенно-поглощающего комплекса глинистых отложений другими катионами и, в первую очередь, кальцием.

Основной источник подвижного натрия в биосфере – выветривание изверженных пород, а не вулканизм, как у хлора. В отличие от хлора большая часть натрия на материках сосредоточена в горных породах и коэффициент его водной миграции в сотни раз меньше, чем у хлора. Если бы натрий по интенсивности водной миграции был аналогичен хлору, то в водах Мирового океана и аридных районах не хватило бы анионов Cl^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} для его нейтрализации. Это привело бы к изменению диссоциации воды, увеличению количества OH^- за счет H^+ ; воды стали бы сильнощелочными. Для натрия характерна сравнительно слабая роль биологического круговорота в ландшафтах и большое значение водной миграции. В этом отношении он также напоминает хлор. В целом натрий теряется ландшафтами и концентрируется в морях и океанах, а частично и в бессточных областях суши. В океанической воде 1,035 % натрия. Он – характерный талассофил. Талассофильность натрия равна 0,42, значительно превосходит в этом отношении магний, кальций, калий и другие катионы.

В цикле массообмена между поверхностью океана и тропосферой участвует около $1,3 \cdot 10^9$ т/год водорастворимых форм натрия, между поверхностью суши и тропосферой – примерно $1,14 \cdot 10^9$ т/год. С воздушными массами морского происхождения на сушу переносится свыше $0,1 \cdot 10^9$ т/год растворимых форм натрия. В то же время с поверхности суши в океан выносятся с ветровой пылью примерно $0,01 \cdot 10^9$ т/год натрия в сорбированном состоянии.

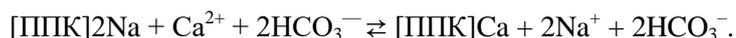
Техногенез внес существенные коррективы в биогеохимические пути миграции натрия. Основное значение имеет добыча поваренной соли, а также соды, мирабилита. Такое явление, как орошение земель в засушливых регионах, в определенной степени также влияет на характер биогеохимического цикла натрия.

В почве натрий главным образом присутствует в составе первичных минералов, преимущественно в натрийсодержащих полевых шпатах: содержание натрия в отдельных составляющих крупной фракции может достигать 5–6 %, тогда как в илистой фракции не превышает 0,5–1,0 %. В засоленных

почвах сухостепной и аридных зон натрий в значительных количествах может присутствовать в виде хлоридов или входить в поглощающий комплекс почв, в связи с чем содержание этого элемента возрастает до нескольких процентов. При натриевом засолении катион Na^+ вытесняет Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвенно-поглощающего комплекса, последний приобретает существенно натриевый состав. Содержание обменного натрия в таких почвах местами достигает 70-80 % от суммы обменных катионов.

Натрий присутствует в почвах в необменной, обменной и водорастворимой формах. В большинстве почв основная масса этого элемента представлена в необменной форме. Натрий входит в значительных количествах в состав почвенного поглощающего комплекса только в солонцах и засоленных почвах. В составе почвенного раствора натрий обычно преобладает над калием. В почве дефицита этого элемента обычно не наблюдается; присутствие натрия в повышенных количествах в составе подвижных соединений обуславливает наличие у почв неблагоприятных физических и химических свойств. В частности, высокое содержание натрия в поглощающем комплексе почв способствует диспергации почвенных агрегатов и образованию солонцов. Натрий принимает активное участие в засолении почв, в которых он образует соли с анионами HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . При этом сода (Na_2CO_3) придает почве сильно щелочную реакцию (рН 8,5 и выше), вредную для растений.

Процесс вхождения натрия в поглощающий комплекс почв и глин был изучен К.К. Гедройцем в 1912 г. и получил наименование *осолонцевания*. Натриевый поглощающий комплекс ($\text{Na} > 30\%$ от суммы поглощенных катионов) характерен для многих солончаковых почв и илов соляных озер, в то время как элювиальные почвы степей и пустынь имеют существенно кальциево-магниевый поглощающий комплекс ($\text{Na} < 30\%$, часто менее 5 %). Периодическая смена засоления рассолоением, а также отрыв почвы от грунтовых вод приводят к выщелачиванию из нее легкорастворимых солей, но натрий в поглощающем комплексе часто сохраняется. Эти процессы особенно характерны для террас рек в аридных районах. Незасоленная или слабозасоленная почва, содержащая много обменного натрия в ППК, была названа К.К. Гедройцем (1955) *солонцом*. Вхождение натрия в поглощающий комплекс, в представлении А.И. Перельмана (1972), определяет многие особенности солонцов – высокую гидрофильность коллоидов, их способность пептизироваться, образование соды в результате обменных реакций:



Поэтому в почвенном растворе солонцов имеется сода, реакция их щелочная – рН более 8,5, иногда до 10–11.

4.9.11 Хлор

Кларк хлора в земной коре равен $4,5 \cdot 10^{-2}\%$, почве – 0,01, морской воде – 1,89, растениях – $1 \cdot 10^{-2}$, животных – 0,08 %. Вследствие высокой реакционной способности хлор в элементарном состоянии встречается только в вулканических газах. В связанном виде он находится в горных породах, морской, речной и озерной водах, растительных и животных организмах.

Для хлора в зоне гипергенеза не характерны физико-химические барьеры, он очень энергичный водный мигрант. Только в сухом климате хлор накапливается на испарительном барьере. Его распределение в биосфере характеризу-

ется явно выраженной аккумуляцией в воде Мирового океана, где в форме растворенных ионов Cl^- содержится преобладающая часть массы элемента.

В результате работы воды, разрушавшей горные породы и вымывавшей из них все растворимые составные части на протяжении миллионов лет, соединения хлора скапливались в морях. Общее содержание сухого вещества организмов, находящихся в морской и океанической водах, составляет около 3,4 %, а связанного в нем хлора около 1,9 %. В речной воде концентрация связанного хлора колеблется от 2 до 600 мг/л.

В гумидные ландшафты хлор поступает из горных пород и с атмосферными осадками. В биологическом круговороте и на физико-химических барьерах он не задерживается и с речным стоком выносится в моря. Реки и озера таких районов бедны хлором. Обогащение ландшафта хлором здесь возможно в результате его поступления с атмосферными осадками с близлежащих морей. Однако большинство гумидных ландшафтов бедно хлором, воды им не насыщены, минералы не образуются. В аридных ландшафтах хлор нередко является ведущим элементом. Большую роль в его миграции играет ветер, переносящий соленую пыль с солончаков, а также акваторий морей и соленых озер. На протяжении года из океана в атмосферу поступает $2,4 \cdot 10^9$ т хлора (с учетом сухих осадков), а возвращается с осадками и в форме сухих осадков $2,2 \cdot 10^9$ т. Разница в $0,2 \cdot 10^9$ т/год обязана переносу с воздушными массами на сушу и выпадению там соединений этого элемента. Таким образом, значительная масса хлора циркулирует в системе суша–океан–суша. В живом веществе суши находится $5 \cdot 10^9$ т, в биомассе фитосинтетиков – $0,17 \cdot 10^9$ т хлора. Концентрация рассматриваемого элемента в неживом органическом веществе педосферы и гумуса примерно равна 0,01 %, следовательно, масса хлора в педосфере составляет около $0,3 \cdot 10^9$ т. В биологический круговорот на суше захватывается около $0,34 \cdot 10^9$ т/год хлора (Добровольский В.В., 1998).

Химия соединений хлора в биосфере сравнительно проста. Практически все встречающиеся в почвах хлориды легко растворимы: NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 . Растворимы также хлориды большинства микроэлементов, за исключением хлоридов серебра и ртути. Повышенная растворимость объясняет легкость, с которой хлор вымывается из хорошо дренированных почв влажных районов. Почвы, которые содержат растворимые соли, обычно имеют большое количество хлоридов в растворе. Такие соединения очень подвижны, они передвигаются вниз во время дождя и вверх – при испарении воды с поверхности почвы. Движение воды вверх сопровождается образованием засоленных почв в засушливых районах. При испарении на поверхности почвы остается достаточное количество солей (включая хлориды), которые образуют белые корки в засушливые периоды. В природной обстановке хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах, преимущественно в регионах с аридным климатом. Однако широкое применение хлорида натрия для очистки автострад от снега и льда и в других технических целях привело к тому, что даже в условиях влажного климата хлорид-ион стал входить в число наиболее распространенных загрязняющих веществ.

В почвах различают: 1) хлор в составе почвенных минералов; 2) хлор, удерживаемый в почве в виде обменного аниона; 3) хлор, присутствующий в почвенном растворе; 4) хлор, входящий в состав органических соединений.

Ионы хлора Cl^- имеют тот же заряд и почти такой же размер, что и гидроксильные ионы, поэтому хлор замещает гидроксильные ионы в минеральных структурах. Значительные количества хлора связаны с органическим

веществом. Как правило, органогенные почвы имеют повышенную плотность положительных зарядов, что позволяет им удерживать хлорид-ионы в виде обменного аниона. Атомы хлора всегда располагаются на краевых плоскостях органических соединений, но никогда не находятся в середине цепи, поскольку хлор образует только одну ковалентную связь.

Уровни содержания хлоридов колеблются в широких пределах: от 1–10 мг/кг в почвах гумидных областей до нескольких процентов в засоленных почвах.

Одним из основных источников поступления хлора в почву являются осадки в виде дождя и снега. Количество хлора, привносимого в год с осадками, колеблется от 5,00 до 25,00 кг/га. Ближе к морю количество этого элемента, поступающего с атмосферными осадками, значительно возрастает.

4.9.12 Бор

Недостаток бора возникает как в результате его вымывания в кислых почвах (подзолистые, верховые торфяники, красноземы), так и при переходе бора в труднорастворимые соединения щелочноземельных тетраборатов, поэтому дефицит бора весьма обостряется после известкования кислых почв, а также в луговых почвах, где часто циркулируют жесткие Ca-Mg-грунтовые воды, в карбонатных почвах (черноземах, сероземах).

**В.А. Ковда, И.В. Якушевская,
А.Н. Тюрюканов, 1959**

Бор относится к числу рассеянных в природе микроэлементов и в большом количестве встречается повсеместно. Кларк его в земной коре равен $5 \cdot 10^{-3} \%$, литосфере – $3 \cdot 10^{-4}$, водах Мирового океана – $4,5 \cdot 10^{-4}$, почве – $1 \cdot 10^{-3}$, растениях – $1 \cdot 10^{-4} \%$; биофильность – $8,3 \cdot 10^0$, талассофильность – $3,7 \cdot 10^0$, технофильность – $1 \cdot 10^{-7}$.

Вследствие высокого потенциала ионизации и энергетического коэффициента ($E_k=6,0$) бор никогда не встречается в виде катиона. Обычно он легко образует анионы борной $(\text{BO}_3)^{3-}$ или полиборных $(\text{B}_4\text{O}_7)^{5-}$, $(\text{B}_5\text{O}_8)^-$, $(\text{B}_5\text{O}_9)^{3-}$, $(\text{B}_6\text{O}_{11})^{4-}$, $(\text{B}_8\text{O}_{13})^{2-}$ кислот, а иногда, подобно кремнию, входит центральным атомом в различные комплексные ионы как типичный литофильный⁶³ элемент. В природе бор образует несколько десятков минералов, которые по происхождению можно разделить на две группы: первичные – кристаллические магматического происхождения, и вторичные – аморфные осадочные. В солевых месторождениях этот элемент встречается в форме бората. Бор относится к элементам, которые подвижны в широком интервале pH, поэтому он мигрирует и в кислой и, особенно, в щелочной среде. Аккумуляция его связана с характером катионов, с которыми он вступает в соединения. Так, соединения бора со щелочными металлами подвижны, а соедине-

63 Литофильные элементы (от греческого lithos – камень и phileo – люблю) – по геохимической классификации В.М. Гольдшмидта, – химические элементы, составляющие около 93 % массы земной коры и около 97 % массы солевого состава океанической воды. К литофильным элементам относятся: Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, R, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, I, Cs, Ba, Tr, Hf, Ta, W, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U.

ния с кальцием и магнием мало растворимы. Осадителями бора являются также соединения алюминия, железа и марганца.

В почвообразующих породах и почвах бор в большинстве случаев встречается в виде первичного минерала турмалина – сложного боралюмосиликата. Это устойчивый минерал, который может длительно сохраняться при выветривании и почвообразовании в составе песчаных фракций. Второй максимум накопления бора в почвах приходится на тонкодисперсные фракции. Фиксация бора глинными минералами определяется особенностями их кристаллохимии. Наилучший депонент бора – иллит. Поглощение им элемента из водного раствора интенсивно протекает в интервале рН 5,0–8,5, т. е. при той реакции среды, которая охватывает почти полностью диапазон активности протона в почвенных растворах. Прочная фиксация бора в кристаллической решетке иллита возможна в результате внедрения бора в тетраэдры иллитовой структуры и замещения в них алюминия. Биогеохимический цикл бора представлен на рисунке 92 (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

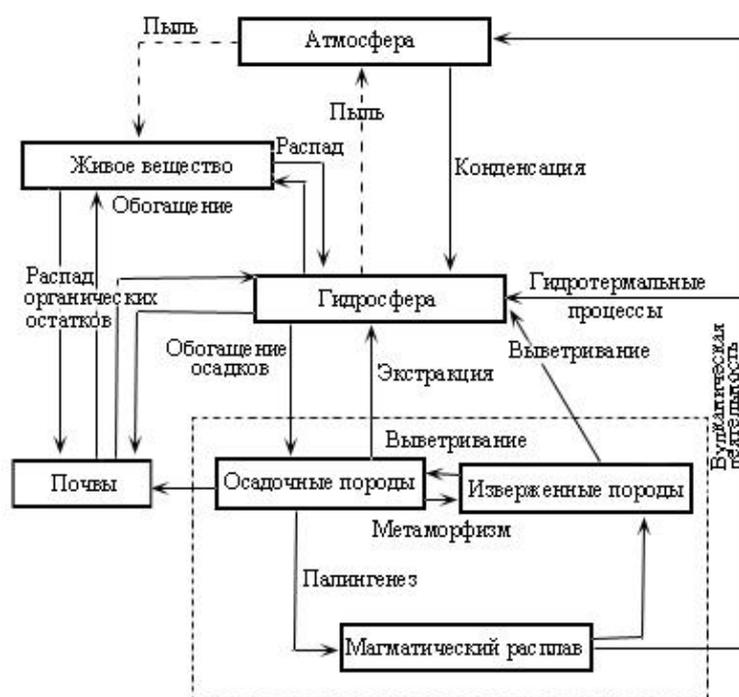


Рисунок 92– Биогеохимический цикл бора

Вступая в почвенные циклы миграции, бор, как энергичный биофил, поглощается растениями, особенно астровыми (сложноцветными), среди которых имеется ряд галофитов, и затем аккумулируется в почвах, в которых значительная его часть содержится в виде биоорганических комплексов. Другим фактором аккумуляции бора в почвах является образование комплексных соединений с гидроксидами алюминия и железа. Бор поглощается кислыми и основными формами гидроксида алюминия в интервале рН 5,0–6,0, а нейтральными – в интервале 6,0–7,0. Максимальное поглощение бора гидроксидом железа происходит в диапазоне рН 8,0–8,5. Как уже говорилось, и в

кислых, и в щелочных интервалах рН, но в нейтральных и щелочных почвах эти растворимые минеральные соединения элемента содержатся в почвенном профиле, а в кислых почвах они в значительной степени вымываются, и в почве остаются труднорастворимые и органические соединения.

В почвах валовое содержание бора в зависимости от природы материнской породы и степени ее выветрелости колеблется от 1 до 270 мг/кг, составляя в среднем 20-50 мг/кг. В песчаных почвах его мало, а в глинистых и в почвах с повышенным содержанием органического вещества – гораздо больше.

Валовое содержание бора в почве далеко не всегда является показателем обеспеченности им растений. Наибольший интерес с агрономической точки зрения представляет определение не валового количества, а доступных растениям форм его соединений. Различают следующие формы соединений бора в почве: 1) почвенного раствора; 2) адсорбированный коллоидной фракцией; 3) минералов.

Бор доступен для растений в форме метаборной кислоты и ее солей. На долю этой фракции приходится в среднем 10 % от общего количества бора в почве. Бор, связанный в алюмосиликаты, практически недоступен для растений. Малодоступными для растений являются соединения бора с кальцием и магнием.

В течение вегетационного периода растений содержание подвижного бора и сама его подвижность в почве в результате действия экологических факторов изменяется. Под влиянием процессов выветривания и разложения органических остатков содержание доступных растениям форм соединений бора в почве повышается. Увеличивают подвижность бора кислые корневые выделения. Важная роль принадлежит микроорганизмам, которые, поглощая подвижные формы, предохраняют бор от вымывания, снабжая им растения после отмирания.

Во влажные годы бор интенсивно вымывается из почвы, и только небольшие количества его подвижных форм остается в корнеобитаемом слое. Аналогичная картина складывается в районах орошаемого земледелия и, в частности, на затопляемых рисовых полях. В сухие годы содержание подвижного бора в почве уменьшается вследствие фиксации борат-иона BO_3^{3-} между слоями кристаллических решеток глинистых минералов. Явление борной недостаточности у растений вызывает известкование почв. Причиной является нарушение соотношения в почвенном растворе ионов кальция и бора. Увеличение концентрации кальция препятствует поступлению бора в растения. При известковании также более устойчивыми становятся борорганические соединения и поэтому менее доступными для растений.

4.9.13 Кобальт

Поступление кобальта в растения определяется видовой принадлежностью растений и запасами подвижного кобальта в почве. ... Поиск путей оптимизации питания растений кобальтом с целью выращивания сельскохозяйственной продукции с оптимальным содержанием в ней кобальта является актуальной задачей агрохимических исследований.

Б.А. Ягодин, Г.А. Ступакова, 1989

Кобальт – типичный рассеянный элемент. Кларк его в земной коре равен $2 \cdot 10^{-3}$ %, литосфере – $3 \cdot 10^{-3}$, водах Мирового океана – $1 \cdot 10^{-7}$, почве – $1 \cdot 10^{-3}$, растениях – $2 \cdot 10^{-5}$ %; биофильность – $2,2 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $3 \cdot 10^{-5}$, технофильность – $7 \cdot 10^{-7}$.

Валовое содержание кобальта в почвах Российской Федерации составляет 0,4–31,0 мг/кг. В почвах Северного Кавказа его количество колеблется от 7 до 26 мг/кг. Этот элемент в почве находится в рассеянном состоянии, решетках почвенных минералов, обменной форме, в виде водорастворимых соединений и в составе органического вещества. Водорастворимые и обменные формы кобальта являются наиболее доступными для растений. Другие присутствующие в почве соединения микроэлемента используются растениями очень слабо из-за низкой их растворимости.

Распределение кобальта по почвенному профилю зависит от содержания гумуса и гранулометрического состава: чем выше содержание гумуса и тяжелее гранулометрический состав, тем больше кобальта в почве.

В природных условиях кобальт встречается в двух состояниях окисления: Co^{2+} и Co^{3+} ; возможно также образование комплексного аниона $Co(OH)_3^-$. Двухвалентный кобальт подвижен и легко мигрирует в составе истинных растворов в виде хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов. Наибольшую растворимость имеет сульфат двухвалентного кобальта, но в почвах Co^{2+} быстро переходит в Co^{3+} , который прочно связывается органическим веществом почвы. Гидрокарбонат кобальта малоустойчив и гидролизует с образованием гидроксида Co^{2+} , который при pH 6,8 выпадает в осадок и часто осаждается совместно с гидроксидом марганца. По этой причине марганцевые ортштейны обычно обогащены кобальтом.

Миграция кобальта в почве в значительной степени зависит от смены окислительно-восстановительных условий (Eh), изменения pH и активности процессов гумусообразования. Восстановительные условия обуславливают переход кобальта в трехвалентную форму, способствуют его закреплению в почве. В кислых почвах кобальт очень подвижен и может вымываться за пределы почвенного профиля. В основной среде кобальт, как железо и никель, образует труднорастворимые гидраты, благодаря чему не вымывается. Двухвалентный кобальт легко окисляется в щелочной среде. Поэтому в почвах степей и пустынь этот элемент мало подвижен.

Кобальт является элементом почвенного биогенеза и геохимической миграции; ведущая роль в миграции кобальта принадлежит биологическому фактору.

Круговорот кобальта в природе показан на рисунке 93 (Руссель С., 1977).



Рисунок 93 – Круговорот кобальта в природе

В почвах Российской Федерации содержание подвижного кобальта колеблется в пределах от 0,1 до 6 мг/кг. Количество его в почвах Северного Кавказа составляет 0,8–5 мг/кг. К факторам, способствующим увеличению подвижности в почве и доступности растениям кобальта, относятся: снижение pH почвенного раствора, внесение физиологически кислых удобрений, повышение в почве концентрации углекислого газа, разложение корневых

остатков и органических удобрений, усиление микробиологической активности. К факторам, снижающим доступность, относятся: известкование, поглощение микроэлемента почвенными коллоидами и гумусом с образованием внутрикомплексных соединений. Определенное влияние на подвижность этого элемента оказывает окислительно-восстановительный потенциал почвы. При низких его значениях ($E_h=50-150$ мВ) в почве образуются нерастворимые соединения кобальта – гидрокарбонаты, сульфиды и фосфиды.

4.9.14 Марганец

Воды Мирового океана содержат 15 млрд. т марганца, а его кларк в земной коре равен 0,1%. Это в 46 раз меньше, чем кларк железа, но в 55 раз больше, чем кларк кобальта. Растениями суши марганец поглощается в 35 раз интенсивнее, чем железо.

Е.Д. Терлецкий, 1986

С повышением кислотности подвижность почвенного марганца увеличивается. В этих условиях значительно большие количества марганца переходят в двухвалентные формы, которые, находясь в обменных или водорастворимых формах, легко могут поступать в корневую систему растений. На очень кислых почвах избыток двухвалентного марганца может оказать токсическое действие на растения. В то же время при известковании почв марганец переходит в менее подвижные для растений формы.

Я.В. Пейве, 1963

Кларк марганца в земной коре равен 0,10 %, литосфере – $9 \cdot 10^{-2}$, водах Мирового океана – $4 \cdot 10^{-7}$, почве – $8,5 \cdot 10^{-2}$, растениях – $1 \cdot 10^{-3}$ %; биофильность – $9,6 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $2 \cdot 10^{-6}$, технофильность – $6 \cdot 10^{-8}$.

Марганец по химической природе поливалентный элемент. Встречаются соединения марганца с 2, 3, 4, 6 и 7, редко с 1, 5 и 0 валентностями. Переход марганца из одного валентного состояния (в порядке возрастания валентности) в другое сопровождается изменением цвета его соединений: бесцветный, розовый, красный, коричневый, черный, зеленый, фиолетовый. За эту гамму цветов, присущих соединениям марганца, его называют «химическим хамелеоном». В почвах марганец присутствует в 2-х, 3-х и 4-х валентной форме. Соединения этого элемента в почвах входят в следующие группы: а) воднорастворимые соли – $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $Mn(HCO_3)_2$, $Mn(H_2PO_4)_2$, $MnHPO_4$; б) поглощенный марганец – Mn^{2+} ; в) нерастворимые в воде: оксиды и гидраты оксидов марганца (закись-окись Mn_3O_4 ; окись Mn_2O_3 ; двуокись MnO_2) и соли марганца – $MnCO_3$, $Mn(PO_4)_2$; г) органические соединения марганца; д) марганец в кристаллической решетке минералов.

Характер соединений марганца определяет зависимость его миграции и аккумуляции в почвах от окислительно-восстановительных условий, реакции среды, гранулометрического состава и поглотительной способности почв, содержания гумуса, влаги, а также от жизнедеятельности растений, микроорганизмов и почвенной фауны.

Соединения трехвалентного марганца в почвах наименее устойчивы, поэтому в основном присутствуют двух- и четырехвалентные соединения. В

сильно восстановленной среде присутствуют Mn^{2+} , соединения которого мобильны; в окислительной – Mn^{4+} , образующий, напротив, труднорастворимые соединения. При крайне высоких окислительных потенциалах могут образовываться Mn^{7+} , точнее легко растворимый анион MnO_4^- . В почвах, однако, редко встречаются окислительные потенциалы, достаточно высокие для образования этого аниона в значительных количествах.

Марганец присутствует в почвах в виде оксидов и гидроксидов, которые часто образуют пленки на отдельных частицах, конкреции, включения и натёки. В рассеянном виде он может входить в состав оливинов, пироксенов, эпидота и других первичных минералов, а также находится в структуре органико-минеральных и органических соединений. В почвенном растворе марганец образует ряд простых и комплексных ионов, а также несколько оксидов различного состава (рис. 94; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

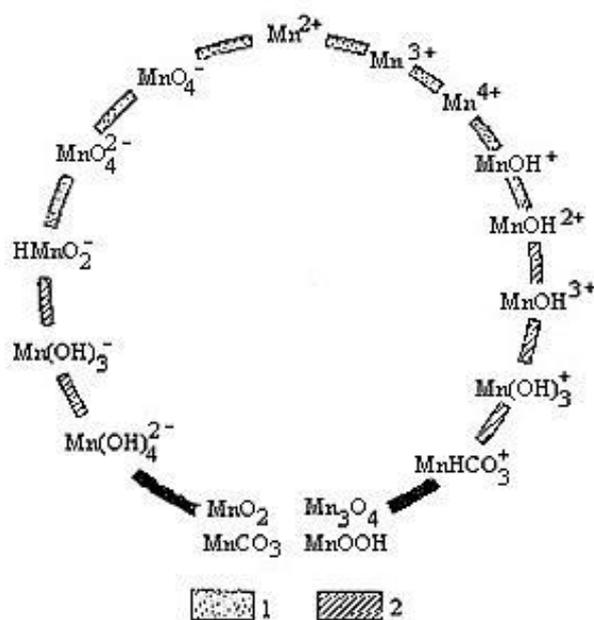
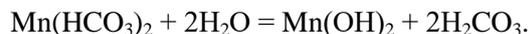


Рисунок 94 – Формы нахождения и трансформация соединений марганца в почвах:

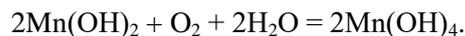
- 1 – окислительно-восстановительные реакции;
- 2 – реакции гидратации и окисления-восстановления

Оксиды марганца являются наиболее аморфными соединениями, однако, в почвах идентифицированы и кристаллические разновидности – литиофорит, бёрнессит, пиролюзит, манганит, гаусманит, голландит и тодокорит.

Двухвалентный марганец в виде бикарбоната, сульфата, хлорида, нитрата растворим в воде и подвижен в кислой среде до pH 6. С ростом pH до 8 возможно уже образование гидрата:



Гидратная форма марганца достаточно легко окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до четырехвалентного с образованием $Mn(OH)_4$ по конечной реакции:



Этот гидрат можно выразить в виде водной двуокиси состава $MnO_2 \cdot nH_2O$, а последняя, кристаллизуясь, образует MnO_2 , нерастворимую в воде и почвенных растворах. Скорость окисления Mn^{2+} в Mn^{4+} , как было уже отмечено, зависит от pH среды и окислительно-восстановительных условий. Косвенное участие в окислительно-восстановительных процессах, связанных с изменением валентности и подвижности марганца, принимают и микроорганизмы. В основе окисления и накопления марганца микроорганизмами можно проследить разные механизмы. Мобилизация марганца из устойчивых природных соединений – минералов почвообразующих пород – происходит за счет разрушения последних с включением следующих механизмов: растворение сильными минеральными кислотами, образующимися при нитрификации, при окислении серы тионовыми бактериями; воздействие органических кислот – продуктов брожения и неполного окисления углеводов грибами; взаимодействие с внеклеточными аминокислотами, которые выделяются в среду многими почвенными микроорганизмами. С минералами взаимодействуют и продукты разложения микроорганизмами растительных остатков – полифенолы, таниды, полиурониды, флавоноиды, а также продукты микробного биосинтеза, в частности, полисахариды. При микробиологическом окислении двухвалентный растворимый марганец переходит в нерастворимую четырехвалентную форму. Марганец окисляют многие неспецифические микроорганизмы из разных таксономических групп бактерий и грибов. Этот процесс, как правило, осуществляется одновременно двумя организмами. Наиболее известна ассоциация грибов с *Metallogenium*. Грибными симбионтами выступают представители многих несовершенных грибов – *Coniothyrium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Cephalosporium*. В основе взаимоотношений симбионтов в этой ассоциации лежит способность *Metallogenium* разлагать перекись водорода, защищая тем самым грибы, не образующие каталазы, от токсического действия перекиси. Осаждение марганца в этом случае – побочный процесс, сопряженный с удалением перекиси водорода.

Среди гетеротрофных марганецоксилирующих микроорганизмов известны те же виды, которые участвуют в окислении железа. Это почвенные артробактерии, олиготрофные *Huphomicrobium* и *Pedomicrobium*, стебельковые бактерии рода *Seliberia* и микоплазмы *Gallionella*. Многие почвенные грибы, бактерии и актиномицеты способны не только окислять неорганические соли марганца, но также могут освобождать и окислять марганец из металлорганических соединений. Бактерии проводят окисление марганца в условиях нейтральной среды, а грибы – в зоне слабокислых значений pH. Окисление марганца активно протекает в ризосфере растений риса. В результате активности ризосферных микроорганизмов на корнях риса образуются ризоконкреции, содержащие марганец и значительное количество *Metallogenium*. В почвах рисовых полей облигатные и факультативно анаэробные бактерии родов *Bacillus*, *Clostridium*, *Desulfotomaculum* участвуют в мобилизации марганца путем его восстановления и иммобилизации в результате поглощения его растворимых форм. Восстановление марганца – неспецифическая реакция, которую могут проводить многие бактерии-полиредуктанты (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Влияние почвенных микроорганизмов на превращения марганца достаточно хорошо установлено и доказано, что позволило Ж. Пошону и Г. де-Баржаку (1960) предложить цикл этого элемента на основе процессов биологического окисления и восстановления (рис. 95).



Рисунок 95 – Биогеохимический цикл марганца

Среди множества форм марганца лишь две – водорастворимая и обменная – легко доступны для растений. Относительно доступны фосфат и карбонат марганца, а также гидроксиды и оксиды этого элемента, поскольку они представляют собой ближайший резерв для пополнения водорастворимой и обменной фракций. Марганец, связанный с органическим веществом, потенциально доступен для растений: при разложении органических соединений он может переходить в усвояемую форму. Марганец, входящий в кристаллическую решетку минералов, растения извлекать не могут.

Марганец проходит в почве несколько циклов миграции: почвенный годичный, почвенный многолетний, а также участвует и в общем геохимическом круговороте.

Динамику марганца в почвенном годичном цикле обычно характеризуют в отношении его подвижных, т. е. легкорастворимых и обменных форм. Необходимо, однако, полнее учитывать пополнение и уменьшение фондов этих форм в результате перехода их в труднорастворимые и устойчивые соединения и обратно.

Наибольшее количество подвижного марганца в почвах содержится весной в условиях насыщения почвы водой и развития восстановительных процессов. По мере подсыхания почвы содержание подвижного марганца уменьшается в результате окисления и снижения растворимости его соединений. Развитие жизнедеятельности растений и микроорганизмов в летний период обуславливает новое увеличение содержания подвижного марганца за счет его освобождения из минерализованных органических остатков и восстанавливающего действия некоторых органических соединений. В осенний период можно ожидать, что, несмотря на усиление восстановительных процессов за счет большего увлажнения почвы, будут преобладать процессы потребления подвижного марганца растительностью, особенно при формировании высокого урожая. Именно в этот период возможно интенсивное восстановление гидрооксидов марганца высших степеней окисления, а также усиление процессов перехода обменного марганца в раствор. Количественные и качественные особенности почвенного годичного цикла, с одной стороны, определяют уровень снабжения доступным марганцем растений, с другой стороны, являются одним из этапов геохимической эволюции почв.

Имеет свои особенности режим марганца в почвах рисовых полей. Специфические условия, имеющиеся в рисовом поле, в значительной степени влияют на подвижность марганца и его доступность растениям. Снижение окислительно-восстановительного потенциала почвы с 600-650 мВ до 200-250 мВ, имеющее место в условиях полного затопления, сопровождается мобилизацией подвижных форм этого элемента, тем не менее, резкого возрастания содержания подвижного марганца в почве под рисом не происходит, а в отдельных случаях количество его даже в какой-то степени уменьшается. Последнее объясняется значительным выщелачиванием двухвалентного марганца из почвы, а также поглощением его рисом.

Почвенный многолетний цикл миграции марганца более дифференцирован для различных почвенных зон, а также интразональных условий. При слабом дренаже и высоком уровне грунтовых вод наблюдается восстановление марганца до двухвалентного и активная миграция его в почве и за ее пределы. Окислительные процессы приводят к образованию труднорастворимых соединений и даже к необратимому осаждению марганца.

Кислая реакция среды ($\text{pH} < 4,0$) вызывает выщелачивание из почвы почти всего марганца, тогда как щелочная ($\text{pH} 7-8$) обуславливает высокое содержание нерастворимых и недоступных для растения соединений марганца. При высокой влажности наблюдается наивысшее содержание обменного марганца, низкая влажность косвенно приводит к снижению содержания подвижного марганца.

Прямая зависимость установлена между содержанием гумуса, илистой фракции и обменных оснований, буферностью по отношению к кислым растворам и подвижностью марганца. Указанные зависимости управляют элементарными процессами, протекающими в почвенном многолетнем цикле, и определяют тип распределения марганца в почвенных профилях.

Третий цикл миграции, в котором участвует и почвенный марганец, является геохимическим.

По данным А.П. Виноградова дерново-подзолистые почвы содержат 0,06–0,09 % валового марганца, серые лесные – 0,06–0,20, каштановые – 0,10–0,28, черноземы – 0,08–0,09, красноземы – 0,05–0,08, сероземы – 0,08–0,29 %. На долю водорастворимой фракции марганца приходится от 5 до 50 % общего содержания микроэлемента в почве. Содержание подвижных форм марганца (водорастворимой, обменной и частично связанной с органическим веществом) варьирует в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья от 1 до 1000 мг/кг. Наименьшее его количество обнаружено в карбонатных и перегнойно-карбонатных почвах со щелочной реакцией. Подвижного марганца меньше в черноземах и их засоленных разновидностях и, наоборот, больше в почвах болотного типа. В последних практически весь марганец может находиться в подвижной форме. Дерново-подзолистые почвы содержат подвижного марганца 50–150 мг/кг, черноземы – 1–75, сероземы – 1,5–125, каштановые и бурые почвы – 1,5–75 мг/кг. В почвах Краснодарского края подвижного марганца содержится в пределах 10–250 мг/кг, причем, это количество в значительной степени изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных реакций, происходящих в почве, от ее кислотности или щелочности.

4.9.15 Медь

Оптимальным уровнем обеспеченности растений медью считается ее содержание в почве не ниже 2,5–3,5 мг/кг. При более низком ее содержании проявляются признаки медной недостаточности: повышается интенсивность транспирации и дыхания листьев; нарушается регулирующий механизм устьиц; ослабляется фотосинтез и активность ферментов группы оксидоредуктаз.

М.Я. Школьник, 1974

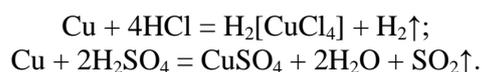
Кларк меди в земной коре равен 0,01 %, литосфере – $1 \cdot 10^{-2}$, водах Мирового океана – $2 \cdot 10^{-6}$, почве – $2 \cdot 10^{-3}$, растениях – $2 \cdot 10^{-4}$ %; биофильность – $6,6 \cdot 10^{-1}$, талассофильность – $1 \cdot 10^{-4}$, технофильность – $1 \cdot 10^8$.

В глобальном масштабе содержание меди в почвах Земного шара измеряется от 0,1 до 3700 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 5-50 мг/кг. Лучше всего обеспечены медью красноземы и желтоземы, а песчаные и органические почвы характеризуются низким ее содержанием. Содержание меди в почвах, относящихся к одному генетическому типу, весьма изменчивое. Нередко эти изменения более существенны, чем наблюдаемые различия между типами почв. В эталонном курском черноземе меди содержится 26 мг/кг, а в большинстве почв Северного Кавказа – 20-35 мг/кг.

В почвах медь обычно находится в двухвалентной форме. Наиболее распространенными медьсодержащими минералами являются гидрокуприт, меланконит, гидротенорит, а в районах медных месторождений халькопирит и малахит. Легкорастворимыми и подвижными соединениями меди являются соли минеральных кислот – сульфаты, хлориды, нитраты и соли органических кислот – лимонной, уксусной, молочной, муравьиной. Однако содержание этих солей в почвах ничтожно. В большой мере доступен растениям обменно-поглощенный ион меди на поверхности минеральных коллоидов; доступность ионов меди поглощенных органическими коллоидами сравнительно низка. Труднорастворимы и малоподвижны – сульфиды, гидроксиды, оксиды, фосфиды и оксалаты меди.

Содержащиеся в почвах формы меди могут быть также подразделены на четыре группы: 1) медь, входящая в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы; 2) медь, находящаяся в соединениях с органическим веществом почвы; 3) медь, находящаяся в поглощенном состоянии на поверхности коллоидных частиц почвы; 4) водорастворимые формы меди.

Медь интенсивно сорбируется твердой фазой почв, особенно монтмориллонитовой минеральной частью ее коллоидно-дисперсной фракции. Поскольку в монтмориллоните наряду с сорбцией наружной поверхностью частиц может иметь место обмен на ионы меди обменных ионов кристаллической решетки минерала, то связывание меди оказывается более прочным и она менее подвижна. При взаимодействии с гумусовыми веществами почвы медь образует низкомолекулярные комплексы. Из них при взаимодействии ионов меди с фульвокислотами формируются соединения хелатного типа, подвижные и растворимые в кислой среде. Образующиеся в почвах гуматы меди малоподвижны. Особенно прочные нерастворимые комплексы меди с органическими соединениями образуются в нейтральной среде. При pH=7 она практически вся связывается, ионная форма отсутствует. То, что медь более прочно связана органическими веществами почвы, чем кальций и магний, говорит о внутрикомплексной ее связи, т. к. именно медь и другие тяжелые металлы с недостроенными внешними электронными оболочками атомов, с малым атомным объемом и большой плотностью заряда иона более склонны к образованию комплексных, в т. ч. и внутрикомплексных соединений. Ионы меди реагируют с обменными катионами почвенного поглощающего комплекса, вытесняя ионы алюминия и водорода. Они способны вступать в реакции с кислотами, которые поступают в почвы и почвообразующие породы с «кислотными» дождями и от различных производств:



В почвенных растворах медь вступает в реакцию с аммиаком:



Она также взаимодействует с карбонатами и сульфатами с образованием комплексов типа $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В кислой среде почв возможны соединения: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , CuCl_2 , CuCO_3 ; нейтральной – $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; щелочной – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Гидроксид двухвалентной меди может реагировать с растворами сильных оснований с образованием гидрокомплексов – $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

Процессы, контролирующие поведение меди в большинстве почв, связаны с адсорбцией, окклюзией и сосаждением, образованием органических хелатов и комплексообразованием, микробиологической фиксацией. Количество связанной микроорганизмами меди меняется в широких пределах и зависит от ее валовых запасов и почвенно-климатических условий.

Микробиологическая фиксация меди является важным звеном в ее экологическом круговороте. Она может иметь большое значение как для круговорота микроэлемента в почве, так и доступности его растениям. За год, в течение которого сменяется в среднем 11 поколений микробиоты, в общий биологический круговорот включается около 80 кг/га меди.

Возможны два главных типа поглощения меди микроорганизмами. Первый включает неспецифическое связывание катионов на поверхности клеток, в слоях слизи и на внеклеточных матрицах. Второй представляет собой внутриклеточное поглощение, зависящее от метаболического процесса. Входя в простетическую группу оксидаз, например, тирозиназы, полифенолоксидазы, лакказы, оксидазы аскорбиновой кислоты, медь является необходимым элементом для микроорганизмов. Отсюда понятна ее причастность к разложению растительных и животных остатков в почве. С другой стороны, значительная аккумуляция меди микробиотой может привести к существенному уменьшению содержания ее подвижных форм.

Содержание меди в почвенных профилях различается как по отдельным горизонтам, так и по почвенным типам. Будучи элементом биогенной аккумуляции, медь концентрируется в верхнем органо-аккумулятивном горизонте. Особенно много меди в торфяных почвах, где она содержится в форме малодоступных для растений комплексных соединений. В отличие от торфяных почв, в черноземах, хотя и происходит закрепление меди гумусом, но нейтральная, а иногда и слабокислая реакция вызывает переход меди в водорастворимое состояние и доступность ее тем самым для растений повышается. В некоторых случаях в черноземах и серых лесных почвах встречается даже избыток подвижной меди.

Для питания растений особое значение имеет не валовое содержание меди, а количество ее подвижных форм в почве. Эта форма меди не является химически индивидуальным соединением, а характеризует наиболее растворимую часть ее валового запаса, переходящую в вытяжки разбавленных кислот (1 н HCl). Содержание подвижной меди в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья в большинстве случаев колеблется в пределах 1-30 мг/кг, в различных почвах Краснодарского края – 3-9 мг/кг.

Преобладающей в почве подвижной формой меди являются двухвалентные катионы, однако, могут присутствовать и другие ионные формы (рис. 96; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Ионы меди способны прочно удерживаться в обменных позициях как на неорганических, так и на органических веществах.

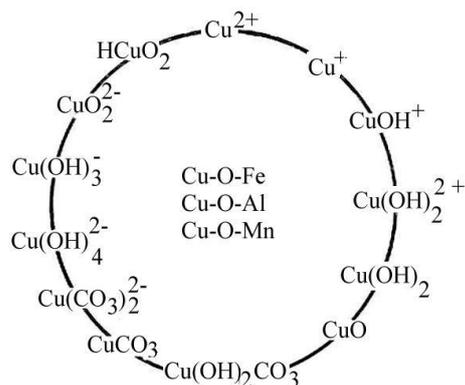


Рисунок 96 – Ионные формы, соединения и химические связи меди, проявляющиеся в почвах

Факторами, увеличивающими подвижность меди в почве, являются: 1) повышение концентрации водородных ионов в почве, т. е. подкисление; 2) внесение физиологически кислых азотных и калийных минеральных удобрений; 3) минерализация органического вещества микроорганизмами; 4) накопление в почве нитратов и аммиака. На кислых песчаных почвах, обладающих малой емкостью поглощения, медь может вымываться, что ведет к уменьшению валовых запасов этого элемента в почве. К факторам, уменьшающим подвижность меди в почве и поступление ее в растение, относятся известкование почв и связывание меди в форме комплексных органических соединений.

Подвижность и доступность растениям меди находится в тесной связи и с окислительно-восстановительным состоянием почвы. Усиление восстановительных процессов в почве сопровождается снижением подвижности меди. Одной из причин снижения подвижности элемента в данном случае считается образование нерастворимых ее соединений – гидрокарбонатов, сульфидов и фосфидов. Повышению подвижности меди способствует усиление процессов аммонификации и нитрификации в почве.

Важным компонентом биохимического круговорота меди является атмосферно-гидросферный перенос. Общее поступление микроэлемента в атмосферу составляет около 75 тыс. т/год, из которых от 5 до 13 тыс. т осаждаются в океанах с атмосферными осадками и сухими выпадениями. Примерно 75 % поступившей в атмосферу меди имеет антропогенное происхождение.

4.9.16 Молибден

Наиболее растворимы в воде и доступны для растений соединения шестивалентного молибдена в нейтральной и слабощелочной среде. На кислых почвах молибден мало доступен растениям, поэтому в таких условиях сказывается положительно внесение молибденовых удобрений.

А.И. Войнар, 1962

Кларк молибдена в земной коре равен $1 \cdot 10^{-3} \%$, литосфере – $3 \cdot 10^{-4}$, водах Мирового океана – $1 \cdot 10^{-7}$, почве – $3 \cdot 10^{-4}$, растениях – $2 \cdot 10^{-5} \%$; биофильность – $1,8 \cdot 10^0$, талассофильность – $1 \cdot 10^{-2}$, технофильность – $4 \cdot 10^8$.

В природе молибден находится в виде дисульфидов, молибдатов, оксидов и других соединений в различных рассеянных минералах. К наиболее важным минералам молибдена относятся молибденит, молибдит, ильземаннит, вульфенит, повелит, ферромолибдит, гиллагит, линдгрениит, белонозит и патераит. В виде примесей молибден входит в состав таких минералов как плагиоклаз, пироксен, олифин, сфен, циркон, магнетит, ильменит, гиперстен, роговая обманка. Кристаллохимия Mo^{4+} определяется размерами его радиуса, высокой плотностью заряда и в связи с этим сильными поляризационными свойствами. Молибден способен изоморфно замещать Ti в TiO_2 ; в ильмените, магнетите: Fe^{2+} , Fe^{3+} , иногда Si^{4+} ($\text{MoO}_4^{2-} - \text{SiO}_4^{4-}$) и алюминий, но может образовывать и собственные минералы.

В гипергенной зоне молибден встречается преимущественно в шестивалентном состоянии в виде молибдат-иона. В щелочной среде при дефиците кислорода молибден может присутствовать и в пятивалентном состоянии. Однако все элементы, имеющие валентность выше четырех, не сохраняются в природе в виде катионов, т. к. образуют с кислородом комплексные анионы. Эти комплексные анионы образуют с ионами, оказывающими высокое поляризующее действие, трудно растворимые соединения, которые слабо подвержены миграции. Состав молибдатов в общем виде изображают в виде формулы: $\text{Me}(\text{MoO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В качестве Me могут быть ионы Ca, Pb, реже Cu, V и Fe. В основе структур этих минералов лежат деформированные тетраэдры $(\text{MoO}_4)^{2+}$, которые близки по кристаллохимическим свойствам тетраэдрам WO_4^{2+} . По этой причине довольно часто встречаются изоморфные смеси молибдатов и вольфраматов. Молибден, как правило, связан со щелочными и плагиоклазовыми полевыми шпатами.

Содержание молибдена в почвообразующих породах земной коры довольно постоянно, некоторое повышение наблюдается только в кислых изверженных породах и особенно в осадочных породах, богатых органическим веществом.

На земной поверхности, особенно в щелочных условиях, четырехвалентный молибден легко окисляется до молибдатов, многие из которых сравнительно растворимы. В ландшафтах сухого климата этот элемент легко мигрирует, накапливаясь при испарении в соленых озерах и солончаках. Во влажном климате, в кислых почвах он часто малоподвижен. Валовое содержание молибдена в почвах колеблется от 0,2 до 36 мг/кг. Наиболее высоким средним содержанием молибдена отличаются черноземы, бедны им каштановые почвы и сероземы; промежуточное положение занимают красноземы и подзолистые почвы.

Различия в обеспеченности почв отдельных природных регионов молибденом обусловлены, прежде всего, разными запасами элемента в почвообразующих породах. Лишь иногда они выступают как следствие почвообразования, гидрогенной миграции солей и других гипергенных процессов. Содержание молибдена в почвах в значительной степени зависит от их гранулометрического состава. Наиболее бедны почвы легкого гранулометрического состава – песчаные и супесчаные. Глинистые и суглинистые почвы, как правило, богаче этим элементом. Отмечено также, что более плодородные окультуренные почвы содержат больше молибдена, чем неокультуренные. Низким содержанием элемента отличаются также почвы, сформировавшиеся на серпентинитах.

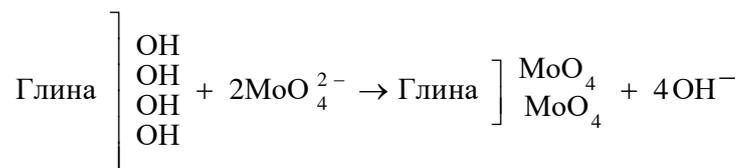
В процессе почвообразования происходит биогенная аккумуляция молибдена в перегнойно-аккумулятивном горизонте. При подзолообразовании, наряду с биогенным накоплением, идет частичная миграция микроэлемента из верхней части профиля в нижнюю. В сильнооподзоленных почвах

повышенное количество молибдена содержится в перегнойно-аккумулятивном и иллювиальном горизонтах. Расположенный между ними элювиальный горизонт, как правило, беден этим элементом.

По интенсивности миграции по почвенному профилю молибден занимает пятое место в ряду в порядке уменьшения: I, Sr, Ni, Ga, Mo, V, Be, Co, Cr, B, Ba, Zr, а по величине коэффициента водной миграции – третье после йода и серебра: I, Ag, Mo, Pb, Co, Mn, V, Ti.

Биогенное накопление в перегнойно-аккумулятивном горизонте объясняется фиксацией молибдена органическим веществом почвы, а повышенное количество элемента в иллювиальном горизонте – большим содержанием илестых частиц и способностью присутствующих здесь окислов железа и алюминия прочно закреплять мигрирующий сверху молибдат-ион.

Подобно фосфат-ионам, молибден сорбируется на глинных минералах и гидроксидах железа и алюминия. Поглощение молибдат-ионов глинными минералами идет с подщелачиванием среды по следующей схеме:

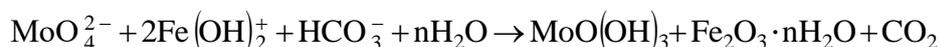


Обменная сорбция молибдена глинами может происходить и в виде иона $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}^-$. Количество сорбированных молибдат-ионов и прочность сорбций зависят от реакции среды. Связь между pH раствора и количеством сорбированного молибдена выражается кривой, близкой к параболе, с максимумом адсорбции при pH 4-5.

Процессы сорбции на гидроксидах железа и алюминия протекают по той же схеме, что и обмен на глинных минералах. В результате обмена на поверхности гидроксидов железа и алюминия образуются соединения молибдата железа следующего состава: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_4$. Процесс осаждения молибдена железом и алюминием в большинстве случаев происходит за счет обмена на ион OH^- . В процессе обмена образуются полимолибдаты. Отношение Mo : Al постоянно и соответствует формуле $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2 \cdot \text{MoO}_4$. Наименьшая растворимость молибдата алюминия наблюдается при pH 2,7. Поэтому сильнокислые почвы, имеющие большое количество активных соединений железа, должны прочно фиксировать молибден; слабокислые поглощают его с образованием соединений с гидроксидами алюминия. В почвах возможна необменная фиксация молибдена гидроксидами железа и алюминия с образованием внутрикоординационных цепочечных комплексов. Более энергичное поглощение молибдена идет на свежесоздаваемых гидроксидах. При растворении молибденсодержащих гидроксидов железа наблюдается тесная корреляционная связь между количеством молибдена и железа, переходящих в раствор.

В почве основная масса молибдена сорбируется на полутороксидах железа и алюминия; лишь около 2 % фиксируется на глинных минералах. Это подтверждается: 1) прямой зависимостью содержания валового, химически связанного молибдена и Fe_2O_3 ; 2) тем, что на долю связанного железа приходится около 70 % валового молибдена; 3) близким совпадением растворимости почвенного молибдена с растворимостью природных молибденсодержащих гидроксидов железа в зависимости от pH. С повышением pH молибден делается легкоподвижным и быстро выщелачивается из верхних горизонтов

почв. Миграция молибдена возможна путем диффузии и передвижения с почвенным раствором. Характер миграции элемента зависит от содержания его подвижных соединений в почве. Передвижения молибдена за счет диффузии преобладают, когда его концентрация в насыщенном растворе меньше 0,004 мкг/мл. Миграция молибдена с почвенным раствором происходит, когда его концентрация в почвенном растворе превышает эту величину. В условиях восстановленной среды и щелочной реакции почвенного раствора соединения молибдена могут выпадать в осадок:



Молибден способен взаимодействовать не только с минеральными компонентами, но и с органическим веществом почвы. Он адсорбируется коллоидальными продуктами разложения растительного материала в интервале рН от 1 до 4, с максимальным поглощением при рН=1,5, и гумусовыми веществами почв в более широком интервале рН – от 1,5 до 6,5.

Молибден может образовать прочные связи с соединениями, содержащими гидроксильные группы. Он в силу своих химических свойств склонен к комплексообразованию и может вступать в реакции с простыми и сложными органическими соединениями. Комплексообразование молибденовой кислоты с винной, лимонной, щавелевой и другими карбоновыми кислотами происходит за счет кислородного атома по типу гетерополикислот, а также по типу комплексов молибдена с фенолами. Все органические оксисоединения, содержащие гидроксильную группу (ОН⁻) в ортоположении, – спирты, фенолы, оксикислоты и другие многоосновные кислоты, способны образовывать с молибденом водорастворимые комплексы, а с металлами, катионами и аминами давать нерастворимые соли. Гуминовые кислоты непосредственно не могут связывать анионы путем адсорбции. Процессам адсорбции вначале должно предшествовать восстановление MoO_4^{2-} в пятивалентный молибден, который в виде катиона легко уже связывается с гуминовой кислотой. Образование молибденфульватных комплексов идет по типу образования гетерополикислот. Процессы образования этих комплексов в почве протекают менее энергично, чем молибденгуматных, что, вероятно, связано с менее выгодной пространственной ориентацией карбонильных групп в молекуле фульвокислоты при переходе ее в димеризованное состояние по сравнению с гуминовой. Закрепление молибдена органическим веществом почв может происходить только при рН 1-2, а при рН 5-7 в присутствии гумусовых веществ он остается в растворе.

Содержащийся в почвах молибден входит в состав кристаллической решетки первичных и вторичных минералов (труднодоступный для растений), глинистых минералов и коллоидных оксидов алюминия и железа (в форме MoO_4^{2-}), органического вещества почвы (эта форма доступна для растений после минерализации органического вещества) и значительно реже встречается в форме водорастворимых соединений.

Превращения молибдена в почве происходят по циклу, имеющему обратный ход (рис. 97; Amin J.V., Joham H.E., 1958). Из приведенной схемы следует, что окислительные процессы в почвах способствуют повышению доступности молибдена и, наоборот, восстановительные – делают его малодоступным. Восполнение растворимого элемента осуществляется за счет

превращений в системе трехокись молибдена MoO_3 – солевая форма. В кислом интервале pH такая реакция идет в сторону образования MoO_3 , в щелочном – увеличения содержания растворимых солей элемента.

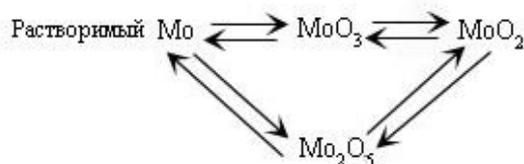


Рисунок 97 – Трансформация молибдена в почве

Формы соединений, подвижность и миграция молибдена в почве определяются: 1) содержанием и характером соединений их в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержанием в ней глинистых минералов, свободных полутораоксидов алюминия, железа, реакцией среды, водным и окислительно-восстановительным режимом; 3) равновесием между органическими и минеральными соединениями элемента в системе твердая фаза–почвенный раствор; 4) круговоротом в системе почва–растение.

Подвижность молибдена в почвах и его доступность растениям определяются рядом факторов. Концентрация молибдена в почвенном растворе является функцией равновесия с молибденсодержащими минералами и считают, что в почве могут существовать разные формы растворимых молибдатов. Наиболее важными регуляторами содержания микроэлемента являются следующие равновесные системы:



Сдвиг равновесия в сторону образования гидроксидов элементов способствует соосаждению молибдена. В системе $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$, которую следует рассматривать как карбонатно-бикарбонатную буферную, важное значение имеет парциальное давление CO_2 . Увеличение давления в почвенном растворе способствует образованию растворимых бикарбонатов, в т. ч. и молибдена, тогда как его уменьшение ведет к формированию труднорастворимых карбонатов, в т. ч. и молибдена, которые выпадают из раствора.

Количество подвижного молибдена тесно коррелирует с валовыми запасами его в почве. В оксалатную вытяжку переходит примерно 5–10 % его валового содержания. Недосток молибдена, как правило, наблюдается на дерново-подзолистых почвах, осушенных кислых торфяниках, серых лесных почвах и выщелоченных черноземах. Это объясняется тем, что в кислых почвах ионы молибдена связываются полуторными оксидами алюминия и железа и становятся слабодоступными для растений. Изучение влияния pH на формы молибдена в разбавленных растворах показало, что при pH равном 5 и выше преобладает форма MoO_4^{2-} , при pH 4,5–2,5 наряду с MoO_4^{2-} присутствуют HMoO_4 и H_2MoO_4 , при pH 2,5–1,0 господствует H_2MoO_4 и, наконец, при pH равном 1 H_2MoO_4 исчезает и появляются катионные формы. Принимая во внимание, что большинство почв имеют $\text{pH} > 5$, можно считать, что в педосфере анионная форма микроэлемента MoO_4^{2-} является преобладающей (Ильин В.Б., 1973).

К факторам, увеличивающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, относятся увеличение концентрации в почвенном растворе

анионов OH^- , PO_4^{3-} , COOH^- (наблюдается при внесении извести, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и фосфорных удобрений) и минерализация органического вещества почвы. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, относят увеличение концентрации ионов H^+ ; обогащение почвы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$; внесение физиологически кислых минеральных удобрений без сочетания с известью; закрепление молибдена гуминовыми кислотами почвы. Дефицит молибдена в почве может создаваться при внесении серных удобрений. Причина отрицательного влияния сульфатов, возможно, заключается в их подкисляющем действии на почву. Это влияние может быть связано с конкуренцией за место поглощения на корнях ионов MoO_4^{2-} и SO_4^{2-} , имеющих одинаковую величину и несущих одинаковые заряды.

На подвижность молибдена существенное влияние оказывают и окислительно-восстановительные процессы. Высокая степень увлажнения почвы приводит к уменьшению содержания в ней подвижного молибдена, в результате более интенсивного развития восстановительных процессов.

4.9.17 Цинк

На подвижность цинка в почве влияют и проводимые агротехнические приемы. К таким приемам, приводящим к повышению подвижности этого элемента в почве, относятся: внесение физиологически кислых азотных удобрений, обогащение почвы органическим веществом и усиление микробиологической активности почвы. Уменьшение подвижности цинка в почве вызывают: известкование и одностороннее внесение фосфорных удобрений в повышенных дозах.

В.В. Акимцев, 1962

Кларк цинка в земной коре равен 0,02 %, литосфере – $8,3 \cdot 10^{-3}$, водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-6}$, почве – $5 \cdot 10^{-3}$, растениях – $3 \cdot 10^{-4}$ %; биофильность – $2 \cdot 10^0$, талассофильность – $6 \cdot 10^{-4}$, технофильность – $4 \cdot 10^8$.

По геохимическим свойствам цинк – халькофильный⁶⁴ и литофильный элемент. Наибольшие концентрации его – в железисто-магнезиальных и марганцевых минералах, в ассоциации с двухвалентным железом, магнием, марганцем и другими близкими по ионным радиусам элементами. В почвообразующих породах и педосфере цинк представлен рядом минеральных и органических соединений. В процессе выветривания цинк легко переходит в раствор в виде сульфатов и хлоридов и переносится поверхностными и грунтовыми водами. При выветривании цинковых месторождений может образоваться зона вторичного цинкового обогащения, где цинк вторично отлагается в виде сульфида, оксида, карбоната или силиката. Этот процесс может привести к полному извлечению цинка из вышележащих рудных тел, поскольку ион Zn^{2+} очень подвижен и находится на границе между растворимыми катионами и элементами гидролизатов.

Цинк почв входит в состав таких минералов, как биотит, амфиболы, пироксены. Он содержится также в некоторых разновидностях монтмориллонита (соконит), где замещает в октаэдрах алюминий. Наиболее распространены в коре выветривания карбонаты (преимущественно смитсонит) и силикаты (каламин). Широко развиты так называемые цинксодержащие глины,

64 Халькофильный – близкий по химическим свойствам к меди.

обычно рассматриваемые как механические смеси каламина или смитсонита с каолином и другими глинистыми минералами. Содержание цинка в почвах мира изменяется в пределах 10-300 мг/кг. В пахотном 0-20 см слое основных типов почв Российской Федерации и стран ближнего зарубежья содержится 20-90 мг/кг цинка. За эталон содержания валового цинка принято его количество в курском черноземе – 52 мг/кг почвы. В черноземах Кубани валовое содержание цинка колеблется в пределах 50-75 мг/кг.

В почвах, не подверженных техногенным воздействиям, существует прямая зависимость между валовым содержанием цинка в почве и в материнской породе. В ее основе лежат механизмы поведения элемента при выветривании горных пород, минералов и при почвообразовании. При разрушении пород освобождающиеся ионы цинка фиксируются и удерживаются компонентами почв. Глинистая часть почв, органическое вещество, оксиды и гидроксиды железа наиболее ответственны за уровень содержания этого элемента в почве. Причина колебаний содержания цинка в почве заключается в фациальном различии пород, а также обусловлена поверхностным, т. е. эрозионным стоком и неоднородностью растительного покрова. Вариабельность содержания цинка в почвах Русской равнины возрастает с юга на север, от каштановых и сероземных к серым лесным и дерново-подзолистым почвам бореального пояса, что совпадает с параллельным увеличением варьирования состава пород, содержания гумуса, суммы поглощенных оснований в том же направлении.

Распределение цинка по профилю почв, как правило, достаточно равномерное, и различные колебания связаны с содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов, а также с палеопроцессами почвообразования, если они существенно влияют на современный состав почв и педогенез.

Цинк в почвах находится в водорастворимой, обменно-поглощенной минеральными и органическими коллоидами формами, в виде труднорастворимых химических соединений (гидроксиды, карбонаты, фосфиды и сульфиды), в составе органического вещества почвы, в кристаллической решетке почвенных минералов. Все соединения цинка, за исключением находящихся в кристаллической решетке почвенных минералов, в различной степени используются растениями. Количество цинка, находящегося в почве в водорастворимом состоянии, ничтожно мало. На ее долю приходится около 1 % валового содержания цинка в почве. Водорастворимые и обменные формы цинка обычно более доступны растениям. Основной и наиболее распространенной формой микроэлемента считается Zn^{2+} , однако, в почвах могут присутствовать и другие ионные формы (рис. 98; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Двухвалентный ион цинка – Zn^{2+} энергично поглощается почвенными коллоидами и слабо передвигаются по почвенному профилю, коллоидная фракция почв лучше удерживает цинк, чем грубодисперсная. Ионы цинкаты в щелочных условиях более подвижны, т. к. отрицательный заряд цинкаты способствует уменьшению поглощения их почвой.

Подвижность цинка в почвах и его доступность растениям зависят от pH почвенного раствора, от содержания в почве карбонатов и органических веществ. Недосток цинка в почвах проявляется при pH 6,0–8,0. Гидроксиды цинка амфотерны, т. е. в зависимости от pH среды ведут себя то, как слабое основание, то, как слабая кислота: при pH 6,5–8,0 происходит образование цинкаты, однако, растворимость соединений цинка при этом не всегда увеличивается. При

титровании едким натром разведенных растворов солей цинка, находящихся в равновесии с бентонитовыми глинами, содержание цинка в растворе при pH 6,0 достигает минимума. При pH 6,5 растворимость соединений цинка снова начинает повышаться, что связано с образованием цинката натрия. Кривая титрования раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ носит другой характер, поскольку при этом образуется малорастворимый цинкат кальция: растворимость цинка в этом случае начинает падать при pH 6,5 и достигает минимума при pH 8,0. Последующее повышение pH до 11,0 не приводит к увеличению растворимости цинка. Следовательно, в почвах, содержащих карбонат кальция, подвижность цинка будет очень мала, и известкование почвы уменьшит растворимость цинка.

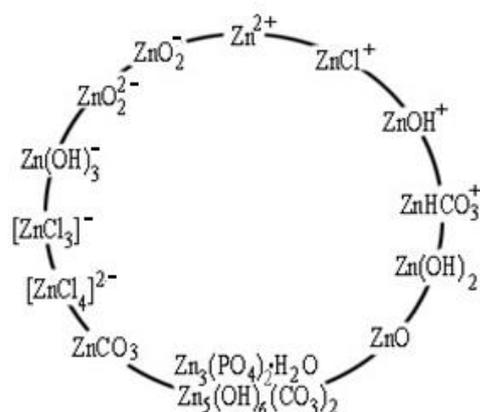


Рисунок 98 – Ионные формы и соединения цинка, присутствующие в почвах

Важным фактором, влияющим на доступность цинка, является органическое вещество почвы, повышенное содержание которого значительно снижает доступность цинка; связывается цинк и с гуминовыми кислотами почвы. Цинк, вступая в обменные реакции с гуминовыми и фульвокислотами, а также с минеральными ионообменниками, закрепляется в почве благодаря образованию слабо диссоциирующих соединений. Особенно характерно связывание цинка гуминовыми кислотами: растворимые в воде гуматы щелочных металлов коагулируют под действием растворимых солей цинка вследствие образования труднорастворимых гуматов цинка. Этим, в частности, объясняется закрепление цинка в черноземных почвах, богатых гуминовыми кислотами и соединениями. Связанный гуминовыми кислотами цинк служит резервом подвижного цинка в почвах. Подвижность цинка в почвах снижается также в присутствии растворимых фосфатов, т. к. фосфат цинка малорастворим. При увеличении содержания в почвенном растворе минеральных солей или диоксида углерода и в присутствии соды подвижность цинка повышается. Прослеживается связь между подвижностью этого элемента и окислительно-восстановительным режимом почвы: с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала почвы она снижается. Это происходит в основном из-за образования нерастворимых фосфидов и сульфидов цинка.

4.9.18 Ванадий

В давние-давние времена на далеком севере жила Ванадис, прекрасная и любимая всеми богиня. Однажды кто-то постучался в ее дверь. Богиня удобно сидела в кресле и подумала: «Пусть он постучит еще раз». Но стук прекратился, и кто-то отошел от дверей. Богиня заинтересовалась: кто же этот скромный и неизвестный посетитель? Она открыла окно и увидела того, кто уходил. «Увы, – сказала она себе. – Это не кто иной, как старина Велер. Конечно, он вполне заслуживает внимания. Если бы он проявил немного больше интереса, он бы получил его». Через несколько дней богиня вновь услышала, что кто-то стучится к ней, но на этот раз стук настойчиво продолжался до тех пор, пока она не встала и не открыла дверь. Перед ней стоял молодой красавец Нильс Селфстрем. Очень скоро они полюбили друг друга, и у них появился сын, получивший имя Ванадия. Это и есть имя того нового металла...

Й. Берцелиус, 1831

Кларк ванадия в земной коре равен $2 \cdot 10^{-2}\%$; литосфере – $1,5 \cdot 10^{-2}$; водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-8}$; почве – $1 \cdot 10^{-2}$; растениях – $1 \cdot 10^{-4}\%$; биофильность – $6,6 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $2 \cdot 10^{-4}$, технофильность – $8 \cdot 10^{-6}$.

Ванадий относится к числу рассеянных химических элементов, в небольших количествах встречается почти повсеместно. Наибольшая концентрация ванадия свойственна титаномагнетитам, ильменитам, рутилам и сфенам. В осадочных образованиях он приурочен к соединениям железа, битумам, фосфатам, глинным минералам (иллит), сульфидам. Трех- и четырехвалентный ванадий способен изоморфно замещать Ti^{3+} , Ti^{4+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Nd^{3+} , Ta^{5+} , Cr^{4+} , Ca^{2+} , Al^{3+} . На способность ванадия к изоморфизму влияет не только близость величины ионного радиуса, но и тип кристаллической решетки. Так, он способен замещать алюминий в шестерной координации (слюда, пироксены, гранаты, шпинели) и не способен замещать его в четверной координации (полевые шпаты). Пятивалентный ванадий склонен к изоморфному замещению Be^{2+} , P^{5+} , Se^{6+} , Cr^{6+} , Si^{4+} , Ge^{4+} и As^{5+} .

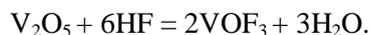
Содержание ванадия в почвах варьирует в пределах 20–600 мг/кг и в среднем составляет 100 мг/кг. В основных почвенных разностях Российской Федерации содержание его колеблется от 25 до 380 мг/кг. Максимальное количество ванадия характерно для луговых почв (85–380 мг/кг) и черноземов (40–160 мг/кг); минимальное – для подзолистых (20–90 мг/кг), каштановых и бурых почв (25–60 мг/кг).

Содержание ванадия в почве меняется в зависимости от состава материнской породы: почвы, развившиеся на покровных суглинках, более богаты ванадием по сравнению с почвами, образовавшимися на морене, а почвы, развившиеся на песках, наиболее бедны этим элементом.

Отмечается четко выраженная биологическая аккумуляция ванадия в верхнем, перегнойно-аккумулятивном горизонте дерново-подзолистых почв и, наоборот, пониженное его содержание в подзолистом горизонте вследствие вымывания в нижележащие слои. Содержание ванадия в почвенных горизонтах часто следует параллельно количеству в них железа.

Помимо естественных факторов, определяющих концентрацию ванадия в почве, имеет место и техногенное его накопление. По данным

Т.В. Хабаровой и В.А. Хабарова (1998), изучавших особенности поведения техногенного ванадия, в почве его соединения значительно трансформируются. В почвенном растворе ванадий в форме пентаоксида диванадия (V_2O_5) взаимодействует с водой с образованием неустойчивой сильной кислоты $H_4[V_{10}H_2O_{28}]$, а также с кислотами, щелочными металлами. Так, в кислой среде образуются $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и соли диоксованадия – $(VO_2)_2SO_4$, $[V(H_2O)_5O]Cl_2$, ионы $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$, $V_3O_9^-$ (Брикард Дж., 1982). При наличии в выбросах хлористоводородной и фтористой кислот возможны реакции:



Следует отметить, что образующиеся в почвах соединения ванадия растворимы в воде, мигрируют по почвенному профилю и могут поглощаться корнями растений.

В почвах ванадий может существовать главным образом в пятивалентном состоянии в виде ванадат-иона. Появление ванадил-иона VO^{2+} возможно лишь при очень низких значениях Eh и pH как продукта восстановления метаванадат-иона VO_3^- . Ванадил-ион, как правило, образует комплексы с органическим веществом почвы и глинистыми минералами. При этом коэффициент геохимического обогащения достигает значительных величин. Анионные формы ванадия (VO_4^{3-} , VO_3^-) отмечаются мобильностью и относительно высокой токсичностью для микробиоты почв. Они способны сорбироваться на различных гидроксидах. В интервале pH 7,7-8,2 наилучшим сорбентом пяти- и четырехвалентного ванадия является гидроксид железа, за ней следует гидроксид марганца. Сорбированный ванадат-ион может оставаться в обменном состоянии, переходить в химически связанный или входить непосредственно в состав кристаллической решетки сорбента. При подщелачивании среды этот анион вытесняется гидроксидными ионами и переходит в раствор.

Кроме полуторных оксидов соединения ванадия активно сорбируют глинные минералы. Анионы ванадия больше всего поглощаются двухслойными минералами из группы каолинита. Наибольшей емкостью поглощения катионов ванадия (V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^{2+}) обладают монтмориллонит, за ним следует нонтронит, наименьшая емкость поглощения у каолинита.

Ванадий подвижнее в умеренно восстановительной среде или сильно щелочных растворах, содержащих карбонаты. В то же время при наличии органического вещества в восстановленных условиях этот элемент может осаждаться так же, как в кислой среде, в присутствии калия или кальция. Ванадий сорбируется продуктами разложения растительного материала в интервале pH 1,5-7,0, максимум поглощения наблюдается при pH 3,0. Органическое вещество почв адсорбирует ванадий в диапазоне pH от 1,0 до 9,0. С гумусовыми веществами почв ванадат-ионы реагируют с восстановлением VO_3^- до VO^{2+} (ванадила), который и связывается непосредственно с органическим веществом. Цикл ванадия в почве И.Н. Любимова (1979) изобразила в виде схемы (рис. 99).

В почвах ванадий находится: 1) в кристаллической решетке минералов; 2) в адсорбированном состоянии на полутороксидах (Fe, Al) и глинистых минералах; 3) в комплексе с органическим веществом; 4) в виде легкорастворимых соединений. На долю подвижного ванадия приходится 5-15 % его валового запаса в почвах. Содержание подвижного ванадия в почвах Краснодарского края невелико, не превышает 6 % общего его количества за исключением солончаковых, а также перегнойно-глеевых и торфяно-глеевых почв, где его около 12-13 % от валового запаса. Содержание подвижных соединений этого эле-

мента во всех почвах края больше в верхней части гумусового горизонта и уменьшается вниз по профилю. Исключение составляют кислые горно-лесные бурые почвы, развивающиеся в условиях промывного водного режима.

Таким образом, формы соединений, подвижность и миграция ванадия в почве определяются: 1) содержанием и характером соединений его в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержанием в ней глинистых минералов, свободных полтораоксидов железа и алюминия, реакцией среды, водным и окислительно-восстановительным режимом; 3) равновесием между органическими и минеральными соединениями элемента в системе твердая фаза–почвенный раствор; 4) круговоротом в системе почва–растение.

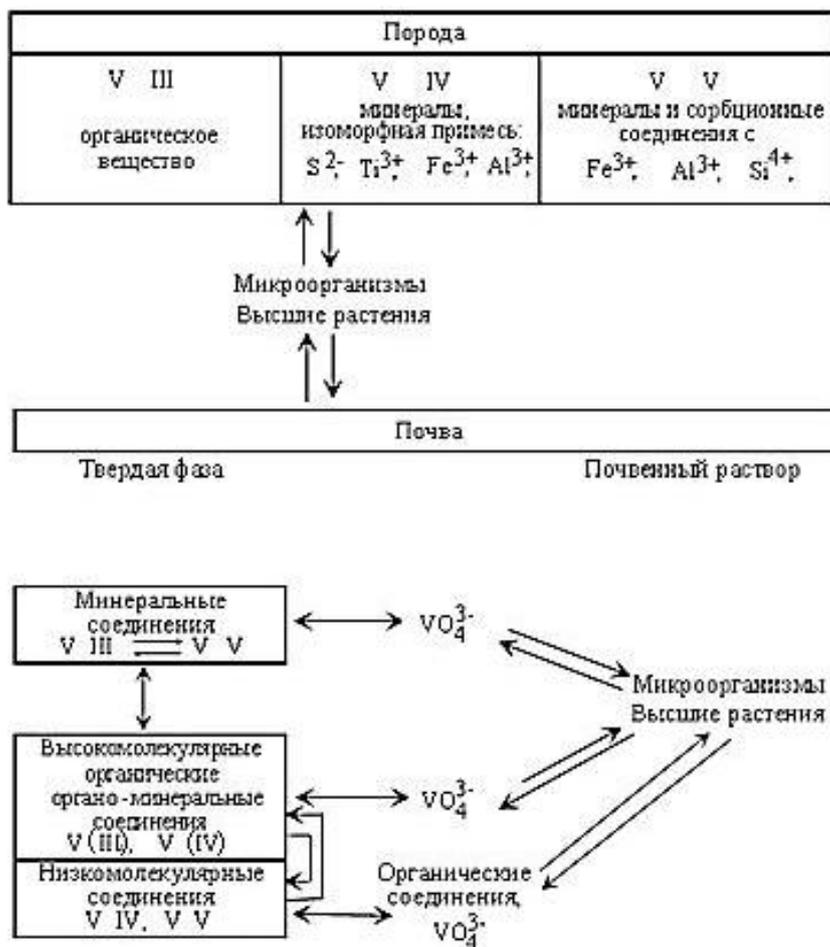


Рисунок 99 – Биогеохимический цикл ванадия в почве

4.9.19 Йод

Все пронизано йодом: Твердая земля и горные породы, даже самые чистые кристаллы прозрачного горного хрусталя или исландского шпата содержат в себе довольно много атомов йода. Значительно больше его содержится в морской воде, очень много – в почвах, в проточных водах, еще больше в растениях, животных и в человеке. Мы поглощаем йод из воздуха, который весь насыщен его парами; мы вводим йод в свой организм с пищей и водой. Жить без йода мы не можем.

А.Е. Ферман, 1959

Кларк йода в земной коре равен $1 \cdot 10^{-4}$ %, литосфере – $3 \cdot 10^{-5}$, водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-6}$, почве – $5 \cdot 10^{-4}$, почвенном растворе – $1 \cdot 10^{-4}$, растениях – $1 \cdot 10^{-5}$ %; биофильность – $3 \cdot 10^0$, талассофильность – $1,5 \cdot 10^0$, технофильность – $8 \cdot 10^8$.

Основные физико-химические свойства йода – высокая химическая активность, летучесть в элементном состоянии, способность к проявлению переменной валентности, высокая растворимость солей йодистоводородной и йодноватой кислот, а также выраженная биофильность обуславливают рассеяние йода и многообразие форм его нахождения в природе.

Ведущими факторами, определяющими содержание йода в почвах, являются: первоначальный уровень концентрации йода в почвообразующих породах, удаленность от моря, характер водного режима, особенности ландшафтного строения территории, содержание органического вещества в почвах и его способность сорбировать йод. С удалением от моря, по мере уменьшения поступления йода из воздуха содержание элемента в почвах снижается. Для всех типов почв характерна общая закономерность: чем больше в почве гумуса, тем выше в ней содержание йода. Реакция почвенного раствора определяет степень подвижности, а вместе с этим и уровень накопления йода в почвах. В кислых подзолистых почвах отмечается самое низкое содержание йода, т. к. в них создаются условия для его вымывания и улетучивания. Щелочные почвы обладают свойствами переводить ионы йода в связанное состояние и накапливать его в значительных количествах, образуя в отдельных случаях почвенные геохимические аномалии йода с концентрацией 80-300 мг/кг. Чем выше местность расположена над уровнем моря и чем круче ее склоны, тем меньше в почвах содержится йода. Количество йода в почвах находится в тесной связи с их гранулометрическим составом. С увеличением содержания в почве тонкой илистой фракции количество йода в ней существенно повышается. Это обусловлено тем, что в состав илистой фракции входят в основном глинные минералы, обладающие большой поглощательной способностью. Кроме того, в илистой фракции отмечается и наибольшее количество гумуса в сравнении с другими фракциями почв. У геохимии йода есть общие черты с геохимией легкорастворимых солей: там, где аккумуляруются соли, как правило, накапливается и йод.

Валовое содержание йода в различных почвах земного шара изменяется в пределах 0,1-50 мг/кг. В почве оптимальным его содержанием считается 5-40 мг/кг, меньше 5 мг/кг – недостаточным и больше 40 мг/кг – избыточным. В основных почвенных разностях Российской Федерации и стран ближнего зарубежья содержание йода колеблется от 0,3 до 12,0 мг/кг (таблица 54).

Таблица 54 – Содержание йода в основных типах почв Российской Федерации и стран ближнего зарубежья, мг/кг

Почвы	Диапазон	Среднее
Подзолистые	0,6-4,4	2,5
Серые лесные	0,3-6,7	2,6
Черноземы	2,0-9,8	5,3
Сероземы	1,3-3,8	2,5
Красноземы	6,4-12,0	10,0

Бедны йодом сероземы, подзолистые и серые лесные почвы; больше его содержится в черноземах и красноземах. Валовое содержание йода в черноземах, равное 5,4 мг/кг, считается эталонным. В почвах Кубани его количество колеблется в пределах 0,4-11,1 мг/кг.

В распределении йода по профилю почвы отмечается следующая закономерность. Верхний гумусовый слой почвы наиболее богат йодом, а материнская порода, наоборот, содержит наименьшее его количество. Исключение составляют осадочные породы морского происхождения, которые, как правило, содержат много йода.

В почвах йод присутствует в составе органических веществ или в соединениях с минеральной частью в виде легко- и труднорастворимых соединений анионов Γ , IO_3^- или в виде молекулярного йода. Исходя из степени прочности удержания почвой, выделяют следующие формы соединений йода в почве: свободный, водорастворимый, соле-, кислото-, щелочнорастворимый и прочносвязанный.

Свободный йод образуется в результате освобождения его при разложении и минерализации органического вещества. В силу высокой химической активности элементарного йода длительность существования его свободной формы незначительна, т. к. он вторично связывается гумусом или улетучивается из поверхностных слоев почвы в атмосферу. Тем не менее, свободный, газообразный йод в следовых количествах постоянно присутствует в почве, так же как и постоянно идут в ней окислительные процессы и распад органических веществ, а также обмен этим элементом между почвой и атмосферой (Кашин В.К., 1987).

Водорастворимый йод – одна из наиболее важных форм миграции его в почвах. Соле-, кислото- и щелочнорастворимые соединения йода в меньшей степени вовлекаются в биологические процессы, и совсем не захватываются в биологический круговорот соединения йода, входящие в кристаллическую решетку породообразующих минералов и горных пород. Эти соединения извлекаются только сплавлением проб с поташом, с последующей экстракцией и называется остаточными.

Важное значение для определения обеспеченности растений йодом имеет содержание его усвояемых форм в почве. Одна из наиболее подвижных форм – водорастворимый йод. Количество этой формы йода составляет от 5-8 до 50 % валового его содержания в почве. Однако водорастворимый йод является далеко не единственной усвояемой растениями формой микроэлементов. Ближайшими резервами для питания растений служат соле-, кислото- и щелочнорастворимые формы йода, извлекаемые из почвы растворами солей, кислот и щелочей. Йод, находящийся в кристаллической решетке алюмоси-

ликатов, переходит в почвенный раствор и становится доступным растениям только после разложения этих минералов. Та часть микроэлемента, которая прочно связана с органическим веществом, становится доступной растениям после минерализации органического вещества.

Основным источником поступления и накопления йода в почвах является атмосфера. Основные же источники поступления йода в атмосферу – гидросфера Земли. Поступление йода в атмосферу происходит при извержении вулканов и выбросе магматических пород, из которых он постепенно вымывается водами и выносится в реки, моря, океаны. Здесь происходит усиленное накопление йода морской фауной и флорой. С поверхности морей океанов, а также при нагревании горных пород и почв йод улетучивается в атмосферу (рис. 100; Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

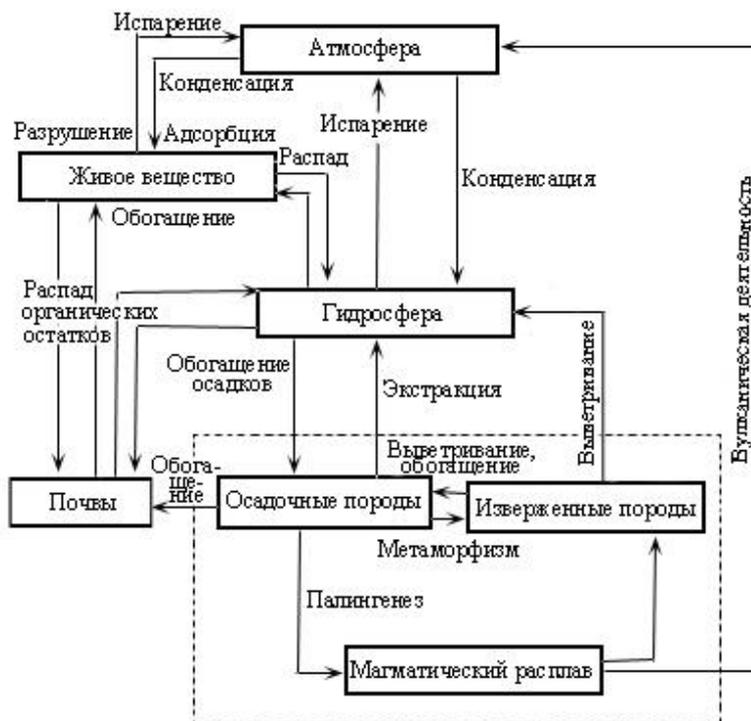


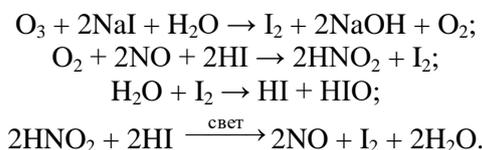
Рисунок 100 – Круговорот йода в природе

Воздушные массы переносят йод в пределы суши, а с атмосферными осадками он поступает в почву, поэтому обеспеченность растительных и животных организмов суши йодом зависит от близости к морю. Преобладающая часть йода (99 %) поступает в атмосферу из Мирового океана в основном при испарении его с поверхности воды и отчасти с морскими брызгами. В районах активной вулканической деятельности заметные количества йода поступают в атмосферу при извержениях вулканов. В ноосфере сжигание угля, нефти, торфа доставляет в атмосферу «захороненный йод». Ускорению миграции способствует повышение окислительного потенциала почв при осушении болот (Перельман А.И., 1989).

Йод в атмосфере находится в трех физических состояниях: в составе твердых аэрозольных частиц, в газообразной и жидкой фазах. Соотношение

аэрозольного и газопарового йода зависит от количества в воздухе твердых частиц, на которых в основном адсорбируются соединения йода.

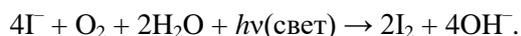
Основные химические формы йода в атмосфере – йодорганические соединения, йодиды и свободный йод. Между этими формами происходят постоянные взаимопревращения и изменения их соотношений. Наличие свободного иона обусловлено присутствием в атмосфере таких сильных окислителей, как кислород, озон, оксиды азота, уголекислота и ультрафиолетовая радиация. Под влиянием окислителей в атмосфере идут реакции, связанные с превращением йода и его соединений:



Образование газообразных форм йода и активная миграция их в атмосфере – одно из наиболее важных звеньев биогеохимического цикла этого элемента.

Главным источником йода для ландшафтов служит гидросфера Земли. Содержание йода в природных водах определяется высокой растворимостью большинства его соединений и гидрохимическими условиями для водной миграции элемента. Важную роль в накоплении и миграции йода в водах играют щелочно-кислотные условия. В кислой среде происходит восстановление йода до молекулярного состояния и улетучивание его из водных растворов. В щелочной среде, наоборот, отсутствуют окислительные условия для йодистых соединений, и наблюдается накопление элемента в растворах.

Следующим важным фактором, влияющим на содержание йода в природных водах, является степень их общей минерализации. В зависимости от концентрации солей различают: 1) ультрапресные, 2) пресные, 3) солонцеватые, 4) соленые воды и 5) рассолы. К пресным водам относится большинство вод поверхности континентов. Они характеризуются низким содержанием йода. Соленые воды – океанические, некоторые поверхностные и подземные воды материков, – самые распространенные воды нашей планеты. Наличие в таких водах повышенных количеств ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} способствует удержанию йода в растворе и накоплению его в больших количествах, чем в пресных водах. Наоборот, присутствие в морской воде ионов железа и марганца, интенсивная инсоляция, особенно действие ультрафиолетовой радиации, способствуют окислению йодистых соединений и потере свободного йода из поверхностных слоев в атмосферу (Кашин В.К., 1987). Улетучивание йода из поверхностных слоев вод морей и океанов происходит по следующей схеме:



Среднее содержание йода в морской воде составляет 50 мкг/л, а в речной – 2 мкг/л или в 25 раз меньше. Общее содержание йода в Мировом океане равно $6,85 \cdot 10^6$ т. Концентрация йода в морских водах повышается с увеличением глубины, достигая максимума в донных иловых водах. Происходит это в результате минерализации органического вещества, отмирающих растений и животных и осадения из них йода.

Йод в морской воде находится в растворенном состоянии в виде неорганических ионов I^- , IO_3^- и комплексных органо-минеральных соединений в составе биомассы живых и отмерших организмов. Доля йодидов и иодатов в

морской воде примерно одинакова. Кроме этих основных форм в морской воде присутствуют молекулярный йод и гипоиодид как результат распада иодидов и иодатов под влиянием окислителей.

Воды подземного и поверхностного стоков и атмосферных осадков составляют незначительный объем от общих мировых запасов воды (2,8 %), однако, они значимы для миграции йода на суше. Содержание в них йода зависит от обеспеченности им почв и пород. В какой-то степени оно связано и с поступлением его с осадками, т. к. на 1 га в зависимости от количества осадков и отдаленности от океана поступает от 9 до 50 г йода. Поэтому содержание йода в водах, отражая обеспеченность данной местности этим элементом, считается показателем йодного статуса местности.

Глобальный круговорот йода осуществляется между океаном и континентом: океан – атмосфера – почвы – растения – реки – океан. Малый океанический цикл: океан – живые организмы – донные отложения – (подводные вулканы) – океан. Малый континентальный цикл йода: атмосфера – горные породы – почвы – растения – почвы.

4.9.20 Селен

Биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде. Но она, эта роль, как и прежде, неоднородная: на одной и той же «сцене» – в живом организме – элемент № 34 может выступать и как «герой», и как «злодей».

В.В. Станцо, 1977

Кларк селена в земной коре равен $8 \cdot 10^{-5}$ %, литосфере – $6 \cdot 10^{-5}$ %, почве – $1 \cdot 10^{-7}$ %, водах Мирового океана – $4 \cdot 10^{-7}$ %; биофильность – $4 \cdot 10^{-1}$ %, талласофильность – $4 \cdot 10^{-3}$ %, технофильность – $2 \cdot 10^8$.

Селен входит в состав 40 самостоятельных минералов – самородного селена, селенидов (химические соединения селена с металлами), селенидов (соли селенистой кислоты), селенатов (соли селеновой кислоты). При химическом выветривании горных пород селен легко окисляется, при этом степень его окисления, как и растворимость, зависит от окислительно-восстановительных условий и рН среды.

В природе соединения селена могут поступать в атмосферу вследствие вулканической деятельности; летучие соединения продуцируются почвенными микроорганизмами, особенно грибами в аэробной среде, а также люцерной и селеноаккумулирующими растениями, такими, как астрагалы. В числе летучих соединений селена известны диметилселенид и диметилдиселенид. Значительные количества селена поступают в атмосферу при сжигании различных видов топлива, особенно угля, т. е. техногенным путем. Из атмосферы селен вновь возвращается на земную поверхность с осадками, а также в виде твердых пылевых выпадений.

Антропогенное воздействие, в первую очередь связанное со сжиганием ископаемого топлива, резко увеличивает долю атмосферного селена таким образом, что последний, наряду с депонированными в земле формами, становится важным источником для питания растений. Селен почвы далеко не весь доступен для питания растений. Так, в кислых, сильно заболоченных почвах биодоступность его низка, хотя общее содержание может быть и значительным. Здесь большое значение имеет образование нерастворимых комплексов

четырёхвалентного селена с железом. В аэробных щелочных условиях преобладающая часть селена находится в окисленной форме (Se^{6+}) и легко доступна на растениям. На рисунке 101 приведены возможные формы нахождения селена в почвах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

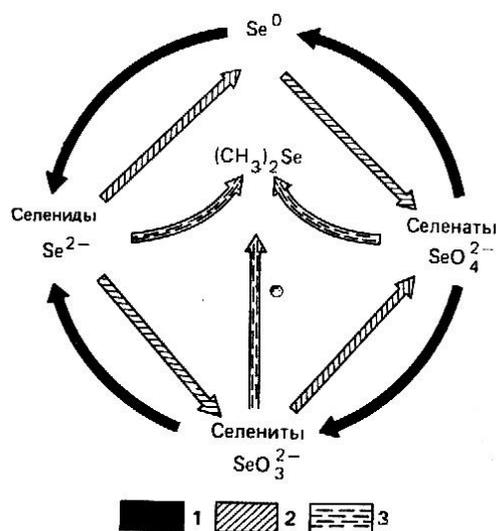


Рисунок 101 – Формы нахождения и трансформация соединений селена в почвах:
1 – восстановление, 2 – окисление, 3 – метилирование

Весь селен почвы делится на пять фракций: первая – растворимый в K_2SO_4 , представлен органическими соединениями, селенатами и селенитами; вторая – сорбированные селениты, извлекаемые методом изотопного обмена; третья – формы селена, извлекаемые HCl и NH_4OH (без идентификации); четвертая – органические соединения селена, растворимые в NH_4OH ; пятая – элементарный селен и селениды, извлекаемые азотной кислотой. При изучении форм нахождения и трансформации соединений селена в почвах следует обратить внимание на следующие моменты:

– в кислых глеевых почвах и в почвах с высоким содержанием органического вещества преобладают селениды и сульфиды селена, которые малоподвижны и поэтому труднодоступны для питания растений;

– в хорошо дренируемых минеральных почвах, pH которых близок к нейтральному, доминируют селениты, при этом селениты щелочных минералов растворимы, а селениты железа нерастворимы. Кроме того, селениты энергично фиксируются гидроксидами и оксидами железа и поэтому труднодоступны для питания растений;

– в щелочных и хорошо аэрируемых почвах присутствуют селенаты. Они легко растворимы, слабо фиксируются оксидами железа и достаточно подвижны, что делает их доступными для растений.

Содержание соединений селена в биосфере и их трансформация обусловлены следующими факторами:

1) окислительно-восстановительные условия и pH почвенного раствора, от которых зависят формы минеральных и частично органических соединений селена;

2) деятельность микроорганизмов и высших растений, накапливающих селен или трансформирующих его соединения в летучие органические формы;

3) адсорбция, влияющая на закрепление соединений селена в почвах и породах;

4) миграция селена с водными потоками, включающая выщелачивание в гумидных ландшафтах и аккумуляцию при соленакоплении в аридных областях.

В интенсивно окислительной среде ($pe+pH > 15,0$) преобладает SeO_4^{2-} как в кислых, так и в щелочных почвах. При $pe+pH = 7,5-15,0$ в почвенном растворе присутствуют ионы $HSeO_3^-$ и SeO_3^{2-} , причем, в кислых почвах преобладают $HSeO_3^-$, а щелочных – SeO_3^{2-} . В интенсивно восстановительной среде ($pe+pH$ менее 7,5) в почвенном растворе преобладает HSe^- , и только в очень сильноокислой среде вклад H_2Se в общую концентрацию селена может быть значительным. Анион Se^{2-} присутствует в очень малых количествах и не имеет существенного значения для большинства почв.

4.9.21 Литий

Необходимо отметить, что роль лития в жизни растений и до настоящего времени остается пока еще невыясненной. Однако задача изучения применения литиевых отходов обогатительных фабрик и химической промышленности в сельском хозяйстве в связи с широким внедрением лития в промышленность становится все более актуальной. По-видимому, литию в сельском хозяйстве принадлежит большое будущее.

П.А. Власюк, 1969

Кларк лития в земной коре равен $5 \cdot 10^{-5}$, в водах Мирового океана – $1,5 \cdot 10^{-5}$, почве – $3 \cdot 10^{-3}$, растениях – $1 \cdot 10^{-5}$ %; биофильность – $1,8 \cdot 10^{-2}$, талласофильность – $6 \cdot 10^{-3}$, технофильность – $5 \cdot 10^{-5}$.

Литий относится к группе рассеянных элементов. Для него свойственно концентрирование в кислых магматических породах и осадочных алюмосиликатах. В эндогенных процессах для лития характерны исключительная фторофильность и высокая хлорофильность – образование флюидов с фтором и хлором. Близость ионных радиусов Li^+ , Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет литию входить в решетки магнезиально-железистых силикатов – пироксенов и амфиболов. В гранитоидах он содержится в виде изоморфной примеси в слюдах. При выветривании литий сравнительно легко высвобождается из первичных минералов при окислении и в кислой среде и затем захватывается глинистыми минералами. В небольшой степени он фиксируется также в органическом веществе, поэтому содержание лития в почвах контролируется больше условиями почвообразования, нежели его начальным содержанием в материнских породах.

Распространенность лития в поверхностном слое различных типов почв весьма однообразна (табл. 55; Виноградов А.П., 1957). Наблюдается ясно выраженная закономерность увеличения валового содержания лития при зональном перемещении с севера на юг. Это объясняется переходом к почвам более тяжелого гранулометрического состава и меньшей их выщелачиваемостью.

Таблица 55 – Содержание лития в пахотном 0-20 см слое почв Российской Федерации и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание лития, мг/кг	
	среднее	интервал
Подзолистые	34	17–60
Бурые лесные	36	25–56
Каштановые	37	31–48
Черноземы	40	36–46
Сероземы	42	23–53

Распределение лития в профиле почвы подчиняется общим тенденциям циркуляции почвенных растворов. Для лития, элемента с ярко выраженными литофильными свойствами, биогенная аккумуляция весьма незначительна, о чем свидетельствует низкое содержание его в растениях и незначительный коэффициент биологического поглощения 0,003-0,25. Валовое содержание лития в почвах зависит от их генезиса, особенностей почвообразовательного процесса и характера материнской породы. Горные почвы богаче литием, чем равнинные, что является следствием их меньшей выветренности и более сильного влияния материнских пород. В почвах, сформированных на песчано-грубообломочных аллювиальных или моренных отложениях, общий уровень содержания лития ниже, чем в почвах на кристаллических породах. Пониженное содержание этого элемента установлено для светлых песчаных почв, особенно, если они образовались на ледниковых отложениях в условиях гумидного климата. В аридной климатической зоне литий вовлекается в восходящее движение почвенных растворов и может осаждаться в верхних горизонтах в составе легкорастворимых солей – хлоридов, сульфатов и боратов. Этими реакциями объясняется относительно высокое содержание его в солончаках, каштановых почвах и почвах прерий. Повышенные концентрации лития выявлены и в интразональных молодых почвах, развитых на аллювиальных отложениях. В начале почвообразовательного процесса литий более подвижен, затем он становится более консервативным из-за сильного связывания глинными минералами.

В почвах различают 4 формы соединений лития: 1) литий почвенного раствора – часть лития почвы, находящаяся в почвенном растворе, в наибольшей степени подверженная внешнему воздействию и тесно связанная со всеми формами лития в почве; 2) литий обменный – часть лития почвы, расположенная на поверхности органо-минеральных коллоидов, в основном способствующая достижению динамического равновесия элемента за счет процессов сорбции и десорбции, взаимодействуя с необменным литием; 3) литий необменный – часть лития почвы, находящаяся в структуре минералов и органо-минеральных смектитовых комплексов, участвующая в формировании равновесной системы; 4) литий минерального скелета – часть лития почвы, обусловленная почвообразующими литийсодержащими первичными и вторичными минералами. Трансформация соединений лития представлена на рисунке 102 (Шеуджен А.Х., 2003).

Вклад каждой из этих форм в валовые запасы лития почвы различен. Для характеристики обеспеченности растений литием наиболее важным является содержание в почве водо- и кислотнорастворимые формы элемента, т. е. литий почвенного раствора и литий обменный. На содержание и распределение

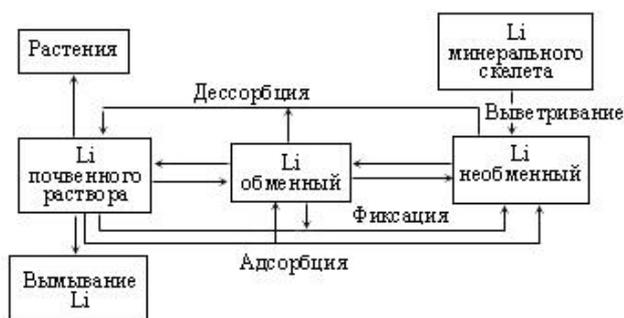


Рисунок 102 – Формы лития в почве и их трансформация

кислотно-растворимых форм лития, на их миграцию оказывают существенное влияние содержание гумуса, мощность почвенного профиля, количество карбонатов кальция. Значительные изменения претерпевают различные формы лития в верхних горизонтах профиля под влиянием эрозионных процессов, которые способствуют выносу его из верхнего горизонта и заметно уменьшают содержание кислотно-растворимых форм элемента в этих слоях почвы.

4.9.22 Титан

Концентрация титана в организмах ясно указывает, что титан нужен для организмов, должен иметь определенно жизненно важные функции.

В.И. Вернадский, 1937

Кларк титана в земной коре и литосфере равен $6,1 \cdot 10^{-1} \%$, почве – $4,6 \cdot 10^{-1}$, растениях – $1 \cdot 10^{-4}$, водах Мирового океана $< 1 \cdot 10^{-7}$; биофильность – $2,8 \cdot 10^{-3}$, талассофильность – $1 \cdot 10^{-5}$, технофильность – $1 \cdot 10^{-6}$.

В природе титан встречается исключительно в виде соединений (диоксида, титанаты, силикаты, ниобаты) в различных распространенных в земной коре минералах. Известно около 70 минералов титана. Важнейшими из них являются: ильменит, рутил, брукит, анатаз, перовскит, сфен (титанит), пирофанит, лопарит, пирохлор, микролит, эшинит, лейкоксен и титаномагнетит. В минералах титан присутствует преимущественно в четырехвалентном состоянии, в основном как главный компонент оксидов и титанатов, а также силикатов.

Титан распространен в магматических и осадочных породах (табл. 56; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Основную роль в концентрации титана играет магматизм – он накапливается в пегматитах основных пород, щелочных породах (сиенитах) и связанных с ними пегматитах.

Таблица 56 – Содержание титана в магматических и осадочных породах, %

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,03-0,30	Глины	0,38-0,46
Основные	0,90-1,38	Сланцы	0,44-0,46
Средние	0,35-0,80	Песчаники	0,15-0,35
Кислые	0,12-0,34	Известняки	0,03-0,04

Титан относится к группе слабоподвижных и инертных элементов. Минералы титана отличаются высокой стойкостью в процессах выветривания и почвообразования. В ходе выветривания этот элемент мигрирует и накапливается главным образом механическим путем в форме первичных минералов-россыпей. Истинная миграция его возможна лишь в очень кислых растворах, в противном случае происходит гидролиз солей. При химическом выветривании минералов титан освобождается в виде диоксида в коллоидной форме. В результате осадочной дифференциации кристаллические зерна устойчивых титансодержащих минералов концентрируются в песках, а коллоидный диоксид титана – в глинистом материале.

Накопление титана в почвах зависит от материнской породы, на которой они образуются, и от интенсивности почвообразовательного процесса. Богаче им почвы, формирующиеся на основных породах, беднее – песчаные, лессовые, болотные и известковые.

Содержание титана в поверхностном слое почв мира в большинстве случаев колеблется в пределах 0,01–1,0 %. В пахотном слое большинства почв Российской Федерации и стран ближнего зарубежья его содержится 0,01–0,60 %. Торфяно-болотистые почвы тундры и красноземы наиболее богаты титаном вследствие их формирования на основных породах. Почвы средней полосы – подзолы и серые лесные – содержат меньшее количество этого элемента. Несколько больше его в черноземах и каштановых почвах. Наименьшее количество титана находится в сероземах (таблица 57; Виноградов А.П., 1957).

Таблица 57– Содержание титана в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание, %
Торфяные болотные (тундра)	0,52
Подзолистые	0,38
Серые лесные	0,44
Черноземы	0,45
Каштановые	0,41
Сероземы	0,21
Красноземы	0,71

Титан находится в почве в виде твердых минералов – конечных продуктов выветривания основных пород, а также титаната железа и в рассеянном виде – в алюмосиликатах. Значительная часть его находится в невыветренных частицах глин, слюдах, амфиболе, лепидомелане. Небольшая часть титана в почве представлена в коллоидной форме – гидратом TiO_2 , который образуется в процессе разрушения титансодержащих минералов. Этот элемент может находиться в почвах и в виде $Ti(HPO_4)_2$, что является новообразованием. Ввиду неспособности титана давать соединения, легко растворимые в условиях биосферы, количество его в почвенном растворе ничтожно мало – $7 \cdot 10^{-6}$ %, несмотря на высокое содержание в почвах. На то, что растворимость титана в почвах весьма ограничена, указывает латеритный процесс. В тропиках и субтропиках, где идет интенсивное выветривание, при этом процессе из верхних горизонтов выносятся огромное количество свободного $SiO_2 \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; содержание же TiO_2 к верхним горизонтам этого профиля заметно нарастает. Это значит, что TiO_2 не перемещается.

Наибольшее количество титана содержится в гумусовом горизонте. С глубиной содержание этого элемента убывает. Такое распределение титана соответствует изменению содержания перегной и илистой фракции по профилю почвы. Аккумуляция его в верхнем горизонте проявляется довольно четко и вызвана в основном действием биогенного фактора.

4.9.23 Бериллий

Кларк бериллия в земной коре равен $3,8 \cdot 10^{-4}$ %, почве – $2 \cdot 10^{-4}$, морской воде – $8,8 \cdot 10^{-12}$, растениях – $0,12 \cdot 10^{-4}$, животных – $0,3 \cdot 10^{-6}$ %; талассофильность – $1,5 \cdot 10^{-7}$.

Бериллий – типичный литофильный элемент. Известно 55 эндогенных и экзогенных минералов бериллия. Главнейшие из них: берилл, фенакит, берtrandит, гельберtrandит, хризоберилл, гельвин, гентгельвин, бавенит, эвклаз, бериллийсодержащий маргарит и лейкофан.

Бериллий преимущественно связан с гранитной и щелочной магмой, концентрируется в пегматитах и высокотемпературных гидротермалитах. Данные по содержанию этого элемента в магматических и осадочных породах представлены в таблице 58 (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 58 – Содержание бериллия в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,7	Глины	2–6
Основные	0,3–1,0	Сланцы	2–5
Средние	1,0–1,8	Песчаники	0,2–1,0
Кислые	2,0–6,5	Известняки	0,2–2,0

При выветривании горных пород бериллий, как правило, сохраняется в остаточных продуктах и по своим геохимическим свойствам похож на алюминий. Однако его поведение сильно изменяется в разных средах из-за характерных особенностей – малого размера атомов, высокого потенциала ионизации и высокой электроотрицательности.

Содержание бериллия в почвах колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %. В почвенном покрове Российской Федерации и стран ближнего зарубежья содержание этого элемента изменяется в пределах 1,2–13,0 мг/кг. Состояние бериллия в почве определяется легкой гидролизуемостью его соединений, амфотерными свойствами, высоким значением ионного потенциала и, как следствие этого, склонностью к образованию комплексных соединений.

Бериллий существует чаще всего в виде двухвалентного катиона, но известны также его комплексные ионы – BeO_2^{2-} , $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$, BeO_4^{6-} и Be_2O^{2+} . Поэтому бериллий в почвах присутствует преимущественно в кислородных соединениях. В щелочной среде он образует комплексные анионы типа $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ и $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Содержание бериллия в почвах определяется его концентрацией в почвообразующих породах. Характер распределения этого элемента по профилю почвы аналогичен распределению в ней органического вещества независимо от типа почвы. Максимальные концентрации бериллия зарегистрированы в верхнем гумусовом слое почв. Гумусовые кислоты и фульвокислоты легко связыв-

вают этот элемент. Бериллий может замещать алюминий, магний и железо в монтмориллоните, чем обусловлено сильное связывание его этим минералом.

В ноосфере минералы бериллия использовались еще в древности (изумруд, аквамарин), но металлический бериллий нашел применение лишь в середине XX в. Это характерный металл новых технологий: ракетное топливо, высококоррозионностойкие сплавы. На сегодняшний день технофильность бериллия низкая. Однако из-за сжигания огромного количества углей и развития атомной техники, все же есть опасность увеличения содержания этого элемента в почвах. Зафиксированы случаи возрастания содержания бериллия в почве до 15-50 мг/кг вблизи металлургических заводов и угольных электростанций, в то время как в фоновых почвах его было около 1 мг/кг. Высокое содержание бериллия в почвах наблюдается и в районах его месторождений (Перельман А.И., 1989).

4.9.24 Барий

Кларк бария в земной коре и почве равен 0,05 %, морской воде – $5 \cdot 10^{-6}$, растениях – $1 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}$ %, технофильность – $2 \cdot 10^7$. В свободном состоянии барий в природе не встречается. Из минералов наибольшее значение имеют барит (тяжелый шпат) $BaSO_4$ и витерит $BaCO_3$. Этот элемент слабо концентрируется в кислых изверженных породах и значительно – в гидротермальных рудах, содержащих минералы барит и витерит. Накапливается барий в сланцах и глинистых осадочных породах (табл. 59; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Сравнительно равномерно он распределен в лессовидных породах и аллювиальных отложениях. При прочих равных условиях этого элемента больше в тяжелых породах.

Таблица 59 – Содержание бария в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,5–25	Глины	500–800
Основные	250–400	Сланцы	500–800
Средние	600–1000	Песчаники	100–320
Кислые	400–1200	Известняки	50–200

В геохимических процессах барий обычно ассоциируется с K^+ из-за большой близости их ионных радиусов, поэтому он присутствует в основном в составе щелочного полевого шпата и биотита. Барий, высвобождающийся при выветривании, малоподвижен, поскольку он легко осаждается в виде сульфатных и карбонатных солей, сильно адсорбируется глинами и концентрируется в минералах и конкрециях, содержащих марганец и фосфор. Корки, образующиеся на поверхности почв в аридном климате, всегда обогащены этим элементом.

Концентрации бария в верхнем слое почв и в материнских породах имеют сходные пределы колебаний. Содержание этого элемента в почвах мира изменяется от 19 до 2368 мг/кг. Почвы Русской равнины его содержат 100-1500 мг/кг. Барием более богаты почвы тундры – 1000 мг/кг, меньше его содержат подзолистые – 600, черноземы и лесные почвы – 400, сероземы – 300, меньше всего содержат этого элемента красноземы – 100 мг/кг. В почвообразующих породах Краснодарского края содержание бария колеблется от 388 до 1047 мг/кг (табл. 60; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 60 – Содержание бария в почвообразующих породах Краснодарского края, мг/кг

Порода	Содержание	Порода	Содержание
Лессовидные суглинки	443–906	Аллювий глинистый	472–943
Лессовидные глины	554–1047	Аллювий суглинистый	388–399
Дельтовый глинистый	664–828	Элювий глинистый	897–1029

Содержание бария в почвах Краснодарского края часто примерно в 1,5-2 раза, а в некоторых горно-лесных бурых, а также луговых и лугово-черноземовидных почвах пойм – в 3-4 раза больше среднего для почв бывшего Советского Союза (500 мг/кг). В легких, особенно аллювиально-луговых, почвах нередко содержание бария меньше среднего для почв бывшего СССР (табл. 61; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 61 – Содержание бария в почвах Краснодарского края, мг/кг

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Черноземы: слабогумусные	443–646	Аллювиально-луговые	388–399
малогумусные карбонатные	758–823	Лугово-болотные	472–631
малогумусные выщелоченные	653–906	Серые лесные и лесостепные	664–828
среднегумусные выщелоченные	1047	Бурые горно-лесные	897–1029
слитые	554–625	Перегноино-карбонатные	286–590
Лугово-черноземные	665–943	Горно-луговые	515–700

Примерно одинаковое содержание бария характерно для различных почв черноземного типа, а почвы речных пойм и особенно горной зоны весьма различны по его количеству. Разнообразие в содержании этого элемента в почвах пойм обусловлено, прежде всего, неоднородностью их гранулометрического состава. Обычно более богаты барием тяжелые почвы. В горной зоне неоднородное распределение бария в почвах определяется разнообразием почвообразующих пород. Наибольшая неоднородность распределения и низкое среднее содержание бария характерны для перегноино-карбонатных и горно-луговых почв.

Барий находится в почвах либо в виде силикатов, например, калиевом полевоом шпате и гидрослюдах, либо карбонатов, бикарбонатов и сульфатов. При этом, если в почвах много хлор-иона, то Ba^{2+} выносятся постепенно в виде хлоридов. Барий силикатов легче извлекается почвенными водами, чем $BaSO_4$. На долю растворимых форм этого элемента (извлекаемых 0,5 н. CH_3COOH) приходится всего лишь 1 % от валового его содержания в почвах.

Наибольшее количество бария содержится в гумусовом горизонте почв. С глубиной содержание его постепенно убывает. Такое распределение бария соответствует изменению содержания перегноя и илистой фракции по профилю почвы. Аккумуляция этого элемента в верхнем горизонте проявляется довольно четко и вызвана в основном действием биогенного фактора.

4.9.25 Бром

Кларк брома в земной коре равен $1,6 \cdot 10^{-4}$ %, почве – $2 \cdot 10^{-4}$ %, морской воде – $7 \cdot 10^{-3}$ %, растениях – $7 \cdot 10^{-4}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-4}$ %.

По химическим свойствам и особенностям миграции бром напоминает хлор, однако, его кларк существенно ниже, и он почти не образует минералов. Известные в природе минералы ограничиваются бромидом серебра

(бромирит, эмболит, йодэмболит). Способность брома к концентрации очень мала, это типичный рассеянный элемент. Образование минералов происходит в зонах окисления сульфидных серебряносодержащих месторождений, формирующихся в засушливых пустынных областях.

Содержание брома в земной коре колеблется в пределах 0,2-10 мг/кг, причем максимальные его количества характерны для глинистых отложений (табл. 62; Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

Таблица 62 – Содержание брома в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,2–1,0	Глины	5–10
Основные	0,5–3,0	Сланцы	6–10
Средние	1–4	Песчаники	1–5
Кислые	0,2–4,5	Известняки	6

Бром – сильнолетучий элемент, а его соли легко растворимы. Поэтому геохимия брома тесно связана с природной водой и эвапоритовыми⁶⁵ отложениями. Гидросфера содержит около $\frac{3}{4}$ всего имеющегося в земной коре брома.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг. В торфах и почвах, обогащенных органическим веществом, содержание брома может достигать 120-170 мг/кг. В почвах прибрежных районов Японского моря, на вулканических пеплах и андезитах, а также в почвах северных районов Норвегии брома содержится до 500 мг/кг.

В почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья содержание брома колеблется в пределах 1-38 мг/кг и в среднем составляет 11 мг/кг. Наиболее обогащены бромом красноземы и чернозем, меньше его содержат подзолистые, серые лесные и каштановые почвы, еще меньше – сероземы (табл. 63; Виноградов А.П., 1957).

Таблица 63 – Содержание брома в пахотном слое различных типов почв, %

Тип почвы	Содержание	Тип почвы	Содержание
Подзолистые	$(1,56-2,9) \cdot 10^{-4}$	Сероземы	$9,8 \cdot 10^{-5}$
Лесные серые	$(3,0-5,69) \cdot 10^{-4}$	Черноземы	$(1,95-9,1) \cdot 10^{-4}$
Каштановые	$1 \cdot 10^{-4}$	Красноземы	$(7-25) \cdot 10^{-4}$

Органическое вещество почвы активно концентрирует бром. Однако повышенная концентрация этого элемента в большей степени обусловлена выпадением его в составе атмосферных осадков, чем обогащенностью почвы органическим веществом. Основными антропогенными источниками брома могут быть фумиганты (метилбромид) или пестициды, используемые в газообразном состоянии, калийные удобрения, а также автомобильные выхлопы.

65 Эвапоритовые отложения – образование растворимых солей в результате испарения вод.

4.9.26 Фтор

Кларк фтора в земной коре равен 0,027 %, почве – 0,02, морской воде – $1 \cdot 10^{-4}$, растениях – $1 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ %.

Фтор является типичным литофильным элементом. Его наибольшие концентрации обнаружены в средних и кислых кремнистых магматических породах (табл. 64; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 64– Содержание фтора в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	50-100	Глины	500-800
Основные	300-500	Сланцы	500-800
Средние	500-1200	Песчаники	50-270
Кислые	300-850	Известняки	50-350

Фтор энергично мигрирует при вулканизме в газообразной форме, в гидротермах и водах биосферы – в ионной форме. В эндогенных процессах сродство к фтору – фторофильность – имеет большое геохимическое значение. Свободный фтор иногда может встречаться в горных породах в виде газовых пузырьков. В поверхностных отложениях фтор ассоциируется с глинистыми породами и, вероятно, поэтому наиболее высокие его концентрации характерны для глинистых образований. Важнейшим осадителем фтора является кальций, с которым он образует труднорастворимый флюорит. Фтор обладает способностью замещать гидроксильные группы в минералах. Эти реакции приводят к образованию фторапатита – наиболее распространенного минерала фтора, а также способствуют увеличению содержания фтора в амфиболах и слюдястых минералах.

Главными источниками фтора в окружающей среде, в т. ч. и почве, являются:

- 1) разрушающиеся горные породы, содержащие в среднем 0,03 % фтора, и их минералы (апатит, турмалин, биотит, мусковит и другие слюды);
- 2) вулканические газы;
- 3) газопылевые выбросы алюминиевых, сталелитейных, стекольных и фарфоровых заводов, в состав которых входят NaF, KF, NaAlF₄, AlF₃, CaF₂, HF, SiF₄;
- 4) фосфорные удобрения, содержащие от 1 до 4 % фтора, фосфогипс (0,3-0,8 %), другие химические мелиоранты. Например, по данным Ю.А. Потатуевой (1978), при внесении фосфорных удобрений из расчета 60-90 кг P₂O₅/га в почву поступает не более 6-8 кг фтора.

Содержание фтора в почвах зависит от его количества в материнской породе. Для большинства почв оно составляет 150-400 мг/кг (табл. 65; Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002). В районах бывшего или современного вулканизма, а также там, где происходит рассеивание фторапатита, содержание фтора может превышать 1000 мг/кг почвы.

Фтор присутствует в почвах в составе фторапатита, флюоридов и алюмосиликатов, а также в виде комплексных ионов с алюминием: AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₄⁻. Этот элемент способен легко замещать в глинных минералах гидроксильные группы. Таким способом иллиты и другие глинные минералы способны связывать большую часть фтора в почвах.

Таблица 65– Содержание фтора в верхних горизонтах различных почв, мг/кг

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Тундровые	200-300	Лесные	130-320
Подзолы и песчаные	20-200	Каштановые	100-320
Лессовидные и пылеватые	120-230	Солончаки	400-1000
Суглинистые и глинистые	110-750	Черноземы	130-240
Флювисоли	1175-1360	Красноземы	70-150

Твердая часть почв полностью или частично поглощает фторид-ионы удобрений, мелиорантов, дымовых выбросов предприятий, что уменьшает опасность загрязнения продуктов питания человека. В почвах основными агентами поглощения фторид-ионов из растворов являются тонкодисперсные алюмоферросиликаты и свободные оксиды алюминия и железа. Исчезновение фторид-ионов из растворов при взаимодействии с этими компонентами почв сопровождается стехиометрическим переходом в раствор гидроксид-ионов (ОН⁻) и ростом значений рН. Особенно высокой поглотительной способностью по отношению к фтору обладают почвы с кислой реакцией. По мере повышения рН способность почв связывать фторид-ионы быстро ослабевает. Наименьшей фторфиксирующей способностью обладают щелочные почвы. Однако содержащийся в них обменный натрий сам по себе не влияет на адсорбцию фтора. Скорость поглощения фтора твердой фазой почв варьирует от нескольких минут в суспензиях до нескольких суток в пастах. Возможные механизмы поглощения следующие:

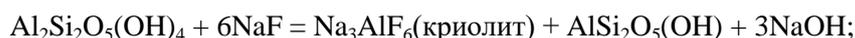
1) прямое замещение фторид-ионами ионов ОН⁻ кристаллической структуры алюмосиликатов:



2) замещение ОН⁻-ионов свободных гидроксидов алюминия и основных полимеров алюминия, адсорбированных на поверхностях минералов;

3) образование фторалюмосиликатов $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$;

4) разрушение алюмосиликатов и образование нерастворимых фторалюминатов – криолит:



5) разрушение алюмо(ферро)силикатов под действием фторид-ионов с участием реакций комплексообразования, приводящих к растворению полутвердых оксидов и образованию растворимых фторалюминатов и фторферратов.

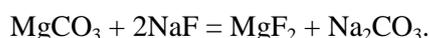
Связывание фтора почвой зависит от концентрации F⁻, содержания глинных минералов и величины рН почвенного раствора. Фтор накапливается преимущественно в илстой фракции почв, тогда как в песчаной фракции его содержание не превышает 0,2-4 % от общего количества, поэтому глинистые почвы всегда содержат больше фтора, чем песчаные. Интенсивная сорбция фтора имеет важное экологическое значение; это, в частности, снижает поступление элемента в почвенно-грунтовые воды при химическом загрязнении.

Миграция фтора усиливается при подкислении и уменьшается при подщелачивании почвенного раствора. Высокая растворимость фтора в кислых почвах обусловлена присутствием легкорастворимых фторидов натрия, калия и аммония (NaF, KF, NH₄F). Пониженная миграция фтора в известковых поч-

вах обусловлена образованием слабо растворимых CaF_2 и комплексов фтора с железом, алюминием и кремнием. Правда, присутствие в содовых почвах способного к активному обмену натрия может увеличить растворимость фтора.

Фтор вызывает сильные изменения микроагрегатного состава и окислительно-восстановительного потенциала нативных почв. Добавление к почве NaF практически всегда вызывает увеличение рН, повышает растворимость органического вещества. В кислых почвах эта закономерность более выражена, чем в щелочных. Значительно увеличивается подвижность алюминия, железа и кальция, умеренное увеличение характерно для магния, калия, марганца и фосфора. Небольшое увеличение растворимости (подвижности) выявлено для кадмия, хрома, никеля, меди, цинка, бора, молибдена и бария.

Одной из причин, вызывающих увеличение рН под влиянием фтора, может служить анионно-обменный характер адсорбции F^- и OH^- -ионов. Такой вид адсорбции возможен на положительно заряженных коллоидах, содержащих в компенсирующем слое обменные OH^- -ионы. Этот механизм наиболее вероятен для дерново-подзолистых почв. Другим фактором, вызывающим сдвиг рН, может служить необменная сорбция F^- -иона при взаимодействии с карбонатами кальция и магния:



Увеличение рН почв в этом случае происходит под действием образующегося карбоната натрия, имеющего щелочную реакцию. Вторым механизмом, по-видимому, характерен для сероземов. Эти почвы наиболее богаты карбонатами кальция и магния, общее их содержание для сероземов составляет 360 мг-экв./100 г.

Увеличение содержания водорастворимого органического вещества почвы при внесении фтора может происходить в результате превращения нерастворимых гуматов кальция и магния в легко растворимые гуматы натрия под действием фтора. На переход органического вещества в водорастворимое состояние оказывает влияние и подщелачивание почвы.

На фоне повышения подвижности органического вещества проявляется угнетающее действие фтора на активность почвенной микрофлоры. Высокие концентрации фтора в почвенном растворе снижают численность бактерий, актиномицетов и грибов в почве и подавляют интенсивность микробиологических процессов – азотфиксацию и нитрификацию; в почве накапливается аммонийный азот.

Содержание фтора в почвах определяется его концентрацией в материнских породах. Его распределения в почвенном профиле зависит от почвообразующих процессов, из которых наиболее важное значение имеют интенсивность выветривания и содержание глинистых частиц. Фтор выносятся из верхних горизонтов большинства почв, что отчасти свидетельствует о его инертности к органическому веществу. Не установлено корреляционной связи между содержанием гумуса и фтора в почвах.

Показателем, определяющим потенциальную возможность перехода фтора в сопредельные среды, может служить степень его подвижности в почвах, выраженная отношением концентрации растворимых форм фтора к валовому содержанию. Исследования, выполненные Н.П. Кремленковой (1996) в различных геохимических условиях, выявили связь степени подвижности фтора с окислительно-восстановительными, кислотно-щелочными, сорбционными и хемосорбционными свойствами почв. Подвижность этого элемента возрастает с переходом от окисли-

тельных условий к восстановительным и от кислых к щелочным, что в значительной степени связано с неодинаковой способностью аморфных форм гидроксидов железа и алюминия фиксировать анион фтора в различных геохимических обстановках. Степень подвижности фтора снижается с увеличением содержания в почвах карбонатов кальция, илистых и глинистых фракций.

Природный фтор малодоступен растениям. Напротив, поступающие в почву при техногенном загрязнении соединения фтора легко растворимы и доступны для растений. Значительная часть этого фтора или фиксируется глинистыми минералами, кальцием, фосфором и другими компонентами почвы, или вымывается фильтрационными водами из легких почв.

Способность почв удерживать фтор обуславливается значениями pH почвенного раствора. Наиболее высокой поглотительной способностью по отношению к фтору характеризуются кислые почвы. По мере возрастания pH способность почв связывать фторид-ион быстро падает. Почвы на известняках сорбируют примерно в 2 раза больше фтора, чем почвы на базальтах, и в 3-4 раза больше, чем песчаные почвы.

Интенсивная сорбция фтора имеет важное экологическое значение; это, в частности, снижает поступление фтора в почвенно-грунтовые воды при химическом загрязнении. Преимущественные механизмы связывания – взаимодействие фторид-иона с оксидами и гидроксидами Al и Fe. При хемосорбции фторида на гидроксидах, вероятно, обменно выделяется в почвенный раствор ионы OH⁻ и pH равновесного раствора повышается. Связывание фторид-иона гидроксидами железа зависит от концентрации F⁻, pH и строения минеральной фазы. Минимальное связывание наблюдается при pH более 7. В кислой среде связывание фторид-иона увеличивается в ряду гематит < лимонит < гидроксид железа.

При взаимодействии фторидов с Al(OH)₃ значительная часть гидроксида алюминия растворяется вследствие образования комплекса AlF_x, если, конечно, в реагирующей системе было высокое отношение (F):(Al). При низких соотношениях фторид-иона и алюминия твердые фазы устойчивы в диапазоне pH 4–7 и интенсивно фиксируют фторид-ион. Таким образом, избыток F⁻ может переводить в раствор почвенный Al, но в диапазоне pH 4–7 твердый Al(OH)₃ может удалять F⁻ из водной фазы, очищая почвенный раствор и предупреждая загрязнение фтором природных вод и растений. Фтор вызывает сильные изменения природных почв.

4.9.27 Кадмий

Кадмий менее ядовит для растений, чем метилртуть и медь, и сопоставим по токсичности со свинцом, никелем и хромом.

Дж.В. Мур, С. Рамамурти, 1987

Сегодня большинство ученых не относят кадмий к биомикроэлементам. Но не повторит ли этот элемент историю других элементов, долгое время считавшихся токсичными, а ныне отнесенных к категории необходимых?

К. Шварц, 1977

Кларк кадмия в земной коре равен $5 \cdot 10^{-4}$ %, литосфере – $5 \cdot 10^{-5}$, почве – $5 \cdot 10^{-5}$, растениях – $1 \cdot 10^{-6}$, водах Мирового океана – $1 \cdot 10^{-8}$ %; технофильность – $1 \cdot 10^9$, биофильность – $1,5 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $7,6 \cdot 10^{-4}$.

Присутствие кадмия в окружающей среде определяется двумя его физико-химическими свойствами: сравнительно высоким давлением паров, определяющих легкость его испарения, например, при плавлении или сгорании углей, и высокой растворимостью в воде, особенно при слабокислой реакции. Широкое распространение кадмия в топливах, удобрениях, агрорудах и его физико-химические свойства способствуют постоянному увеличению содержания этого элемента в окружающей среде.

Геохимия кадмия тесно связана с геохимией цинка, но кадмий имеет большее сродство к сере и обнаруживает большую подвижность в кислых средах. При выветривании кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде Cd^{2+} . Он может образовывать также комплексные ионы (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) и хелаты. Главное валентное состояние кадмия в природных средах +2, и наиболее важные факторы, контролирующие подвижность ионов кадмия, – это pH и окислительно-восстановительный потенциал. В сильноокислительных условиях кадмий способен образовывать собственные минералы (CdO , CdCO_3), а также накапливаться в фосфатах и биогенных осадках – биолитах.

Валовое содержание кадмия в естественных незагрязненных почвах обусловлено содержанием элемента в материнской породе и определяется генезисом, петрохимией, фациальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Помимо этих факторов содержание кадмия в почвах также связано с их реакцией и содержанием в почве органического вещества, биологическим круговоротом элемента, механическим составом, с процессами миграции элемента в почвенно-грунтовой среде с участием природных вод и с неоднородностью видового состава растительного покрова. Пестрота содержания кадмия в почвах обусловлена также его дифференциацией по минералам-носителям. На небольших территориях уровни элемента в обломочном кварце и высокодисперсных частицах различаются в 100 и более раз. Биологический круговорот в системе почва-растение обеспечивает поступление микроэлементов в верхние горизонты. Различные миграционные процессы, эрозия и дефляция почв могут нивелировать процессы биологической аккумуляции, поэтому верхние гумусовые горизонты иногда содержат меньше кадмия, чем иллювиальные горизонты или порода.

Среднее содержание кадмия в почвах мира колеблется от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ %, в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья – от $1 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ %. Природное содержание кадмия в пахотном слое почв различных типов колеблется в пределах 0,01-0,2 %. Наибольшие концентрации кадмия характерны для красноземов, выщелоченных черноземов и дерново-палевоподзолистых почв. По среднему содержанию этого элемента почвы фоновых районов мира мало отличаются друг от друга.

Во многих промышленно развитых странах отмечается повышенное содержание кадмия в почвах. В Российской Федерации почвы группируют по валовому содержанию и содержанию подвижных форм химических элементов-загрязнителей, используя принцип арифметической прогрессии. Нулевая группа – фон, представляет собой величину кларка по А.П. Виноградову (1957). Первая группа по загрязненности – 2 кларка, вторая – 3 кларка.

Нормирование кадмия в условиях загрязнения обычно сводится к поиску ПДК, при котором гарантируется получение гигиенически пригодной для человека и животных растительной продукции. Так, по данным Федеральной службы здоровья в Берлине, предельно допустимая концентрация

кадмия в почвах не должна превышать 5 мг/кг, при фоновой в пределах 0,01-3 мг/кг; для всех почв Франции, Германии – 3 мг/кг при фоновом содержании 0,2 мг/кг. К настоящему времени не существует единой величины ПДК кадмия для всех почв мира. ПДК этого элемента, разрешаемая службами здравоохранения различных стран, колеблется в пределах 3-8 мг/кг почвы.

Распределение кадмия по профилю почв, как правило, достаточно равномерное, и различные колебания связаны с содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов, а также с палеопроцессами почвообразования, если они существенно влияют на современный состав почв и педогенез. В почвах у дорог с интенсивным движением транспорта наблюдается заметное накопление кадмия, его содержание на расстоянии 0-5 м от дороги составляет 0,3 мг/кг, 5-20 м – 0,2 и более 20 м – 0,1 мг/кг. Аккумуляция кадмия в верхних горизонтах почв происходит в районах с геохимически повышенным содержанием элемента в ореолах рассеяния месторождений цинковых, свинцовых и никелевых руд.

Кадмий в почвах присутствует в различных формах: в почвенном растворе – в форме свободных катионов и ассоциатов с компонентами почвенного раствора, в твердой фазе почвенной массы – в форме обменных катионов и их заряженных комплексных соединений, адсорбированных на поверхности почвенных частиц, в виде изоморфных примесей в структурах глинистых минералов, окклюдируемых ионов в составе осадков макрокомпонентов, гелей железа, алюминия и марганца, а также в форме собственных минералов и устойчивых осадков малорастворимых солей. Существование тех или иных форм кадмия в почвах определяется многими факторами: составом и свойствами материнской породы, генезисом почв, процессами почвообразования и массообмена, реакцией среды и окислительно-восстановительными условиями.

Чрезвычайно важное значение в образовании различных форм кадмия в почвах имеют антропогенные факторы. Они вызывают не только изменение свойств почв, нарушение естественных механизмов миграции и трансформации химических элементов и их соединений в почвах, но и интенсивное локальное загрязнение отдельных регионов соединениями кадмия до уровней, во много раз превышающих естественные его концентрации. Соединения кадмия, поступающие в почву из антропогенных источников, как правило, термодинамически неустойчивы в почвенных условиях и сравнительно быстро переходят в более устойчивые формы. Скорость трансформации зависит от состава техногенных соединений, условий среды, включая микробиологическую активность почв и размеры частиц выбросов.

Классификация идентифицируемых форм кадмия осуществляется чаще всего по подвижности элементов в почвах и по методам извлечения из почв. Среди форм соединений элемента различают 3 группы: 1) мобильные, 2) фиксированные и 3) изоморфные примеси в минералах. По методам извлечения элементов из почв различают: водорастворимые, легкорастворимые, обменные, кислоторастворимые, фиксированные и прочно фиксированные, связанные с теми или иными компонентами почвенной массы (органическим веществом, оксидами Fe, Al и Mn), образующие определенный тип соединений при взаимодействии с компонентами почв, а также переходящие в определенные вытяжки.

Поступающие в почву соединения кадмия подвергаются частичному или полному изменению (трансформации) под воздействием разнообразных факторов. А.А. Алексеев, В.С. Горбатов и Е.В. Каплунов (1985) экспериментально установили трансформацию соединений кадмия в почвах (рис. 103).



Рисунок 103 – Трансформация форм кадмия в почве

Одним из возможных механизмов трансформации соединений кадмия в почвах является образование устойчивых осадков малорастворимых солей этого элемента. Степень влияния равновесий осаждения–растворения на поведение кадмия в почвах тем больше, чем ниже растворимость образующихся малорастворимых соединений. В некоторых почвах образование осадков малорастворимых солей может играть определяющую роль («доминирующий процесс») в поведении того или иного элемента.

Величина сорбции ионов кадмия почвой определяется рН почвенного раствора. При уменьшении рН увеличивается растворимость, а, следовательно, и мобильность кадмия в системе твердая фаза почвы–почвенный раствор. Увеличение кислотности способствует активному замещению ионами водорода обменно-сорбированного кадмия. Сорбция кадмия – очень быстрый процесс: 95 % этого элемента сорбируется за 10 мин, а через 1 ч устанавливается равновесие. В интервале рН 4-7,7 сорбционная емкость почв возрастает примерно втрое при увеличении рН на единицу. Повышение концентрации кальция в почвенных растворах существенно уменьшает сорбционную емкость почвы в отношении кадмия.

Концентрация кадмия в почвенном растворе относительно низкая – 0,2-6,0 мкг/л. Высокие ее значения, порядка 300 мкг/л указывают на загрязнение почвы кадмием. Загрязненной считают почву, содержащую его в количестве 400 мкг/л и более (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция кадмия вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте, поэтому часто наблюдаемое обогащение поверхностных слоев кадмием, судя по всему, связано с загрязнением. Загрязнение почв кадмием рассматривается как наиболее серьезная опасность для здоровья человека и животных.

4.9.28 Мышьяк

Кларк мышьяка в земной коре равен $5 \cdot 10^{-4} \%$, почве – $4 \cdot 10^{-4}$, морской воде – $1,5 \cdot 10^{-6}$, растениях – $3 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5} \%$. Основная часть мышьяка находится в земной коре в рассеянном состоянии, присутствует как примесь, особенно в сульфидных рудных и нерудных образованиях, в т. ч. железа, меди, ртути, свинца.

Уровень содержания мышьяка в почвообразующих породах в основном наследуется от исходных горных пород, однако процесс выветривания приводит к относительному рассеиванию и перераспределению элемента между различными минеральными компонентами. Содержание мышьяка в породах Европейской части Российской Федерации колеблется от 1,8-2,1 мг/кг в морен-

ных и покровных суглинках Русской равнины до 11,0-25,0 мг/кг в продуктах выветривания глинистых сланцев Северного Кавказа. Причиной повышенного содержания мышьяка в почвообразующих породах Северного Кавказа является наличие в регионе пород, богатых полиметаллическими рудами.

Содержание мышьяка в почвах мира колеблется от 0,1 до 40 мг/кг, а в загрязненных почвах доходит до 8000 мг/кг. Допустимая предельная концентрация этого элемента в почве – 20 мг/кг. Среднее содержание мышьяка в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья составляет 3,6 мг/кг и колеблется в пределах 1–10 мг/кг. В подзолистых почвах мышьяк обычно находится в количестве 1,2–2,7 мг/кг, в серых лесных, черноземах – 2,9–9,6 мг/кг, в каштановых и сероземах – 2,0–2,8 мг/кг, в красноземах – 1,3–4,9 мг/кг. Верхний слой почвы содержит мышьяка больше, чем нижележащие; это объясняется поступлением его в почву с растительными остатками (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981).

Распределение форм соединений мышьяка зависит от свойств почвы. Этот элемент может находиться в виде индивидуальных химических соединений различной растворимости, в адсорбированном состоянии, в составе первичных и вторичных минералов, в соединении с органическими веществами. Последние, как правило, легко подвергаются микробному разложению.

Большой интерес представляют реакции мышьяка с первичными почвенными минералами: слюдистым мусковитом и биотитом, которые в результате выветривания дают вторичные минералы – монтмориллонит и каолинит, а также полуторные окислы алюминия и железа. Гидроксилалюминиевые слои слюд значительно увеличивают адсорбцию мышьяка. В случае невыветрившегося биотита полимерные молекулы $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ и $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$ способны наслаиваться исключительно на наружных поверхностях слюд, в то время как выветрившиеся слюды адсорбируют гораздо большее количество гидроксида алюминия, причем в расширенных внутренних слоях. Это способствует более значительному поглощению мышьяка.

Почвенные коллоиды обладают свойством адсорбировать мышьяк-содержащие соединения. Факторы, влияющие на эту адсорбцию, самые различные – физико-химический характер адсорбента и адсорбата, температура почвы, pH и солевой состав почвенного раствора. Значительную роль в поглощении почвой арсенатов имеют активные изоморфные гидратированные оксиды алюминия и железа. Сорбционная способность почв по отношению к мышьяку возрастает при увеличении содержания в них оксидов алюминия и железа. Это подтверждается тем, что после предварительного извлечения из почв кристаллических и аморфных соединений алюминия и железа, резко снижается поглощение ими соединений мышьяка. Все это справедливо в отношении кислых почв. В карбонатных почвах преобладают соединения мышьяка с кальцием.

Максимальная адсорбция пятивалентного мышьяка в форме арсенат-иона $H_2AsO_4^-$ на каолините и монтмориллоните происходит при pH 5; при увеличении pH до 9 эти минералы адсорбируют трехвалентный мышьяк, а адсорбция пятивалентного мышьяка значительно ослабляется. Последнее четко проявляется на выщелоченных черноземах и карбонатных почвах.

Поведение мышьяка в почвах в значительной мере зависит от степени его окисления. Под влиянием окислительных факторов трехвалентный мышьяк переходит в пятивалентный. Окислительно-восстановительный потенциал этого перехода равен 0,559 мВ. Значительное влияние на окисление трехвалентного мышьяка оказывают почвенные коллоиды, присутствие кото-

рых в больших количествах приводит к уменьшению ее окислительного потенциала и препятствует переходу трехвалентного мышьяка в пятивалентную форму. В песчаных почвах при наличии кислорода, Fe_2O_3 и других окислительных факторов процесс протекает интенсивнее, чем при тех же условиях в глинистой и гумусированной почве. Однако, если в почвенных коллоидах много трехвалентного железа, то это приводит к возрастанию окислительного потенциала, что, в свою очередь, способствует переходу трехвалентного мышьяка в его пятивалентную форму.

В почвенном растворе мышьяк присутствует в форме арсенат-ионов и в виде органических соединений метиларсоновой и метиларсиновой кислот. Соотношение присутствующих в почвенном растворе различных форм пятивалентного мышьяка в зависимости от pH показано на рисунке 104 (Frost R., Griffin R., 1977).

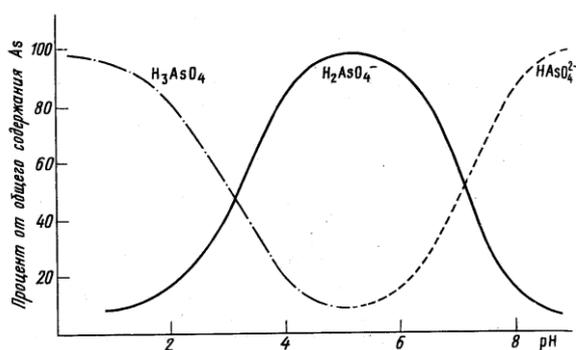


Рисунок 104 – График распределения соединений пятивалентного мышьяка в почвенном растворе

Помимо pH, на содержание различных форм мышьяка оказывают влияние окислительно-восстановительные условия. Снижение потенциала несколько увеличивает растворимость твердой фазы соединений мышьяка, т. к. кислородные соединения трехвалентного мышьяка более растворимы, чем его пятивалентные формы.

В аэрируемых почвах ($E_h=400-600$ мВ) неорганический мышьяк почвенного раствора существует в форме арсенат-ионов (AsO_4^{3-}), в кислых и нейтральных плохо аэрируемых почвах – в форме арсенит-ионов (AsO_3^{3-}). На кислых затопленных почвах этот элемент находится в форме арсенидов.

Мышьяк почвенного раствора активно сорбируется компонентами почвы. Фиксация может происходить на обнаженной поверхности минералов почвы – глинных минералов, оксидов и гидратов полуторных оксидов. Сорбироваться могут как неорганические, так и органические соединения мышьяка, особенно моносода метиларсоновой кислоты, которые в почве могут медленно окисляться и переходить в неорганические соединения. Поглощательная способность почв по отношению к анионам мышьяковой и мышьяковистой кислот увеличивается с возрастанием содержания полуторных оксидов. Поглощение мышьяка может идти путем физической и физико-химической сорбции. Реакция среды оказывает существенное влияние на этот процесс. В кислой среде возможна обменная сорбция путем замещения анионов компенсирующего слоя отрицательных коллоидов на арсенат-ионы. В щелочной среде возможно безобменное поглощение арсенат-ионов в потенциалопределяющем слое отрица-

тельно заряженных коллоидов. Удерживаться мышьяк полуторными оксидами может и путем соосаждения с ними. Пятивалентный мышьяк соосаждается лучше, чем его трехвалентная форма (Мотузова Г.В., 1981).

Мышьяк, адсорбированный почвой, с трудом поддается десорбции, а прочность связывания этого элемента почвой со временем увеличивается. Однако, мышьяк, связанный с оксидами железа и алюминия, может высвободиться при гидролизе в результате снижения окислительно-восстановительного потенциала почв. Микробиота почв оказывает огромное влияние на характер миграции, осаждения и улетучивания мышьяка. Его метилирование, осуществляемое определенными дрожжами в окисленных условиях и метанообразующими бактериями в отсутствие кислорода, играет важную роль в выделении летучих форм мышьяка из почвы в атмосферу.

В последнее время повышенное внимание уделяется биотрансформации органических мышьяксодержащих пестицидов, поскольку их неорганические производные могут быть весьма и весьма токсичными. Фоновые уровни содержания мышьяка в верхнем горизонте почв, как правило, невелики, хотя и превышают в несколько раз его концентрацию в горных породах. В то же время содержание этого элемента в некоторых загрязненных почвах достигает высоких значений. Чаще всего значительные количества мышьяка аккумулируют почвы рисовых полей. Это связано с их высокой сорбционной способностью, а также с поступлением этого элемента с оросительной водой. В условиях затопления нерастворимый арсенат железа переходит в растворимый арсенит железа, который накапливается в растениях риса в токсических концентрациях.

4.9.29 Никель

Эффективность никеля как элемента питания определяется тем влиянием, которое он оказывает на физиолого-биохимические процессы в растениях. При очень низких дозах влияние никеля на эти процессы в ряде случаев благоприятно для роста, развития и продуктивности растений, при более высоких дозах он отрицательно действует на растения, нарушая нормальный ход обмена веществ.

А.С. Алов, 1964

Кларк никеля в земной коре равен 0,02 %, литосфере – $8 \cdot 10^{-3}$, водах Мирового океана – $3 \cdot 10^{-7}$, почве – $4 \cdot 10^{-3}$, растениях – $5 \cdot 10^{-5}$ %; биофильность – $1,4 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $3 \cdot 10^{-4}$, технофильность – $7 \cdot 10^{-8}$.

Наиболее высокое содержание никеля характерно для ультраосновных пород (1400-2000 мг/кг); с увеличением кислотности горных пород его концентрации уменьшаются до 5-20 мг/кг. В осадочных породах они изменяются от 5 до 90 мг/кг, причем наиболее высокие значения характерны для глинистых отложений, а наиболее низкие – для песчаников.

В изверженных породах никель изоморфно замещает железо и магний, что объясняется близостью ионных радиусов этих элементов (у Mg^{2+} и Ni^{2+} 78 пм). В биосфере тесные связи никеля, железа и магния нарушаются, и каждый из них мигрирует по-разному. Известно более 50 собственных минералов никеля, большинство их образовалось при высоких температурах и давлениях. К наиболее распространенным никельсодержащим минералам относятся пентландит, миллерит, халькопирит, кубанит, пирротин, магнетит,

сперрилит, гарниерит, непуит, никелевый керолит, феррогаллуазит, нотронит, керолит, серпентин, гетит и асболаны.

В континентальных отложениях никель присутствует главным образом в виде сульфидов и арсенидов и часто замещает железо в железомagneзиальных соединениях. Он также ассоциируется с карбонатами, фосфатами и силикатами. При выветривании горных пород никель легко высвобождается, а затем осаждается преимущественно с оксидами железа и марганца. Однако, подобно двухвалентным катионам марганца и железа, двухвалентный никель относительно стабилен в водных растворах и способен мигрировать на значительные расстояния. При выветривании никельсодержащих горных пород возможно образование глинистого минерала гарниерита $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Последнее главным образом происходит в условиях тропического климата. Органическое вещество абсорбирует никель, вероятно, поэтому он концентрируется в угле и нефти.

Никель в почве обычно содержится в количестве 20-50 мг/кг, а в загрязненных почвах – до 1000 мг/кг. Допустимая предельная концентрация (ПДК) этого элемента в почве – 50 мг/кг. Самое высокое содержание никеля отмечено в глинистых и суглинистых почвах, в почвах на основных и вулканических породах и в почвах, богатых органикой. Особенно высокими уровнями содержания отличаются торфянистые серпентинитовые почвы, в которых этот элемент присутствует в виде легкорастворимых органических комплексов. Почвы аридных и семиаридных регионов также характеризуются высокими концентрациями никеля.

Среднее содержание валового никеля в почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья колеблется от 11 до 33 мг/кг. В дерново-подзолистых почвах этот элемент содержится в количестве 11 мг/кг, лесных – 33, каштановых и бурых – 20, черноземах – 30, солончаках и солонцах – 25 мг/кг.

Содержание никеля в почвах во многом определяется его количеством в материнских породах. Однако уровень концентрации никеля в верхнем слое почв зависит также от почвообразующих процессов и техногенного загрязнения.

Распределение никеля в почвенном профиле зависит от содержания как органического вещества, так и аморфных оксидов и глинистой фракции, которые определяются типом почвы. Концентрация никеля в почвенном растворе в основном равна 0,005-0,05 мг/л.

В почвах никель присутствует в составе почвенных минералов, в связанном с оксидами железа и марганца состоянии, а также может быть представлен легкорастворимыми хелатами и в ионной форме. В почвенном растворе возможны следующие ионные формы этого элемента: Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^- и $\text{Ni}(\text{OH})_2^-$. Концентрация и форма нахождения никеля в почвенном растворе зависят от соотношения следующих процессов: коагуляции, осаждения, сорбции, комплексообразования и хелатообразования с присутствующими в нем органическими и неорганическими лигандами.

Растворимость никеля в почвах находится в обратной зависимости от величины рН. С развитием восстановительных процессов подвижность этого элемента в почвах возрастает.

4.9.30 Ртуть

Кларк ртути в земной коре равен $7 \cdot 10^{-6}$, почве – $1 \cdot 10^{-6}$, морской воде – $3 \cdot 10^{-9}$, растениях – $1 \cdot 10^{-7}$, животных – $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ %.

В соединениях ртуть может быть как двухвалентной, так и формально одновалентной; она характеризуется высоким потенциалом ионизации и

окислительным потенциалом, является химически стойким элементом. Одной из главных особенностей иона ртути является способность к образованию комплексных соединений с координационными числами от 2 до 8. Связь «ртуть–лиганд» во всех комплексах является ковалентной. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора, серы. Ртуть образует также значительное число комплексов с органическими реагентами, характеризующихся высокой прочностью (8-меркаптохинолин, тиомочевина). Известны и ртутьорганические соединения типа $RHgX$ или R_2Hg , обнаруженные в последнее время в различных компонентах биосферы — донных осадках, природных водах.

Ртуть встречается в природе как в самородном состоянии, так и в соединениях, образуя самостоятельные ртутные минералы: киноварь, тиманит, ливингстонит, монтридит HgO , колорадоит, каломель, эглестонит, терлингваит и кордероит. Ртуть входит в качестве изоморфной или механической примеси в состав реальгара, антимонита, молибденита, пирита, пирротина, сфалерита, халькопирита и других минералов; среднее содержание ртути в каменном угле $1 \cdot 10^{-6} \%$.

Во всех типах магматических пород содержание ртути очень низкое. Более высокие концентрации этого элемента установлены в осадочных породах (табл. 66; Jonasson J.R., Boyll R.W., 1972; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 66 – Содержание ртути в горных породах, мг/кг

Осадочные породы	Содержание	Магматические породы	Содержание
Глины	0,4	Ультраосновные	0,0004
Сланцы	0,04	Основные	0,001
Песчаники	0,005	Средние	0,0009
Известняки	0,004	Кислые	0,0004

К наиболее важным геохимическим свойствам ртути А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) относят: склонность к образованию прочных связей с серой; образование органо-минеральных соединений, сравнительно устойчивых в водной среде; летучесть элементарной ртути. Эти геохимические особенности ртути обуславливают распространение ее соединений в природе, а также повышают их токсичность. По токсикологическим свойствам соединения ртути классифицируются на следующие группы: элементарная ртуть, неорганические соединения, алкилртутные (метил и этил) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения.

За геологическое время в биосферу в результате природных процессов (вулканическая деятельность) поступило около $1,6 \cdot 10^{10}$ т ртути. Около 0,1% остается в океанах в растворенном виде.

Биогеохимический цикл ртути Hg – пример круговорота природного элемента, который почти не влиял на организмы до наступления индустриальной эры. Ртуть химически малоподвижна, а концентрации ее в природе невелики. Разработка месторождений и промышленное использование увеличили поток ртути в атмосферу. Соответственно увеличился и ее сток с поверхностными водами. Увеличение содержания ртути, как, впрочем, и других тяжелых металлов (кадмия, меди, цинка, хрома) в окружающей среде стало серьезной проблемой.

На рисунке 105 показаны оценки потоков ртути в сравнении с ее потоками в доиндустриальный период (Гусакова Н.В., 2004). Запасы ртути указаны в прямоугольниках в сотнях тонн, а потоки (стрелки) – в сотнях тонн в год. Цифры в скобках показывают потоки до появления человека. Штрихами обозначены два новых потока, порожденных деятельностью человека.

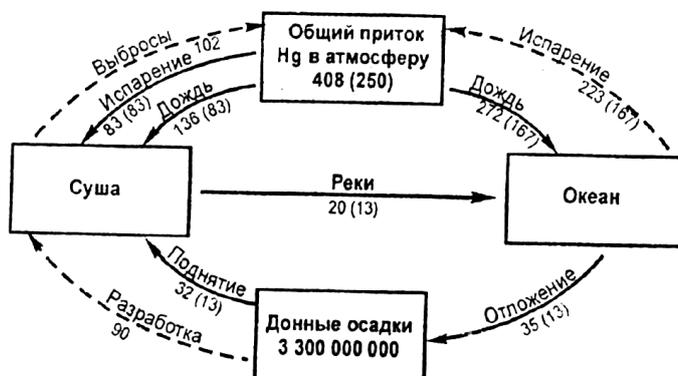


Рисунок 105 – Схема круговорота ртути

В результате разработки месторождений и увеличения выбросов ртути возрастает ее количество в почвах, воде, живых организмах. При этом микроорганизмы, участвующие в круговороте, превращают ее нерастворимые формы в растворимую, очень подвижную и очень ядовитую метилртуть.

Ртуть обычно содержится в почве в количестве 0,01-1 мг/кг, достигая иногда 500 мг/кг, что обусловлено влиянием материнских пород. Предел допустимого содержания ртути в почве – 2 мг/кг. Фоновое содержание ртути в почвах Российской Федерации колеблется в пределах 0,05-0,20 мг/кг (табл. 67; Добровольский В.В., 1989; Зырин Н.Г., Звонарев Б.А., Садовникова Л.К., 1981).

Таблица 67 – Содержание ртути в основных типах почв в Российской Федерации, мг/кг

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Дерново-подзолистые	0,05-0,10	Черноземы	0,20-0,40
Серые лесные	0,10-0,15	Каштановые	0,10-0,20

Уровень содержания ртути в почвах, как правило, выше, чем в почвообразующих породах, в 1,5-15 раз. Независимо от состава почвообразующих пород, повышение в 2-3 раза концентрации ртути отмечено в пойменных почвах аккумулятивных ландшафтов, а также в почвах, сформированных на продуктах выветривания вулканических пород.

В нейтральной и слабощелочной среде миграция ртути ограничена, и ее распределение по почвенному профилю характеризуется низкой контрастностью; содержание элемента в гумусовом горизонте, как правило, выше, но мало отличается от его количества в мелкоземной элювии коренных пород. В пойменных почвах незасоленного ряда (болотные, лугово-болотные, луговые) повышенное фоновое содержание ртути, обусловленное как более высокой гумусованностью, так и принадлежностью почв к супераквальным ландшафтам,

являющихся конечным пунктом транспортировки вещества от автономного через трансэлювиальный и аккумулятивно-аллювиальный к супераккумулятивному.

Обогащение гумусового горизонта почвы ртутью, как правило, является результатом фиксации элемента органическим веществом почвы. Существует связь между содержанием ртути и гумусированностью почвы. Причиной повышенного содержания ртути в верхнем гумусовом горизонте почв в какой-то степени могут быть и используемые в сельском хозяйстве ртутьсодержащие химические препараты. Дифференциации ртути в почвенном профиле способствуют также промывной тип водного режима и кислая реакция среды.

Ртуть в почвах может присутствовать в трех состояниях: элементарном Hg^0 , одновалентном – Hg_2^+ и двухвалентном – Hg^{2+} (рис. 106; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

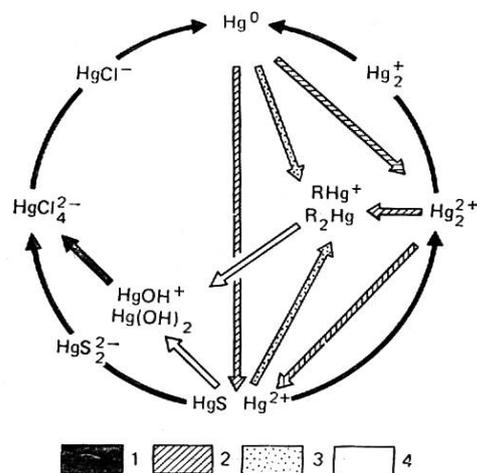


Рисунок 106 – Ионные формы и превращения соединений ртути в почвах:
 1 – восстановление; 2 – окисление; 3 – образование органических соединений;
 4 – гидролиз; R – органические радикалы: CH_3 , CH_3CH_2 , C_6H_5

Ртуть малоподвижна при выветривании. Поступая в почву, она сравнительно легко связывается в элементарной форме и в виде катионных или анионных комплексов; накапливается в почве преимущественно в форме слабоподвижных органических комплексов. При нейтральных и щелочных значениях pH в почвенном растворе преобладающей формой ртути является $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Сорбция ртути глинами в почве относительно ограничена и слабо варьирует при изменении pH. В кислых глеевых почвах может иметь место образование HgS и даже металлической ртути. В значительных количествах сульфид ртути способен накапливаться в затопленных почвах рисовых полей. Фиксация ртути в почве наиболее интенсивно происходит в присутствии серы, что позволяет использовать внесение серы в сильнозагрязненные почвы для связывания ртути в нерастворимое соединение. Все же накопление этого элемента в почве в основном контролируется образованием органических комплексов и осаждением. Поэтому подвижность ртути, прежде всего, зависит от процессов растворения и биологического разрушения органо-ртутных соединений. Почвы богатые органическим веществом и почвы рисовых полей больше, чем какие-либо другие, могут удерживать ртуть благодаря разложению растительности и поглощению из атмосферы.

Поскольку при испарении ртуть легко теряется, то обычно ее содержание в почве низкое. Однако в определенных условиях может происходить метилирование ртути, с образованием метилата. Это явление носит крайне нежелательный характер, т. к. метил- и диметилртутные соединения устойчивы в воде, летучи. В результате метилирования возрастает мобильность ртути в почвах и возможность испарения из верхнего горизонта в атмосферу. В нативных почвах содержание метилртути ничтожно и составляет менее 1 % от валового количества элемента. Его появление в почвах в заметных количествах возможно при использовании в сельском хозяйстве ртутьсодержащих фунгицидов. С пестицидами ежегодно попадает в почву 3-4 г/га ртути. Неорганические соединения этого элемента, попадая в почву, хорошо адсорбируются гумусом и частично глинистыми минералами. Попавшие в почву различные органические соединения ртути (метил-, этил- и фенилпроизводные) отчасти разрушаются или адсорбируются почвами. Органические соединения ртути, обладая низкой степенью диссоциации и будучи менее адсорбируемы и листовой фракцией почвы, легче поглощаются растениями. Порядок адсорбции следующий: метилртуть > этилртуть > фенилртуть, сульфат ртути является наименее адсорбируемым. В почве ртуть даже в небольших количествах, взаимодействуя с активными группами белков и аминокислот, замедляет биохимические процессы, что приводит к снижению интенсивности гумификации и разложения органического вещества.

Валовое содержание ртути в почве довольно постоянно в течение года: коэффициент вариации его не превышает 12 %, в то время как количество подвижных форм элемента, извлекаемых 1 н раствором HCl, подвержено значительным колебаниям – от 10 до 70 % от общего содержания элемента в почве. Наибольшая концентрация подвижных форм ртути отмечена в верхних органогенных горизонтах почв с постепенным ее уменьшением их вниз по профилю. В значительной мере отражая характер распределения валового содержания элемента, профильное распределение его подвижных форм подчеркивает генетические особенности почв: отмечается некоторое увеличение содержания в иллювиальных горизонтах серой лесной почвы и в карбонатных и некарбонатных горизонтах выщелоченного чернозема.

Наибольшая динамичность в содержании кислоторастворимых форм ртути отмечается лишь для верхней части профиля: до 40-50 см в серой лесной почве и до 30-40 см в черноземе выщелоченном. Амплитуда колебаний (разность между максимальными и минимальными величинами концентраций, определяемыми в пределах одного горизонта) четко выражена именно в этих горизонтах. Для горизонтов средней и особенно нижней части профиля почв характерно довольно устойчивое постоянство концентраций подвижной формы элемента; амплитуда колебаний постепенно уменьшается, совершенно затухая в горизонтах почвообразующих пород.

Количество подвижных форм ртути в почве зависит от сезона и погодных условий. Наибольшее их содержание отмечается в зимний и ранневесенний периоды года. Наименьшее содержание характерно для летнего сезона. Сильное иссушение почвы и высокая температура воздуха и верхних слоев почвы в летние месяцы являются причиной снижения содержания подвижной формы ртути в летний период. Таким образом, подвижность ртути определяется как генетическими особенностями почв, так и сезонными экологическими параметрами – температурой и влажностью почвы. В теплый период года количество подвижных форм элемента в почвах понижается, в холодный – значительно возрастает.

4.9.31 Свинец

Свинец – типичный рассеянный элемент, содержащийся во всех компонентах окружающей среды... Живые организмы на протяжении длительной эволюции адаптировались к природной концентрации этого элемента, активно его поглощают и содержат в своих тканях и органах. Свинец в определенных количествах – один из многочисленных факторов нормального развития и функционирования отдельных организмов, биоценозов и всей биосферы целом.

В.В. Добровольский, 1987

Кларк свинца в земной коре и литосфере равен $1,6 \cdot 10^{-3} \%$, почве – $1 \cdot 10^{-3}$, растениях – $12 \cdot 10^{-5}$, водах Мирового океана – $5 \cdot 10^{-7} \%$; технофильность – $2 \cdot 10^9$, биофильность – $1,3 \cdot 10^{-2}$, талассофильность – $1,9 \cdot 10^{-6}$.

В характерных для биосферы условиях свинец представлен соединениями со степенями окисления +2 и +4 (оксид PbO и диоксид свинца PbO₂). Более устойчивы и распространены в природе соединения Pb(II). Наибольшее влияние на состояние свинца в почвах могут оказывать анионы: CO₃²⁻, OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻ и SO₄²⁻. Попадающий при химическом загрязнении в почву свинец сравнительно легко образует гидроксид при нейтральной или щелочной реакции. Если почва содержит растворимые фосфаты, тогда Pb(OH)₂ переходит постепенно в Pb₃(PO₄)₂ или другие труднорастворимые фосфаты, например плюмбогуммит PbAl₃H(OH)₆(PO₄)₂. Эти соединения преимущественно определяют уровень содержания свинца в почвенных растворах, который в нейтральной среде близок к 10⁸ моль/л.

Концентрация свинца возрастает от вещества верхней мантии к гранитному слою земной коры. Накопление этого элемента в земной коре связано не только с его активным выщелачиванием из вещества мантии, но также с образованием радиогенных изотопов ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb в результате радиоактивного распада изотопов урана ²³⁵U, ²³⁸U и тория ²³²Th. Помимо основного рассеянного состояния, он входит в состав более чем 200 минералов, и только три из них образуют промышленные запасы элемента: галенит PbS, англезит PbSO₄ и церрусит PbCO₃.

При выветривании горных пород происходит освобождение ионов Pb²⁺ из кристаллических структур породообразующих минералов. Характерной особенностью свинца является тенденция к образованию им соединений слабой растворимости с главными компонентами – анионами природных вод и почвенного раствора. Гидроксиды, карбонаты и сульфиды свинца могут выступать в качестве ограничителей растворимости и миграции элемента. В широком диапазоне природных условий (Eh-pH) свинец присутствует преимущественно в двухвалентной форме.

Растворимость соединений свинца в диапазоне pH 8,5-11,0 и восстановительных условиях при pH 2 низкая – менее чем 1 мкг/л; в интервале pH 6-8 растворимость элемента является сложной функцией pH, концентрации CO₂ и соединений серы в воде. Наличие значительного количества фосфат-ионов в природных растворах снижает концентрацию свинца. Но, как правило, в природных водах фосфат-ионы не присутствуют в достаточно большом количестве, чтобы определять судьбу растворенного свинца, однако этот фактор может быть определяющим в почвенном растворе при внесении фосфорных удобрений. При pH выше 6 из 0,1 М растворов соединений свинца осаждается его гидроксид, который неустойчив и, теряя гидратную воду, переходит в PbO.

Естественные концентрации свинца в верхних горизонтах различных почв мира колеблются в пределах 3-189 мг/кг. Содержание этого элемента в почве вблизи автодорог достигает 600-700 мг/кг, в почвах Русской – $(0,37-4,33) \cdot 10^{-3} \%$. В типичных зональных почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья фоновое содержание свинца следующее: тундрово-глеевые – 15-29 мг/кг, дерново-подзолистые – 6-15 мг/кг, серые лесные – 10-25 мг/кг, черноземы – 13-28 мг/кг, каштановые – 18-26 мг/кг, красноземы – 20-38 мг/кг.

Содержание свинца в почвах определяется, прежде всего, составом почвообразующих пород, рельефом местности, климатом, растительным покровом. В последнее время к перечисленным факторам прибавился антропогенный источник поступления элемента. Чтобы оценить влияние свинца, необходимо знать его фоновое содержание, так называемых точек отсчета, по которым впоследствии можно будет следить за изменениями, происходящими в почвах. За фоновое содержание элемента в почвах принимается его количество на большом удалении от районов поступления загрязнений. Фоновое содержание свинца в каждом типе почв зависит главным образом от состава почвообразующих пород. Концентрация свинца в почвах увеличивается вследствие его поступления из атмосферы, с орошаемой водой, при дренаже горнорудных разработок и использовании в сельском хозяйстве свинецсодержащих химикатов.

Почвообразовательный процесс вносит существенные коррективы в распределение свинца по профилю почвы. Перераспределение этого элемента в профиле почв происходит под воздействием различных химических процессов: осаждения-растворения, адсорбции глинистыми минералами и полуторными оксидами, взаимодействия с органическим веществом. Хотя формы нахождения свинца в разных типах почв могут существенно различаться, он ассоциируется главным образом глинистыми минералами, оксидами железа и алюминия, органическим веществом. В некоторых почвах свинец может концентрироваться в частицах карбоната кальция или в фосфатных конкрециях.

Свинец легко сорбируется глинистыми минералами, сорбция может быть обменной и специфической. Энергия поглощения этого элемента выше, чем других физиологически важных микроэлементов и кальция, благодаря чему он защищен от выщелачивания и остается в почве в поглощенной, но относительно доступной растениям форме. Обогащение свинцом некоторых горизонтов почв связано с накоплением глинистых минералов. Практически весь поглощенный свинец почвы является обменным. Свинец входит в межпакетные пространства, т. к. поглощение элемента минералами вызывает уменьшение межплоскостных расстояний. Монтмориллонит и вермикулит могут фиксировать не только катион Pb^{2+} , но и комплексы типа $(PbOH)^+$.

Свинец может соосаждаться с некоторыми труднорастворимыми соединениями: карбонатами, гидроксидами металлов. Кроме того, он может быть представлен индивидуальными труднорастворимыми соединениями, например гидроксилпироморфитом, а в присутствии хлорид-иона – хлорпироморфитом.

Лучшими аккумуляторами этого элемента являются гематит и оксиды марганца. Основным механизмом сорбции свинца гематитом является адсорбция на поверхности минерала. В зависимости от pH могут сорбироваться свободные катионы свинца и его гидроксокомплексы. Сорбция свинца оксидами марганца в 40 раз превышает его сорбцию оксидами железа, при этом свинца сорбируется больше, чем необходимо для создания монослоя в межслоевых промежутках. Однако в распространенных почвах оксиды марганца редко встречаются в значительных количествах, поэтому сорбция свинца этими минералами оказывает

не столь существенное влияние на его перераспределение в почвенном профиле. Фиксация и уровень сорбции свинца вторичными минералами также зависят от рН. Так, при увеличении рН с 4,7 до 5,9 сорбция свинца гетитом возрастала от 8 до 63 %. Свинец удерживается иллитом, монтмориллонитом, каолинитом, вермикулитом и гидробиотитом более прочно, чем другие металлы. R.L. Mitchell (1971) получил следующий убывающий ряд металлов по прочности связи с глинистыми минералами: $Cu > Pb > Ni > Co > Zn > Ba > Rb > Sr > Ca > Mg > K > Na > Li$. Если кобальт и кальций приблизительно равноконкурентны за обменные места, то свинец поглощается в 2-3 раза более интенсивно, чем кальций.

Органическое вещество является важным компонентом, ответственным за перераспределение свинца в почве. Механизмы их соединения могут быть различными: труднорастворимые соединения типа солей с гумусовыми кислотами, адсорбция на поверхности молекул гумусовых кислот за счет электростатических сил или с образованием химических связей (хемосорбция), образование комплексных соединений с органическим веществом. Как и другие поливалентные элементы, свинец обладает значительной способностью к образованию внутрикомплексных соединений (хелатов). Хелатирующими агентами могут быть неспецифические и специфические гумусовые вещества. В результате хелатизации строится сложная решетчатая структура (полимер), отдельные части которой способны сцепляться катионами тяжелых металлов. Хелатные соединения свинца с органическим веществом обладают значительными константами устойчивости, которые можно оценить, исходя из прочности связи металла с ЭДТА.

Свинец образует стабильные комплексы с гуминовыми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК). Количество элемента, комплексируемое единицей ФК, относительно высокое по сравнению с другими металлами. Комплексы Pb-ГК более устойчивы, чем Zn-ГК и Cd-ГК. Адсорбция свинца гумусом, способность к комплексообразованию и устойчивость образующихся соединений увеличиваются с повышением рН. В кислой среде свинец, как кадмий и цинк, более подвижен.

Растворимость свинца может быть сильно понижена известкованием. При высоких значениях рН он будет осаждаться в почве в виде гидроксида, фосфата, карбоната; эти же условия способствуют образованию свинецорганических комплексов. Уровень концентрации свинца в почвенных растворах некарбонатных почв регулируется растворимостью таких соединений, как $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$ и $Pb_5(PO_4)_3OH$, а в карбонатных почвах – еще и $PbCO_3$. При взаимодействии свинца с почвами устойчивые соединения в твердой фазе образуются не сразу и не обязательно путем прямой реакции. Осаждение, например, труднорастворимых соединений происходит ступенчато: от менее к более стабильным соединениям (Jurinak J.J., Santillan-Medrano J., 1974). На растворимость соединений свинца в почвах влияют также процессы гидролиза и комплексообразования с хлоридами. При концентрации хлоридов порядка 350-6000 мг/кг свинец, как и цинк, находится в растворе преимущественно в виде гидроксокомплексов.

Для рисовых затопляемых почв не только рН, но и окислительно-восстановительный потенциал влияют на мобилизацию и иммобилизацию свинца в почвах и его доступность для растений.

Подвижность соединений свинца в почвах аридных и полуаридных зон незначительна даже в присутствии избыточных количеств металла. Карбонатные почвы, почвы с высоким рН, а также карбонатные горизонты – эффективные поглотители («фиксаторы») свинца (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

4.9.32 Хром

Кларк хрома в земной коре равен 0,02 %, почве – 0,019, морской воде – $2 \cdot 10^{-9}$, растениях – $5 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}$; талассофильность – $2 \cdot 10^{-7}$; технофильность – $2 \cdot 10^8$.

Хром отличается широким разнообразием состояний окисления (от +2 до +6), а также способностью образовывать как отрицательно, так и положительно заряженные комплексные ионы, например $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ и CrO_4^{2-} . В природных соединениях он имеет степени окисления +3 и +6. Высокоокисленные формы хрома менее устойчивы, чем Cr^{3+} .

Хром относится к весьма распространенным элементам. Он находится в виде соединений в различных минералах. Часто хром сопутствует железу или замещает алюминий, трехвалентное железо и другие элементы в различных минералах. Известно свыше 25 минералов хрома, важнейшие из них – хромит, крокоит, уваровит, стихтит, лопецит, добрелит, вокеленит, кочубейт, камерит, волконкоит и клинохлор. Хром более характерен для мантии Земли, т. к. ультраосновные породы, которые ближе всего к ней по составу, обогащены этим элементом – 1600-3400 мг/кг.

Хром в почве обычно содержится в количестве 2-50 мг/кг, а в сильно загрязненных почвах его концентрация может достигать 20000 мг/кг; предельно допустимая концентрация – 100 мг/кг. В почвах Российской Федерации и стран ближнего зарубежья в среднем содержится около $1,9 \cdot 10^{-2}$ % хрома. В почвах тундры его содержание колеблется в пределах $5 \cdot 10^{-4}$ - $2,3 \cdot 10^{-2}$ %; дерново-подзолистых – $2,2 \cdot 10^{-3}$ - $2,95 \cdot 10^{-2}$; серых лесных – $2,7 \cdot 10^{-3}$ - $7,6 \cdot 10^{-2}$; черноземах – $1,6 \cdot 10^{-2}$ - $6,3 \cdot 10^{-2}$; красноземах – $1 \cdot 10^{-2}$ - $2,6 \cdot 10^{-2}$; сероземах и каштановых почвах – $1,1 \cdot 10^{-2}$ - $5,7 \cdot 10^{-2}$ %.

Поведение хрома в почвах в значительной степени зависит от его валентного состояния. В пределах Eh и pH характерных для почв, хром может существовать в четырех состояниях: трехвалентных формах в виде Cr^{3+} и CrO_2^- и шестивалентных – CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Трехвалентный хром по поведению в почвах и химическим свойствам очень похож на алюминий, особенно по отношению к изменению кислотности среды. Растворимость трехвалентного хрома значительно уменьшается при $\text{pH} > 4$, а при $\text{pH} 5,5$ начинается его осаждение (рис. 107; Bartlett R.J., Kimble J.M., 1976).

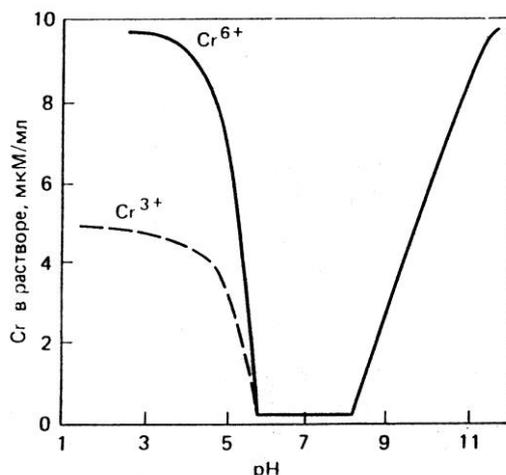
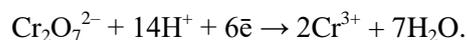


Рисунок 107 – Растворимость соединений трех- и шестивалентного хрома в зависимости от pH

Чрезвычайно низкая растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} > 5,5$ предохраняет его от вымывания в грунтовые воды и поглощения растениями. В почвенных растворах Cr^{2+} и Cr^{3+} могут образовывать аквакатионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а Cr^{6+} – полиоксоанионы или частицы состава $(\text{Cr}_4\text{O}_{13})^{2-}$. В щелочной среде возможны лишь монооксоанионы – CrO_4^{2-} . В кислой среде соли Cr^{6+} – сильные окислители, что определяет их поведение:



Хром и его соединения поглощаются гумусом и глинными минералами с образованием сложных комплексных соединений. Из глинных минералов наибольшей адсорбирующей способностью трехвалентного катиона хрома обладает монтмориллонит, наименьшей – каолинит. Все остальные минералы располагаются в следующем порядке по возрастанию способности поглощать Cr^{3+} : иллит < дикит < галлуазит < аттапульгит < нонтронит. Наилучшими десорбентами трехвалентного хрома являются катионы алюминия, за ним следуют $\text{Mg} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na}$. До 5 % хрома может фиксироваться кварцевым песком из растворов CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Любимова И.Н., 1979).

Из органических соединений в комплексообразовании принимают участие аминокислоты, кислоты жирного ряда (двухосновные, оксикислоты), ароматические соединения (полифенолы, галловые кислоты), гетероциклические вещества типа хинолина, гуминовые и фульвокислоты. С гуминовыми кислотами хром образует довольно прочные комплексы, более прочные, чем с медью.

Добавленный в почву или существующий в ней трехвалентный хром может окисляться до шестивалентного. Окисление способствует переходу малоподвижного в почвенных условиях трехвалентного хрома в мобильный, более токсичный Cr^{6+} :



Акцептором электронов может выступать марганец: Mn^{3+} , Mn^{4+} . Окисление уменьшается с увеличением pH. Необходимо отметить, что окислительную способность почва проявляет только при полевой влажности. R. Bartlett и В. James (1979) считают, что окисление трехвалентного хрома постоянно происходит в условиях, характерных для большинства почв. Однако в кислых почвах, в которых марганец существует в основном в восстановленной форме, окисления не отмечается. Не происходит окисление и в почвах, обедненных марганцем.

Шестивалентный хром может существовать в виде хромат-иона CrO_4^{2-} в щелочных почвах с pH 8-9, в пустынных условиях, в присутствии вод с повышенным содержанием кислорода. При этом соединения шестивалентного хрома могут свободно мигрировать с водными потоками. Поглощение растворимого и токсичного Cr^{6+} , формирующегося в почвах или добавленного к ним, может происходить в результате процессов образования труднорастворимых соединений, анионной адсорбции и восстановления с последующим осаждением трехвалентного хрома. Значительная роль в поглощении растворимого Cr^{6+} принадлежит адсорбции. Хромат-ион формирует двухядерные мостиковые комплексы с гетитом или оксидами алюминия и другими почвенными коллоидами с положительно заряженной поверхностью. Хромат-ион может также быть адсорбирован путем лигандного обмена, подобно обмену MoO_4^{2-} на полторных оксидах железа и алюминия, но не аккумулируется на частицах марганца. Способность шестивалентного хрома

соосаждаться с гидроксидом железа координационным присоединением гидролизированных ионов Cr^{6+} к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отмечена в интервале pH от 5,5 до 13,9. Механизм осаждения хромат-ионов гидроксидов железа и алюминия объясняется адсорбцией, но в зависимости от условий протекания процесса не исключена возможность хемосорбции. Адсорбция шестивалентного хрома зависит от величины pH: с возрастанием кислотности увеличивается адсорбция хромат-ионов, что, вероятно, связано с количеством положительных зарядов на почвенных коллоидах. В присутствии HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} адсорбция Cr^{6+} значительно уменьшается; при избытке фосфат-ионов в равновесном растворе адсорбция прекращается полностью. Связано это с тем, что фосфат- и хромат-ионы конкурируют за одни и те же адсорбционные места.

В почвах возможно восстановление шестивалентного хрома в трехвалентную форму. В качестве восстановителя в аэрируемых почвах будут выступать легкоокисляемые органические вещества, а в анаэробных условиях – восстановленные железо и сера (Fe^{2+} и S^{2-}). В обоих случаях низкие значения pH благоприятствуют быстрому восстановлению. Активно восстановление происходит в почвах, богатых органическим веществом.

Формы, подвижность и миграция соединений хрома в почве определяются: 1) содержанием и характером его соединений в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержанием в ней глинистых минералов, свободных полутораоксидов железа, алюминия, реакции среды, водного и окислительно-восстановительного режимов; 3) равновесием между органическими и минеральными элементами в системе почва–растение. Цикл хрома в почве можно изобразить в виде схемы (рис. 108; Любимова И.Н., 1979).

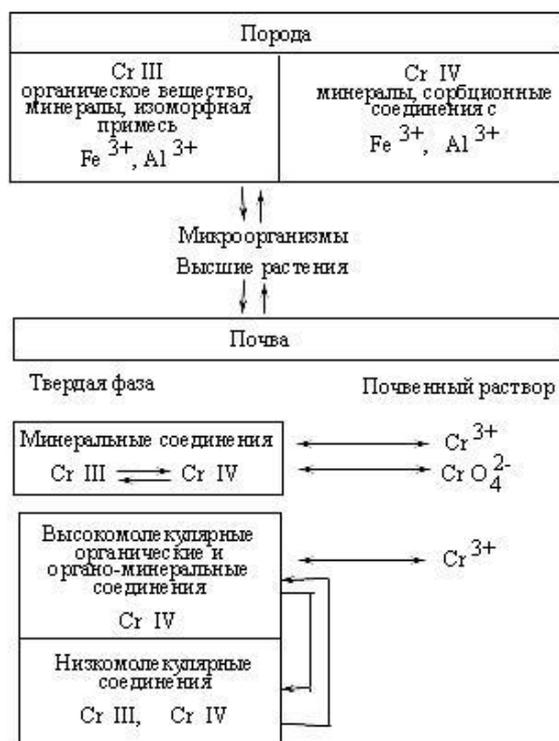


Рисунок 108 – Биогеохимический цикл хрома в почве

В почвах хром представлен следующими формами соединений: 1) неподвижный; 2) прочносвязанный в составе первичных и частично вторичных глинных минералов, с полуторными гидроксидами железа и алюминия; 3) обменносвязанный на поверхности полуторных оксидов и глинных минералов; 4) связанный с органическими компонентами почв; 5) водорастворимые соединения.

Водорастворимые и обменные формы хрома, появляющиеся спонтанно в результате биологических процессов, воздействия корневой системы, микроорганизмов, наличия в почвенном растворе органических кислот и углекислоты, – эфемерны. Сорбированные, вначале непрочно, ионы хрома образуют химические труднорастворимые соединения (хемосорбированное состояние) и со временем окклюдировются гидроксидами железа, алюминия, прочно фиксируются гумусом.

Валовое содержание хрома в почвах зависит от содержания элемента в почвообразующей породе, а распределение – от почвообразовательного процесса. Распределение хрома по почвенному профилю практически не зависит от содержания гумуса, а находится в зависимости от гранулометрического состава, в частности, накопление элемента связано с наличием илистой фракции. В почвах дерново-подзолистой зоны в результате процессов оподзоливания происходит обеднение верхней части профиля тонкодисперсными частицами и соединениями полуторных оксидов, которые выносятся и концентрируются в иллювиальных горизонтах. Вместе с ними передвигается и хром, поэтому распределение и содержание его в этих почвах идет параллельно изменению в них количества железа, алюминия и илистой фракции. Относительное содержание хрома в илистой фракции этих типов почв ниже всего в горизонте **A₂**, наибольшее – в горизонтах **B** и **C**. Распределение хрома по профилю каштановой и солонцевой почв равномерное. В верхних горизонтах черноземов накопления хрома не отмечено, но может иметь место увеличение его содержания в карбонатных и надкарбонатных горизонтах. В лугово-глеевых и дерново-глеевых почвах, образовавшихся под травянистой растительностью, отмечается обогащение гумусовых горизонтов и закономерное уменьшение содержания хрома с глубиной. Такой характер распределения элемента в этих почвах объясняется биогенной аккумуляцией. Для бурых лесных и бурых псевдоподзолистых почв, образовавшихся под древесной растительностью, характерно уменьшение содержания хрома в верхних гумусовых горизонтах по сравнению с почвообразующей породой.

В результате антропогенного загрязнения отмечается возрастание содержания хрома в поверхностном слое почв. Главными его источниками являются некоторые промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром используется в составе красителей) и осадки сточных вод. Поступающий из техногенных источников хром обычно накапливается в тонком поверхностном слое почв.

Известкование, а также применение фосфорных и органических удобрений существенно снижают токсичность хроматов в загрязненных почвах. При загрязнении почв хромом (VI) подкисление, а затем применение восстанавливающих агентов (например, серы) используются для восстановления его до хрома (III), после чего проводится известкование для осаждения его соединений.

4.9.33 Стронций

Кларк стронция в земной коре равен $4 \cdot 10^{-2} \%$, почве – $3 \cdot 10^{-2}$, морской воде – $1 \cdot 10^{-3}$, растениях – $1 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-3} \%$.

В геохимических процессах стронций аналог кальция, ионные радиусы их близки. Известно около 30 минералов стронция; главные из них целестин и стронцианит. Стронций концентрируется преимущественно в магматических породах среднего состава и в карбонатных осадках (табл. 68; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 68 – Содержание стронция в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	2-20	Глины	300-450
Основные	140-460	Сланцы	300
Средние	300-600	Песчаники	20-140
Кислые	60-400	Известняки	450-600

В магматических процессах стронций преимущественно рассеивается и входит в виде изоморфной примеси в кристаллическую решетку минералов кальция, магния и бария. Среднее содержание стронция в исследованных почвообразующих породах Краснодарского края составляет 15-540 мг/кг с колебаниями от 72 до 1380 мг/кг (табл. 69; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 69 – Содержание стронция в почвообразующих породах Краснодарского края, мг/кг

Почвообразующая порода	Содержание
Лессовидные тяжелые суглинки	167-279
Лессовидные глины	129-209
Аллювий глинистый	150-410
Аллювий суглинистый	316-414
Деловий глинистый	118-233
Элювий глинистых сланцев	111-154
Мергели, мел, известняки	143-544

Стронций равномерно распределен в лёссовидных породах, хотя общее его содержание невысокое. Наиболее неравномерно, несмотря на значительное среднее содержание, этот элемент распределяется в аллювиальных отложениях, известняках и мергелях. В аллювии это, прежде всего, связано с неоднородностью механического состава породы. При прочих равных условиях стронция больше в тяжелых породах.

А.И. Перельман (1972) выделяет следующие общие черты геохимии стронция:

– дифференциация и накопление в ходе геологической эволюции: мантия (ультраосновные породы) → магма (изверженные породы земной коры) → биосфера (осадочные породы);

– накопление в осадках в результате испарительной концентрации вместе с гипсом;

- накопление в водах, бедных сульфатами, хлоридных рассолах глубин, хлоридных озерах;
- энергичная миграция в гумидных ландшафтах и сток в океан, причем, по интенсивности стока стронций опережает кальций;
- меньшая биофильность и большая талассофильность по сравнению с кальцием.

При выветривании пород, содержащих стронций, он выносится в виде бикарбонатов, хлоридов и сульфатов, а также может мигрировать в виде этих соединений. Сульфаты и карбонаты стронция менее растворимы, чем соответствующие соли кальция, а растворимость бикарбонатов стронция выше, чем бикарбоната кальция, так что во влажных районах стронций должен выноситься из коры выветривания интенсивнее, чем кальций. Отношение Sr : Ca в биосфере может быть указателем процессов, происходящих при совместной миграции стронция и кальция. Стронций может осаждаться в виде карбонатов при потере CO₂ из растворов, содержащих бикарбонат, и в виде сульфатов при действии SO₄²⁻-иона на растворы, содержащие стронций. Однако основная масса стронция уносится в океан. В ходе миграции в почвах и коре выветривания стронций может затем захватываться глинными минералами и прочно связываться органическим веществом, однако, большая его часть осаждается в виде биогенных карбонатов, в основном в раковинах беспозвоночных. Стронций существует преимущественно в виде иона Sr²⁺, однако хелатные формы также играют важную роль в круговороте этого элемента, который тесно связан с круговоротом кальция. Отношение Sr : Ca, по-видимому, довольно постоянно в биосфере, вследствие чего оно обычно используется для идентификации повышенных концентраций стронция в среде.

Содержание стронция в почвах в большой степени определяется составом материнских пород и климатом. Его количество в поверхностных горизонтах изменяется от 18 до 3500 мг/кг. Допустимая предельная концентрация стронция в почве колеблется в пределах 600-1000 мг/кг.

В результате биогеохимических исследований на территории Российской Федерации и стран ближнего зарубежья выявлены районы с повышенным содержанием стронция в почвах. Это торфяно-болотные почвы Хибинской тундры, образовавшиеся в продуктах выветривания щелочных пород; черноземы Зауралья; светло-каштановые почвы Казахстана; сероземы Средней Азии; горные подзолистые почвы Приамурья. Много стронция содержится в некоторых районах Амурской и Читинской областей, где распространены развитые подзолистые, луговые и лугово-болотные почвы. Повышенное содержание стронция характерно для пойменных почв.

Мало стронция обнаружено в подзолистых, дерново-подзолистых и торфяно-болотных почвах Костромской, Воронежской, Пермской областей и южного Приморья. Небольшое количество этого элемента содержат почвы лесостепной и степной черноземной зоны, а также почвы сухостепной, полупустынной и пустынной зон. Бедны стронцием песчаные почвы Закаспийских пустынь. Относительно низко его содержание в черноземах Горного Алтая. Средний уровень валового содержания стронция в этих почвах не превышает 120 мг/кг (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

Содержание стронция в почвах Краснодарского края в среднем в 2-3 раза меньше среднего для почв Российской Федерации и стран ближнего зарубежья, особенно в горных некарбонатных почвах влажной зоны и легких аллювиально-луговых (табл. 70; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 70 – Содержание стронция в почвах Краснодарского края, мг/кг

Почва	Содержание
Черноземы малогумусные карбонатные	271-259
Черноземы малогумусные выщелоченные	167-187
Черноземы слитые	129-155
Черноземы слабогумусные	167-279
Черноземы среднегумусные выщелоченные	209
Лугово-черноземные	298-410
Аллювиально-луговые	316-414
Лугово-болотные	150-170
Серые лесные и лесостепные	118-233
Бурые горно-лесные	111-154
Перегноино-карбонатные	278-544
Горно-луговые	143-208

Эти же почвы характеризуются большой пестротой в распределении стронция. Низкое содержание этого элемента при довольно равномерном распределении характерно для горно-лесных серых и бурых почв: коэффициент варьирования 16,6-18,1 %. Накопление стронция в гумусово-аккумулятивном горизонте не выражено. В большинстве случаев, особенно в некарбонатных почвах, развивающихся во влажной зоне, стронция больше в нижней части профиля и почвообразующей породе, что свидетельствует об определенном его выщелачивании в процессе почвообразования. Только в малогумусных карбонатных и выщелоченных черноземах, занимающих основную часть равнинной зоны края, содержание стронция несколько выше в гумусово-аккумулятивном горизонте.

Стронций в почвах присутствует в составе минералов, в форме растворимых солей – карбоната, бикарбоната, хлорида, сульфата, в почвенном поглощающем комплексе в виде обменных катионов. Находясь в почвенном растворе в виде растворимых солей и в почвенном поглощающем комплексе в виде обменных катионов, стронций легко усваивается растениями, а также вымывается из почв. Этим объясняется то обстоятельство, что стронций постоянно находится в почвах, водах, растениях и живых организмах.

Распределение стронция в почвенном профиле наследует главные тенденции циркуляции почвенного раствора. Впрочем, в зависимости от свойств почвы оно может быть и незакономерным. В кислых почвах этот элемент активно вымывается вниз по профилю почвы, в известковых может замещаться различными катионами, в особенности H^+ . Вытеснение стронция растворами, содержащими кальций, имеет практическое значение при восстановлении загрязненных почв.

Изотоп ^{90}Sr , образующийся в ходе ядерных реакций, считается одним из наиболее биологически опасных для человека. Даже ничтожно малые количества радиоактивного Sr, поступающие в окружающую среду с утечками из ядерных реакторов и после испытаний атомного оружия, опасны, поскольку мигрируют вместе с кальцием. Стронций, попадая через растения и животных в пищу человека, может накапливаться в костных тканях людей, как и кальций. По мнению некоторых ученых, в костях человека уже содержится такое количество стронция, которое может оказывать канцерогенное действие.

На поглощение и прочность закрепления ^{90}Sr в почвах оказывают влияние их минералогический и гранулометрический состав, рН, емкость по-

глощения, состав поглощенных оснований и содержание органического вещества. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к этому изотопу обладают тяжелые по гранулометрическому составу почвы. Благодаря высокой сорбционной емкости верхних горизонтов почв, 70-90 % выпавшего на поверхность Земли ^{90}Sr первоначально закрепляется в верхнем (0-5 см) слое почв. Вертикальное передвижение этого радиоактивного изотопа в почвенном профиле является следствием различных процессов, среди которых важнейшими являются диффузия, конвективный массоперенос и передвижение по корневым системам растений. Распределение ^{90}Sr по профилю почвы связано с типом почвы и ее свойствами. Прежде всего, имеют значение водные свойства и поглощающая способность почв. В зависимости от прочности закрепления и механизма поглощения, ^{90}Sr в почвах может находиться в различных формах. Различают три формы стронция в почве: 1) водорастворимую, 2) обменную и 3) необменную. Количество необменного стронция-90 в пахотном слое колеблется от 20 до 30 %, а в целинной – от 6 до 40 % общего содержания нуклида (Павлоцкая Ф.И., Зацепина Л.Н., 1971).

4.9.34 Уран

Кларк урана в земной коре равен $2 \cdot 10^{-4}$ %, почве – $1 \cdot 10^{-4}$ %, морской воде – $2 \cdot 10^{-7}$ %, растениях – $1,5 \cdot 10^{-5}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-8}$ %; талассофильность – $2 \cdot 10^{-3}$; технофильность – $1,2 \cdot 10^6$.

Уран – компонент всех без исключения магматических и осадочных горных пород (табл. 71; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 71 – Содержание урана в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,003–0,01	Глины	3–4
Основные	0,3–1,0	Сланцы	3,0–4,1
Средние	1,4–3,0	Песчаники	0,45–0,59
Кислые	2,5–6,0	Известняки	2,2–2,5

Кислые породы, как правило, содержат больше урана, чем основные и ультраосновные. В осадочных породах этого элемента больше в глинистых отложениях, чем в песчаниках и известняках. Основное значение в геохимии урана играет физико-химическая миграция, он активный мигрант и в гидротермах, и в зоне гипергенеза. В магматических системах U^{4+} – аналог четырехвалентного тория, циркония, лантаноидов и других малоподвижных элементов. В гидротермах характерны связи урана с молибденом, титаном, частично с халькофилами – медью, свинцом.

В биосфере миграция U^{6+} в форме UO_2^{2+} и его комплексов особенно разнообразна, она характерна и для кислых, и для щелочных условий. Спутники урана здесь – ванадий, селен, молибден, рений, фосфор, кальций, калий, медь, кремний, сера, лантаноиды, частично золото, мышьяк, фтор. В бескислородной среде при наличии органических веществ и H_2S происходит восстановление U^{6+} до U^{4+} , который аналогичен торию, цирконию и другим инертным элементам. В ходе геологической истории содержание в земной коре этого элемента уменьшилось за счет радиоактивного распада. С этим процессом связано накопление в

земной коре части атомов свинца, гелия, образование радия. Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры. Использование этого элемента в качестве атомного сырья определило его большое значение в ноосфере, быстрый рост добычи за последние полвека. Технофильность его близка к кобальту, фосфору, хрому, мышьяку, селену (Перельман А.И., 1989).

В процессе выветривания уран легко мобилизуется, образуя различные комплексные неорганические катионы и входя в органические соединения. Растворимость урана в широком интервале рН почв определяется образованием гидратированного катиона UO_2^{2+} , а также наличием в почвенном растворе органических кислот. Подвижность этого элемента в почвах может быть ограничена в результате адсорбции на глинах и органическом веществе, а также образования оксидов, фосфатов и других плохо растворимых осадков. Сорбция является ключевым процессом в цикле урана, в результате которого часто отмечается значительное накопление этого элемента в органических отложениях.

Уран в почвах и почвообразующих породах содержится обычно в следующих формах: в виде изоморфной примеси в некоторых породообразующих минералах (циркон, монацит, полевые шпаты), сорбированный на кристаллографических и интерстиционных поверхностях, в составе уранорганических комплексов и труднорастворимых соединений.

Содержание урана в почвах колеблется в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ %, в глинистых почвах Русской равнины его содержание составляет $4 \cdot 10^{-4}$ %. На накопление урана в различных типах почв влияют в основном их генетические особенности, топография по отношению к выходам пород, условия миграции, биогенные и техногенные факторы.

4.10 Баланс гумуса и элементов питания в почве

Не изучая прихода и расхода питательных веществ в земледелии, не составляя баланса, невозможно контролировать их круговорот в хозяйстве и сознательно вмешаться в обмен между человеком и землей.

А.В. Петербургский, 1979

4.10.1 Баланс гумуса в почве

Гумус – важнейший показатель плодородия почв. Содержание гумуса в необрабатываемых почвах находится в равновесном состоянии, а при их использовании баланс нарушается. Поэтому необходимо, создавать условия для бездефицитного баланса гумуса в почве.

Потери гумуса, вовлеченного в сельскохозяйственное производство, обусловлены:

- уменьшением количества растительных остатков, поступающих в почву, при смене естественного биоценоза агроценозом;
- усилением минерализации органического вещества в результате интенсивной обработки и повышения степени аэрации;
- разложением и биодegradацией гумуса под влиянием физиологически кислых удобрений и активизации микрофлоры за счет вносимых удобрений;
- усилением минерализации в результате проведения оросительных или осушительных мероприятий;
- развитием водной и ветровой эрозии почв.

Основными путями компенсации минерализованного гумуса в почве являются:

- использование органических удобрений, а также сочетание их с минеральными удобрениями;
- заплата зеленых удобрений и пожнивно-корневых остатков;
- включение в севооборот бобовых и бобово-злаковых травосмесей с преобладанием бобового компонента;
- использование измельченной соломы на удобрение с добавлением азотных удобрений;
- использование на удобрение различных отходов органического происхождения.

В почве одновременно происходят два противоположных процесса, связанных с трансформацией органического вещества, – минерализация и гумификация. Баланс гумуса представляет разницу между его расходом или минерализацией при возделывании сельскохозяйственных культур и новообразованием в почве за счет гумификации пожнивно-корневых остатков и вносимых органических удобрений.

При внесении в почву свежего органического вещества 70–80 % его массы минерализуется в течение двух лет. Остальные 20–30 % подвергаются гумификации. В свою очередь, гумус также минерализуется, теряя в среднем 1,5–2,0 % исходных запасов в год. Интенсивность минерализации гумуса зависит от его запасов в почве, типа, гранулометрического состава почвы и вносимых удобрений. Так, в суглинистых почвах за год минерализуется 1,5–1,6 % от общих запасов гумуса в пахотном слое, супесчаных – 1,7–1,8 % и песчаных – 1,9–2,0 %. Интенсивность минерализации гумуса под различными культурами также неодинакова. Под зерновыми культурами ежегодно минерализуется в среднем 1,0 т/га, под пропашными – 2,0, в чистом пару – 2,2–2,5 т/га.

Баланс гумуса в пахотных почвах зависит от баланса органически связанного азота. Если баланс азота характеризуется отрицательной величиной, то потребности растений в этом элементе покрываются за счет использования азота гумуса. Учитывая, что в составе гумуса содержится всего около 5 % азота, на каждый килограмм органического азота, отчуждаемый с урожаем культур (кроме бобовых), минерализуется 20 кг гумуса почвы. Размеры отчуждения азота и убыли гумуса в почве зависят от вида культурных растений, их урожая, а также от количества текущего прихода азота в почву. Размеры минерализации гумуса в почве определяют по формуле:

$$Г_{\text{м}} = (У_{\text{о}} \cdot K_{\text{N}} + У_{\text{о}} \cdot K_{\text{P}} \cdot K_{\text{NP}}) \cdot 0,6 \cdot 20,$$

- где: $Г_{\text{м}}$ – количество минерализованного гумуса, ц/га;
 $У_{\text{о}}$ – урожай основной продукции, ц/га;
 K_{N} – вынос азота 1 ц основной и соответствующим количеством побочной продукции, кг;
 K_{P} – коэффициент выхода растительных остатков по отношению к основной продукции;
 K_{NP} – вынос азота 1 ц растительных остатков, кг;
0,6 – коэффициент выноса азота почвы по отношению ко всему выносу его растениями;
20 – коэффициент перевода азота в гумус.

Все необходимые исходные данные для использования в вышеприведенной формуле имеются в агрохимических справочниках. Ежегодное вос-

полнение гумуса за счет корневых и пожнивных остатков: зерновых культур составляет 0,4–0,6 т/га, пропашных – 0,2–0,3, многолетних трав – 0,5–1,0 т/га.

Коэффициент гумификации представляет собой долю углерода органических остатков, включающегося в гумусовые вещества почвы при полном их разложении. Коэффициент гумификации корневых и пожнивных остатков для зерновых культур и многолетних трав приравнивается к коэффициенту гумификации подстилочного навоза, а для пропашных культур – в два раза меньше. Коэффициент гумификации навоза составляет 20–25 % при содержании сухого вещества 25–50 %. Чем больше накапливается гумуса, тем большая его часть представлена «активным гумусом», т. е. способным к интенсивной минерализации, и поэтому расходуется на питание растений. Ожидаемый запас гумуса в почве за полную ротацию севооборота определяют по формуле Н.Ф. Ганжары:

$$S_t = (S_0 + K_r \cdot A \cdot t) \cdot (1 - K_m),$$

где: S_t – запасы гумуса через t лет, т/га;
 S_0 – исходные запасы гумуса, т/га;
 K_r – коэффициент гумификации свежих органических веществ в долях единицы (за единицу принимается A);
 A – количество поступающих в почву свежих органических веществ, т/га;
 t – время, для которого рассчитывается запас гумуса, год;
 K_m – коэффициент минерализации гумуса в долях единицы.

Для поддержания бездефицитного баланса гумуса дерново-подзолистой суглинистой почвы полевого севооборота ежегодно требуется 10–12 т/га навоза, для супесчаных – 12–15 т/га. На серых лесных почвах, выщелоченных и типичных черноземах бездефицитный баланс гумуса достигается при внесении 6–10 т/га навоза в зависимости от состава культур севооборота. При орошении количество навоза, требуемое для поддержания бездефицитного баланса гумуса, возрастает в 2–3 раза.

4.10.2 Баланс элементов питания в почве

Баланс питательных веществ – количественное выражение содержания питательных веществ в почве на конкретной площади или объекте исследования с учетом всех статей их поступления и расхода на формирование урожая и непродуктивные потери из почв в течение определенного промежутка времени. Изучение баланса и круговорота элементов питания растений в земледелии является одной из главных задач агрохимии. Цель этого изучения – осуществление систематического контроля, и на этой основе – целенаправленное регулирование агрохимических свойств почв применением соответствующих видов, форм и норм удобрений. Баланс питательных веществ в земледелии определяется сопоставлением их прихода за счет различных источников поступления в почву и расхода.

Поступление элементов питания включает следующие приходные статьи баланса:

1. Поступление с минеральными и органическими удобрениями. Их количество определяют по нормам для культур, а затем вычисляют среднее значение на 1 га севооборотной площади. Для этого используют книгу истории полей, паспорт поля, отчеты по внесению удобрений. Для учета количества элементов питания, поступивших в почву с органическими удобрениями

ми, используют имеющиеся в хозяйстве данные по нормам, содержанию макро-, мезо- и микроэлементов в органических удобрениях или данные научно-исследовательских учреждений.

2. Поступление с посевным или посадочным материалом. Его вычисляют на основании норм высева семян и содержания в них элементов питания.

3. Поступление с атмосферными осадками. С атмосферными осадками в почву могут попасть практически все элементы питания, причем больше всего поступает азот. Таким способом поступает азот преимущественно в аммиачной форме и в меньшей мере в нитратной, которая образуется вследствие грозовых разрядов. В среднем ежегодно с осадками в почву поступает 5 кг/га азота. Эту величину берут при балансовых расчетах.

4. Поступление азота за счет фиксации клубеньковыми бактериями бобовых культур. Для определения этой статьи баланса используют данные о величинах фиксированного из атмосферы азота, остающегося в почве после бобовых культур.

Биологический азот можно рассчитать по формуле Е.П. Трепачева:

$$N_{об} = (M_{пк} \cdot 2,5 \% \cdot N) + (M_{пу} \cdot \% \cdot N) \cdot K_{ф} - N_{у} \cdot (1 - K_{ф}),$$

или $N_{оп} = N_{б} - N_{в},$

где: $N_{об}$ – обогащение почвы биологическим азотом, кг/га;
 $N_{б}$ – биологический азот растительных остатков, кг/га;
 2,5 – коэффициент поправки на полноту учета органического вещества;
 $M_{пк}$ – масса сухих пожнивно-корневых остатков, ц/га;
 $M_{пу}$ – масса потерь урожая за все укосы, ц/га;
 $K_{ф}$ – коэффициент азотфиксации (отношение количества фиксированного азота к общему);
 $N_{у}$ – общий азот в урожае сена за все годы выращивания бобовых культур, кг/га;
 $N_{в}$ – вынос азота с урожаем бобовых растений, кг/га.

Биологический азот растительных остатков ($N_{б}$) определяется по формуле:

$$N_{б} = [(M_{пк} \cdot 2,5) \% N + (M_{пу} \cdot \% N) \cdot K_{ф}],$$

а вынос азота из почвы бобовыми растениями –

$$N_{в} = N_{у} \cdot (1 - K_{ф}).$$

Коэффициент азотфиксации ($K_{ф}$) принят для клевера, люпина, эспарцета равным 0,7, люцерны – 0,8, гороха и вика – 0,6. Коэффициент азотфиксации пожнивных остатков зернобобовых культур 0,3–0,4, а остатков бобовых трав – 0,5–0,7. Если количество пожнивных и корневых остатков не определялось, то условно содержание азота в них принимают равным половине содержания его в надземной массе.

5. Поступление несимбиотического азота за счет фиксации свободноживущими почвенными микроорганизмами. Его среднегодовая величина в различных почвенно-климатических условиях неодинаково: в зоне северной тайги и тундры – 2,5–5,0 кг/га, дерново-подзолистых и серых лесных почв – 15–20 кг/га, черноземов – 30–40, тропиках и субтропиках – 70–80 кг/га. На рисовых почвах фиксация азота свободноживущими микроорганизмами составляет 5 кг/га.

При расчетах баланса азота в длительных стационарных опытах в качестве минимальных нормативов принимают следующие величины несимбиотической азотфиксации: для вариантов без удобрения и с нормами ≥ 100 кг/га –

4–6 кг/га, для вариантов со слабой степенью насыщения севооборота органическими и минеральными удобрениями – 6–10, при сильном насыщении севооборота органическими и минеральными удобрениями и известкованием кислых почв севооборота – 10–15, при повышенном насыщении севооборота органическим и минеральными (кроме азотных) удобрениями, известковании кислых почв и получении высоких урожаев всех культур севооборота – 15–20 кг/га (Минеев В.Г., 2004; Лебедева Л.А., Едемская Н.Л., 2005).

Расход элементов питания состоит из следующих статей баланса:

1. Вынос элементов питания с урожаем. Эта статья баланса рассчитывается на основании данных о потреблении элементов питания на создание 1 т основной и соответствующего количества побочной продукции. Этот показатель крайне неустойчив и колеблется в зависимости от удобрения, почвенно-климатических условий, биологических и сортовых особенностей культуры. Для его определения рекомендуется пользоваться показателями выноса, имеющимися в хозяйстве или определенными научно-исследовательскими учреждениями.

2. Потери от вымывания (выщелачивания). Инфильтрация с атмосферными осадками на глинистых и суглинистых почвах составляет: азота – 10 кг/га, калия – 15, кальция – 50, магния – 15, серы – 15 кг/га; на легких почвах эти величины составляют – 20; 25; 100; 30; 25 кг/га соответственно.

3. Потери от эрозии почв. Ежегодные потери азота из пахотного слоя почвы от эрозии составляют 10–15 кг/га, фосфора – 5, калия – 100 кг/га.

4. Газообразные потери азота. Минимальные величины газообразных потерь азота удобрений из почвы: для культур сплошного сева – 10–15 %, для пропашных культур – 15–20 % от суммы всех статей поступлений азота в почву. Газообразные потери почвенного минерализованного азота составляют: под зерновыми на дерново-подзолистых суглинистых почвах – ≈54 кг/га, супесчаных – ≈40, на серых лесных – ≈62, черноземах – ≈89 кг/га. Под пропашными культурами эти потери еще больше. На дерново-подзолистых суглинистых почвах они равны ≈105 кг/га, супесчаных – ≈62, черноземах – ≈123 кг/га. Газообразные потери азота из органических удобрений составляют 10–15 % (Лебедева Л.А., Едемская Н.Л., 2005). Они на пахотных и лугопастбищных угодьях колеблются в пределах от 10 до 50 % от внесенного с удобрениями. В атмосферу выделяются молекулярный азот, аммиак и оксиды азота. Это обусловлено происходящими в почве микробиологическими процессами аммонификации, нитрификации и денитрификации.

5. Вынос элементов питания сорняками. Расход азота, фосфора и калия сорняками ориентировочно принимаются за 10 % от выноса питательных веществ культурными растениями.

В настоящее время изучение баланса элементов питания проводится по двум взаимосвязанным и дополняющим друг друга направлениям. Первое – экспериментальное. Это направление разрабатывает теоретические вопросы баланса элементов питания. Второе – научно-производственное направление, задачей которого является изучение и обоснование оптимального уровня применения удобрений и возврата веществ с учетом плодородия почв, планируемого урожая и охраны окружающей среды.

Баланс элементов питания в земледелии в зависимости от решаемых задач подразделяют на три вида: внешнехозяйственный, хозяйственный и биологический. Внешнехозяйственный баланс – это отчуждение элементов питания с продукцией растениеводства и животноводства и поступление их с удобрениями. Этот вид баланса рассчитывают для почвенно-климатических

зон или для страны в целом и используют при изучении круговорота веществ с учетом специализации хозяйства. Хозяйственный баланс основывается на учете выноса элементов питания со всем урожаем основной и побочной продукции растений, а также газообразных потерь, потерь от вымывания и закрепления почвой. Этот вынос сопоставляется с возмещением за счет вносимых минеральных и органических удобрений, семян и поступлением с осадками. Хозяйственный баланс может быть валовым и эффективным. Валовый – включает поступление элементов питания в почву без учета коэффициента их усвоения растениями, а эффективный – с учетом коэффициента усвоения.

Более полную оценку круговорота элементов питания дает биологический баланс, при котором учитываются вынос элементов питания не только основной и побочной продукцией, но также пожнивными и корневыми остатками, потери в результате микробиологических процессов и вымывания.

Баланс элементов питания – это математическое выражение их круговорота в земледелии и биосфере. По азоту учитываются следующие статьи прихода и расхода:

$$B_N = (N_y + N_c + N_{об}) - (N_v + N_{пт} + N_{пв}),$$

где: N_y – азот удобрений;
 N_c – азот, внесенный с семенами;
 $N_{об}$ – размеры обогащения почвы биологическим азотом;
 N_v – вынос азота урожаем основной и побочной продукцией;
 $N_{пт}$ – газообразные потери азота;
 $N_{пв}$ – потери азота за счет вымывания из почвы.

Баланс фосфора определяется по разности между поступлением его в почву с удобрениями и семенами и отчуждением с полей с урожаем, а также потерями за счет эрозии:

$$B_p = (P_y + P_c) - (P_v + P_{пэ}),$$

где: B_p – баланс фосфора;
 P_y – поступление фосфора с удобрениями;
 P_c – поступление фосфора с семенами;
 P_v – вынос фосфора с урожаем;
 $P_{пэ}$ – потери фосфора за счет эрозии.

Баланс калия представляется как разность между поступлением его с удобрениями, химическими мелиорантами, семенами (K_c) и осадками (K_o) и выносом калия с урожаем (K_p), потерями за счет эрозии ($K_{пэ}$) и вымывания из почвы ($K_{пв}$):

$$B_k = (K_y + K_c + K_o) - (K_v + K_{пэ} + K_{пв}).$$

Расчет баланса мезо- и микроэлементов. В приходных статьях баланса учитывается поступление этих элементов с органическими и минеральными удобрениями, химическими мелиорантами, осадками, оросительной водой и семенами. В расходной части – вынос с урожаем, потери от фильтрации и эрозии.

Поступление фосфора и калия с удобрениями и семенами устанавливается по их содержанию и нормам высева. Величина поступления калия из атмосферы с осадками на территории Российской Федерации колеблется в пределах 2–6 кг/га. Потери калия с инфильтрационными водами на суглинистых почвах находится в пределах 10–20 кг/га, а на песчаных и супесчаных – 40–60 кг/га (Лебедева Л.А., Едемская Н.Л., 2005).

При характеристике баланса элементов питания, помимо прямых показателей – убыль элементов питания и их поступление, используют понятия интенсивности и емкости баланса.

Интенсивность баланса – это отношение поступления элементов питания в почву (П) к выносу (В) их с урожаем, выраженное в процентах или коэффициентом. Определяется по формуле:

$$I_6 = \frac{П \cdot 100}{В},$$

При дефицитном балансе его интенсивность меньше 1 (или 100 %), уравновешенном – равна 1 (или 100 %), положительном – больше 1 (или 100 %). Интенсивность баланса показывает, какая часть выноса элементов питания с урожаем пополняется за счет поступления их с удобрениями.

Емкость баланса – это сумма выноса и поступления элементов питания в почву независимо от того, включаются они в круговорот или используются повторно. Этот показатель характеризует мощность круговорота питательных веществ в земледелии.

С ростом производства минеральных удобрений и их применения под сельскохозяйственные культуры происходит изменение количества и соотношения питательных веществ в почве. Чтобы определить эффективность применения удобрений и направление изменений содержания элементов питания в почве в зависимости от урожайности культур, необходимо изучать баланс элементов питания в земледелии в динамике за длительный период. С помощью балансовых расчетов за несколько лет можно установить, как изменяются отдельные статьи прихода, определить их долевое участие. Для иллюстрации сказанного приводим баланс элементов питания в земледелии на территории Российской Федерации и стран ближнего зарубежья, проведенный А.В. Петербургским (табл. 72).

Таблица 72 – Баланс элементов питания в земледелии на территории Российской Федерации и стран ближнего зарубежья

Год	Азот		Фосфор		Калий	
	%	кг/га	%	кг/га	%	кг/га
1966	-50,	-22,3	-4,3	-0,7	-61,0	-23,0
1968	-31,2	-15,8	+7,2	+1,4	-56,6	-31,6
1969	-31,7	-13,7	-8,6	-1,4	-62,2	-30,3
1970	-33,6	-16,5	-13,9	-2,6	-64,2	-34,5
1971	-25,0	-12,4	-2,4	-0,4	-58,7	-31,8
1972	-15,4	-6,8	+9,4	+1,6	-52,6	-25,8
1973	-28,0	-15,7	-14,8	-3,2	-58,8	-36,8
1974	-10,5	-5,0	+10,9	+2,3	-51,1	-27,8
1975	+17,7	+6,7	+54,5	+8,2	-34,5	-15,6
1976	-25,9	-15,0	+20,0	+4,0	-36,6	-19,0
1977	-112,0	-7,3	+43,0	+7,7	-32,0	-16,3
1978	-17,0	-12,2	+30,0	+6,5	-35,0	-19,2
1979	-5,0	-2,7	+56,0	+10,0	-28,0	-13,6

Как свидетельствуют данные приведенной таблицы, баланс элементов питания в земледелии значительно улучшился и приблизился по азоту и калию к приемлемому, а по фосфору стал положительным. Однако эти данные могут значительно изменяться по зонам страны. Так, по данным А.И. Симакина и М.Х. Шириняна, в середине 70-х гг. баланс элементов питания на Кубани был дефицитным (табл. 73). Как видно из таблицы, напряженным был баланс калия (-72,1 кг/га) и азота (-37,1 кг/га). Благодаря внесению удобрений вынос азота и фосфора восполняется на 59 %, а калия – только на 27 %.

Таблица 73 – Баланс элементов питания в земледелии Краснодарского края за 1968–1977 гг.

Показатель	Баланс, кг/га		
	азота	фосфора	калия
Внесено в почву: с минеральными удобрениями	41,4	21,3	14,6
с органическими удобрениями	8,6	4,7	11,0
Накоплено бобовыми культурами	4,0	–	–
Общий приход	54,0	26,0	25,6
Вынесено с урожаями	91,1	44,2	97,7
Дефицит	-37,1	16,6	-72,1
Приход по отношению к расходу, %	59	59	27

Хозяйственная деятельность человека интенсивно нарушает природный баланс мезо– и микроэлементов. С применением безбалластных высококонцентрированных минеральных удобрений, ростом продуктивности сельскохозяйственных культур количество отчуждаемых с урожаем мезо– и микроэлементов растет, а вместе с этим увеличивается их дефицит в почве. Недостаток большинства из них в почве приводит к снижению урожая и ухудшению качества сельскохозяйственной продукции.

Изучение баланса микроэлементов на основе долгосрочных стационарных опытов с удобрениями показало, что внесение под культуры минеральных удобрений не обеспечивает их положительного баланса. Вынос молибдена, бора, меди, марганца, кобальта и цинка с урожаем превышает их поступление с удобрениями. Органические же удобрения в рекомендуемых нормах внесения лишь частично компенсируют расход микроэлементов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие классы минералов земной коры являются главными почвообразующими породами? Какие процессы называются выветриванием?
2. Что понимается под гранулометрическим составом почв? Зависят ли свойства почв от гранулометрического состава? Как влияет гранулометрический состав на пищевой, водный, воздушный и тепловой режимы почв?
3. Какие химические элементы преобладают в почве? Как отражается химический состав почв на их плодородии?
4. Что такое минерал? Какие минералы преобладают в почве?
5. Дайте определение горной породе. На какие группы подразделяют горные породы?
6. Какие минералы называют вторичными минералами?
7. В чем проявляется сущность физического, химического и биологического выветривания?

8. Изложите понятия о жидкой, газовой, живой и твердой фазах почвы. Какую роль они играют в питании растений?
9. Охарактеризуйте основные группы осадочных пород.
10. Дайте определение структуры почвы. Почему необходимо учитывать гранулометрический состав почв при размещении культур на полях севооборота, при внесении удобрений и агропроизводственной группировке почв?
11. Каково значение первичных минералов для почвообразования и формирования почвенного плодородия?
12. Расскажите о свойствах и особенностях глинных минералов. Какова роль вторичных минералов в генезисе и плодородии почв?
13. Дайте характеристику источникам органического вещества почвы.
14. В чем заключается сущность процесса минерализации органических остатков?
15. В чем сущность основных концепций гумификации? Осветите вклад П.А. Костычева, С.П. Кравкова, А.Г. Трусова, А.А. Шмука, Ф. Фишера, В.Р. Вильямса, С.А. Ваксмана, К.И. Рудакова, В. Флайга, С.М. Манской, Ф. Дюшофура, И.В. Тюрина, Я.В. Пейве, М.М. Кононовой, Л.Н. Александровой, А.Д. Фокина, Д.С. Орлова и Н.Ф. Ганжары в теорию гумификации.
16. Какие условия благоприятны, а какие неблагоприятны для процесса гумификации?
17. Какими показателями характеризуется фракционно-групповой состав гумуса?
18. Назовите основные экологические функции органических веществ почвы?
19. Каковы основные типы взаимодействия минеральной и органической частей почвы и свойства образующихся продуктов?
20. Каковы главные показатели гумусового состояния почвы?
21. Как можно регулировать гумусовое состояние почв? Расскажите о роли органического вещества почвы в ее плодородии и питании растений.
22. Что такое гумус? Дайте характеристику его состава и свойств.
23. Назовите главные составляющие баланса гумуса в почвах и укажите особенности его формирования в пахотных и целинных почвах.
24. В чем заключается сущность процесса дегумификации почв?
25. Что представляет собой почвенный поглощающий комплекс? Дайте определение поглотительной способности почвы.
26. Расскажите о происхождении и составе почвенных коллоидов. Назовите свойства почвенных коллоидов.
27. Что представляет собой физико-химическая поглотительная способность и каковы основные закономерности катионного обмена в почвах?
28. Что такое необменное поглощение катионов и чем оно обусловлено? Значение необменного поглощения в применении удобрений.
29. Назовите особенности поглощения анионов почвой. Расскажите о роли поглотительной способности в генезисе и плодородии почв.
30. Какими показателями характеризуется поглотительная способность почвы?
31. В чем заключается влияние обменных катионов на свойства почвы?
32. Что такое коллоид?
33. Какие вещества в почве находятся в коллоидном состоянии?
34. Опишите строение мицеллы.
35. Что такое ацидоид, базоид, амфолитоид?
36. Что такое коагуляция и пептизация, золь и гель?
37. Каково влияние коагуляции и пептизации на агрофизические свойства почвы?
38. В чем заключается агрономическое значение почвенных коллоидов?
39. Каких советских и российских ученых-исследователей почвенного гумуса вы знаете?
40. Охарактеризуйте почву как источник элементов питания растений.
41. Какие химические вещества, содержащие элементы питания растений, находятся в почве?
42. Минералогический состав различных механических фракций почвы и содержание в них элементов питания растений.

43. Какова роль гумуса в обеспечении растений элементами питания?
44. Изложите понятие поглотительной способности почвы.
45. Как используются знания о биологической поглотительной способности почвы в применении удобрений?
46. Каково значение механической и физической поглотительной способности почвы?
47. Как изменяется доступность и подвижность фосфора при химическом поглощении?
48. Как изменяется доступность и подвижность азота и калия при обменном поглощении?
49. Охарактеризуйте почвенный поглощающий комплекс:
 - состав обменных катионов;
 - емкость катионного обмена;
 - необменное поглощение катионов;
 - обменное поглощение анионов.
50. Какие виды кислотности почвы изучены и какое они имеют значение для технологии применения удобрений?
51. Как можно устранить избыточную кислотность почвы?
52. В каких почвах проявляется избыточная щелочность и как она устраняется?
53. Изложите понятие о подвижных (доступных) формах элементов питания в почве.
54. Содержание, формы соединений и превращение в почве:
 - азота;
 - фосфора;
 - калия;
 - других макро- и микроэлементов.
55. Понятие о потенциальном и эффективном плодородии почвы.
56. Агрохимическая характеристика основных типов почв (содержание гумуса, реакция, емкость обмена, состав обменных катионов, обеспеченность элементами питания):
 - дерново-подзолистые;
 - серые лесные;
 - черноземы;
 - каштановые почвы.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Авдонин Н.С. Научные основы применения удобрений / Н.С. Авдонин. – М.: Колос, 1972. – 320 с.
2. Аканова Н.И. Потери питательных элементов растений / Н.И. Аканова, И.А. Шильников, А.Х. Шеуджен. – LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 502 с.
3. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
4. Алексахин Р.М. Проблемы радиоэкологии: Эволюция идей. Итоги / Р.М. Алексахин. – М.: ВНИИСХ РАЭ, 2006. – 880 с.
5. Алексеев В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеев. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
6. Андрианов С.Н. Формирование фосфатного режима дерново-подзолистых почв в разных системах удобрений / С.Н. Андрианов. – М.: ВНИИА, 2004. – 296 с.
7. Аристархов А.Н. Агрохимия серы / А.Н. Аристархов. – М.: ВНИИА, 2007. – 272 с.
8. Аристархов А.Н. Оптимизация питания растения и применения удобрений в агроэкосистемах / А.Н. Аристархов. – М.: ЦИНАО, 2000. – 524 с.
9. Бабьева Т.П. Биология почв / Т.П. Бабьева, Г.М. Зенова. – М.: МГУ, 1989. – 336 с.
10. Багдасаров А.Г. Влияние борных и медных удобрений на рисе / А.Г. Багдасаров // Бюл. ВИУА. 1977, № 38. С.75-77.
11. Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве / С.А. Барбер. – М.: Агропромиздат, 1988. – 376 с.
12. Башкин В.Н. Биогеохимия / В.Н. Башкин. – М.: Высшая школа, 2008. – 423 с.
13. Безуглова О.С. Гумусное состояние почв юга России / О.С. Безуглова. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦВШ, 2001. – 228 с.
14. Благовещенский А.В. Биохимия обмена азотсодержащих веществ у растений / А.В. Благовещенский. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 346 с.
15. Блэк К.А. Растение и почва / К.А. Блэк. – М.: Колос, 1973. – 504 с.
16. Болотов А.Т. Избранные труды / А.Т. Болотов. – М.: Агропромиздат, 1988. – 416 с.
17. Бочко Т.Ф. Микроморфология и минералогия почв рисовых полей Кубани / Т.Ф. Бочко, К.М. Авакян, А.Х. Шеуджен и др. – Майкоп, 2001. – 42 с.
18. Бочко Т.Ф. Окислительно-восстановительные процессы в почвах рисовых полей Кубани / Т.Ф. Бочко, К.М. Авакян, А.Х. Шеуджен, Е.М. Харитонов, И.Д. Черниченко, В.П. Суетов. – Майкоп: ВНИИ риса, 2002. – 52 с.
19. Брей С.М. Азотный обмен в растениях / С.М. Брей. – М.: Агропромиздат, 1986. – 200 с.
20. Буссенго Жан Батист. Избранные труды по физиологии растений и агрохимии / Жан Батист Буссенго. – М.: Сельхозиздат, 1957. – 544 с.
21. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 867.
22. Вахмистров Д.Б. Возможные пути и механизмы радиального транспорта ионов в корнях растений // Агрохимия / Д.Б. Вахмистров. – 1971. № 9. С. 138-152.
23. Вахмистров Д.Б. Питание растений / Д.Б. Вахмистров. – М.: Знание, 1979. – 64 с.
24. Вернадский В.И. Избранные сочинения / В.И. Вернадский. – М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 1954. – 696 с.; Т. 2, 1955. – 615 с.; Т. 3, 1959. – 508 с.; Т. 4 (ч. 1), 1959. – 622 с.; Т. 4 (ч. 2), 1960. – 651 с.; Т. 5, 1960. – 422 с.
25. Вигнер Г. Избранные работы / Г. Вигнер. – М.: Сельхозгиз, 1941. – 311 с.
26. Вильямс В.Р. Избранные сочинения / В.Р. Вильямс. – М.: Сельхозиздат. Т. 1, 1948. – 440 с.; Т. 2, 1948. – 452 с.; Т. 3, 1949. – 568 с.; Т. 4, 1949. – 502 с.; Т. 5, 1950. – 624 с.; Т. 6, 1951. – 576 с.; Т. 7, 1951. – 508 с.; Т. 8, 1951. – 368 с.; Т. 9, 1951. – 375 с.; Т. 10, 1952. – 356 с.; Т. 11, 1953. – 310 с.; Т. 12, 1953. – 363 с.
27. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
28. Виноградский С.Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы / С.Н. Виноградский. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 792 с.
29. Владимиров А.В. Физиологические основы применения азотистых и калийных удобрений / А.В. Владимиров. – М.: Сельхозгиз, 1948. – 272 с.

* Список приводится в сокращении

30. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений / П.А. Власюк. – Киев: Наукова думка, 1969. – 516 с.
31. Водяницкий Ю.Н. Оксиды железа и их роль в плодородии почв / Ю.Н. Водяницкий. – М.: Наука, 1989. – 160 с.
32. Возбуждая А.Е. Химия почвы / А.Е. Возбуждая. – М.: Высшая школа, 1968. – 428 с.
33. Войтович Н.В. Плодородие почв Нечерноземной зоны и его моделирование / Н.В. Войтович. – М.: Колос, 1997. – 388 с.
34. Войтович Н.В. Фосфаты России и ближнего зарубежья / Н.В. Войтович, Б.А. Сушеница, В.Н. Капранов. – М.: ВНИИА, 2005. – 448 с.
35. Воробьев Н.В. Физиологические основы прорастания семян риса и агрохимические пути повышения их полевой всхожести / Н.В. Воробьев, А.Х. Шеуджен / Приемы повышения урожайности риса. Краснодар, 2000. С. 26-50.
36. Гамзиков Г.П. Агрохимия азота в агроценозах / Г.П. Гамзиков. – Новосибирск: НовосибГАУ, 2013. – 790 с.
37. Гамзиков Г.П. Азот в земледелии Западной Сибири / Г.П. Гамзиков. – М.: Наука, 1981. – 268 с.
38. Гамзиков Г.П. Баланс и превращение азота удобрений / Г.П. Гамзиков, Г.И. Кострик, В.Н. Емельянова. – Новосибирск: Наука, 1985. – 160 с.
39. Гамзикова О.И. Этюды по физиологии, агрохимии и генетике минерального питания растений / О.И. Гамзикова. – Новосибирск: Агрос, 2008. – 372 с.
40. Ганжара Н.Ф. Почвоведение / Н.Ф. Ганжара. – М.: Агроконсалт, 2001. – 392 с.
41. Гедройц К.К. Избранные сочинения. В 3-х т. / К.К. Гедройц. – М.: Сельхозиздат, 1955. Т. 1. – 560 с., Т. 2 – 615 с., Т. 3 – 560 с.
42. Гинзбург К.Е. Фосфор основных типов почв СССР / К.Е. Гинзбург. – М.: Наука, 1981. – 242 с.
43. Гончарик М.Н. Физиологическое влияние ионов хлора на растения / М.Н. Гончарик. – Минск: Наука и техника, 1968. – 250 с.
44. Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв / Н.И. Горбунов. – М.: Наука, 1978. – 294 с.
45. Городний Н.М. Агрохимия / Н.М. Городний. – Киев: Выща школа, 1990. – 288 с.
46. Гудвин Т. Введение в биохимию растений. В 2-х т. / Т. Гудвин, Э.М. Мерсер. – Мир, 1986. Т. 1. – 393, Т. 2. – 312 с.
47. Густавсон Г.Г. Двадцать лекций агрономической химии / Г.Г. Густавсон. – М.-Л.: Сельхозгиз, 1937. – 167 с.
48. Даффус К. Углеводный обмен растений / К. Даффус, Дж. Даффус. – М.: Агропромиздат, 1987. – 176 с.
49. Демолон А. Рост и развитие культурных растений / А. Демолон. – М.: Сельхозиздат, 1961. – 400 с.
50. Дикусар И.Г. Состав и питание растений / Дикусар И.Г., Шестаков А.Г., Клечковский В.М., Мирясов З.З. – Агрохимия. М.: Сельхозгиз, 1940. С. 7-37.
51. Добровольский В.В. Химия Земли / Г.В. Добровольский. – М.: Просвещение, 1980. – 176 с.
52. Добровольский Г.В. Функции почв в биосфере и экосистемах / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – М.: Наука, 1990. – 261 с.
53. Докучаев В.В. Сочинения / В.В. Докучаев. – М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 1949. – 496 с.; Т. 2, 1950. – 608 с.; Т. 3, 1949. – 622 с.; Т. 4, 1950. – 413 с.; Т. 5, 1950. – 664 с.; Т. 6, 1951. – 595 с.; Т. 7, 1953. – 504 с.; Т. 8, 1961. – 556 с.; Т. 9, 1961. – 328 с.
54. Ермохин Ю.И. Оптимизация минерального питания сельскохозяйственных культур (на основе системы «ПРОД») / Ю.И. Ермохин. – Омск: ОмГАУ, 2005. – 284 с.
55. Жизневская Г.Я. Медь, молибден и железо в азотном обмене бобовых растений / Г.Я. Жизневская. – М.: Наука, 1972. – 335 с.
56. Завалин А.А. Удобрение сельскохозяйственных культур на осушаемых минеральных почвах / А.А. Завалин. – М.: ВИУА, 1995. – 148 с.
57. Завалин А.А. Применение биопрепаратов и биологический азот в земледелии Нечерноземья / А.А. Завалин, Н.С. Алметов. – М.: ВНИИА, 2009. – 152 с.

58. Замана С.П. Эколого-биогеохимические принципы оценки и коррекции элементного состава системы почва-растения-животные / С.П. Замана. – М.: Россельхозакадемия, 2009. – 174 с.
59. Зонн С.В. Железо в почвах / С.В. Зонн. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
60. Зонн С.В. Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения / С.В. Зонн, А.П. Травлев. – Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 1992. – 224 с.
61. Зубкова Т.А. Матричная организация почв / Т.А. Зубкова, Л.О. Карпачевский. – М.: Русаки, 2001. – 296 с.
62. Иванов А.Л. Агробιοгеохимический цикл фосфора / А.Л. Иванов, В.Г. Сычев, Л.М. Державин, С.Н. Андрианов, Н.В. Бражникова, Д. В. Карпова, А.И. Карпучин, Н.А. Кирпичников, В.Д. Конончук, Л.Н. Чамойлов. – М.: РАСХН, 2012. – 512 с.
63. Измайлов С.Ф. Азотный обмен в растениях / С.Ф. Измайлов. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
64. Ильин В.Б. Элементарный химический состав растений / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1985. – 129 с.
65. Карманенко Н.М. Зимостойкость, минеральное питание и продуктивность озимой пшеницы / Н.М. Карманенко. – М.: ВНИИА, 2011. – 500 с.
66. Карпачевский Л.О. Экологическое почвоведение / Л.О. Карпачевский. – М.: ГЕОС, 2005. – 336 с.
67. Кауричев И.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв / И.С. Кауричев, Д.С. Орлов. – М.: Колос, 1982. – 248 с.
68. Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода / В.К. Кашин. – Л.: Наука, 1987. – 261 с.
69. Кедров-Зихман О.К. Известкование почв и применение микроэлементов / О.К. Кедров-Зихман. – М.: Сельхозиздат, 1957. – 431 с.
70. Кидин В.В. Основы питания растений и применения удобрений / В.В. Кидин. – М.: РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. – 415 с.
71. Кидин В.В. Агрохимия азота, фосфора и калия / В.В. Кидин. – М.: РГАУ-МСХА, 2014. – 254 с.
72. Кидин В.В. Агрохимия / В.В. Кидин, С.П. Трошин. – М.: Проспект, 2016. – 608 с.
73. Кирюшин В.И. Агрономическое почвоведение / В.И. Кирюшин. – М.: КолосС, 2010. – 687 с.
74. Кирюшин В.И. Классификация почв и агроэкологическая типология земель / В.И. Кирюшин. – СПб.: Лань, 2011. – 288 с.
75. Кирюшин В.И. Агротехнологии / В.И. Кирюшин, С.В. Кирюшин. – СПб.: Лань, 2015. – 464 с.
76. Климашевский Э.Л. Генетический аспект минерального питания растений / Э.Л. Климашевский. – М.: Агропромиздат, 1991. – 415 с.
77. Ковда В.А. Основы учения о почвах / В.А. Ковда. – М.: Наука, 1973. Книга первая – 448 с.; книга вторая – 468 с.
78. Колосов И.И. Поглощительная деятельность корневых систем растений / И.И. Колосов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 386 с.
79. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
80. Кореньков Д.А. Агроэкологические аспекты применения азотных удобрений / Д.А. Кореньков. – М., 1999. – 296 с.
81. Кореньков Д.А. Агрохимия азотных удобрений / Д.А. Кореньков. – М.: Наука, 1976. – 209 с.
82. Костычев П.А. Почвоведение / П.А. Костычев. – М.-Л.: Сельхозгиз, 1940. – 224 с.
83. Костычев П.А. Почвы черноземной области России, их происхождение, состав и свойства. – СПб. 1886 / П.А. Костычев. Избранные труды. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 1–404.
84. Кравков С.П. Биохимия и агрохимия почвенных процессов. Избранные произведения / С.П. Кравков. – Л.: Наука, 1978. – 291 с.
85. Кретович В.Л. Обмен азота в растениях / В.Л. Кретович. – М.: Наука, 1972. – 527 с.
86. Кретович В.Л. Усвоение и метаболизм азота у растений / В.Л. Кретович. – М.: Наука, 1987. – 486 с.

87. Кудеяров В.Н. Цикл азота в почве и эффективность удобрений / В.Н. Кудеяров. – М.: Наука, 1989. – 216 с.
88. Кузнецов В.В. Физиология растений / В.В. Кузнецов, Г.А. Дмитриева. – М.: Абрис, 2011. – 783 с.
89. Кук Дж. У. Регулирование плодородия почвы / Дж. У. Кук. – М.: Колос, 1970. – 520 с.
90. Кулаковская Т.Н. Оптимизация агрохимической системы почвенного питания растений / Т.Н. Кулаковская. – М.: Агропромиздат, 1990. – 219 с.
91. Куркаев В.Т. Агрохимия / В.Т. Куркаев, А.Х. Шеуджен. – Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2000. – 552 с.
92. Лебедев А.Н. Избранные труды / А.Н. Лебедев. – М.: Сельхозиздат, 1960. – 567 с.
93. Ленидгер А. Основы биохимии. В 3-х т. / А. Ленидгер. – М.: Мир, 1985. Т. 1. – 367 с., Т. 2. – 368 с., Т. 3. – 320 с.
94. Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии / Ю. Либих. – М.-Л.: Сельхозгиз, 1936. – 408 с.
95. Ломоносов М.В. О слоях земных. СПб., 1763 / М.В. Ломоносов. Избранные произведения. Т. 1. – М.: Наука, 1986. С. 361–434.
96. Лукашев К.И. Химические элементы в почвах / К.И. Лукашев, Н.Н. Петухова. – Минск: Наука и техника, 1970. – 229 с.
97. Лысенко Т. Д. Агробиология / Т. Д. Лысенко. – М.: Сельхозиздат, 1952. – 781 с.
98. Любименко В.Н. Избранные труды / В.Н. Любименко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1963. Т. 1. – 614 с.; Т. 2. – 683 с.
99. Лютге У. Передвижение веществ в растениях / У. Лютге, Н. Хигинботам. – М.: Колос, 1984. – 408 с.
100. Макаров М.И. Фосфор органического вещества почв / М.И. Макаров. – М.: ГЕОС, 2009. – 397 с.
101. Максимов Н.А. Избранные работы по засухоустойчивости и зимостойкости растений / Н.А. Максимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. Т. 1. – 575 с.; Т. 2. – 294 с.
102. Мамонтов В.Г. Общее почвоведение / В.Г. Мамонтов, Н.П. Панов, И.С. Кауричев, Н.Н. Игнатьев. – М.: КолосС, 2006. – 456 с.
103. Матыченков В.В. Градация почв по дефициту доступного растениям кремния / В.В. Матыченков // Агрохимия. 2007. №7. С. 22-27.
104. Медведев С.С. Физиология растений / С.С. Медведев. – СПб.: БХВ-Петербург, 2013. – 512 с.
105. Менделеев Д.И. Работы по сельскому хозяйству и лесоводству / Д.И. Менделеев. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 620 с.
106. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения / Е.Ю. Милановский. – М.: ГЕОС, 2009. – 186 с.
107. Минеев В.Г. Агрохимия и биосфера / В.Г. Минеев. М.: Колос, 1984. – 347 с.
108. Минеев В.Г. Агрохимия, биология и экология почвы / В.Г. Минеев, Е.Х. Ремпе. – М.: Росагропромиздат, 1990. – 206 с.
109. Минеев В.Г. О развитии новых направлений и совершенствовании методологии агрохимических исследований / Совершенствование методологии агрохимических исследований / В.Г. Минеев. – М.: МГУ, 1997. С. 7–15.
110. Минеев В.Г. Агрохимия и экологические функции калия / В.Г. Минеев. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 332 с.
111. Минеев В.Г. Агрохимия / В.Г. Минеев. – М.: МГУ–КолосС, 2004. – 720 с.
112. Минеев В.Г. Избранное / В.Г. Минеев. – М.: МГУ, 2005. – 601 с.
113. Мириманян Х.П. Питательные вещества почвы и удобрения / Х.П. Мириманян. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937. – 65 с.
114. Мосолов И.В. Физиологические основы применения минеральных удобрений / И.В. Мосолов. – М.: Колос, 1979. – 253 с.
115. Муравин Э.А. Агрохимия / Э.А. Муравин, Л.В. Ромадина, В.А. Литвинский. – М.: «Академия», 2014. – 304 с.
116. Муха В.Д. Агрочесоведение / В.Д. Муха, Н.И. Картамышев, Д. В. Муха. – М.: КолосС, 2003. – 528 с.
117. Назарюк В.М. Эколого-агрохимические и генетические проблемы регулируемых агроэкосистем / В.М. Назарюк. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 240 с.

118. Назарюк В.М. Почвенно-экологические основы оптимизации питания растений / В.М. Назарюк. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 364 с.
119. Най П.Х. Движение растворов в системе почва-растение / П.Х. Най, П.Б. Тинкер. – М.: Колос, 1980. – 368 с.
120. Никитишен В.И. Плодородие почвы и устойчивость функционирования агроэкосистемы / В.И. Никитишен. – М.: Наука, 2002. – 258 с.
121. Никитишен В.И. Питание растений и удобрение агроэкосистем в условиях ополей Центральной России / В.И. Никитишен. – М.: Наука, 2012. – 485 с.
122. Ничипорович А.А. Потенциальная продуктивность растений и принципы оптимального ее использования / А.А. Ничипорович // С.-х. биология, 1979. Т. 19. № 6. С. 683-694.
123. Ничипорович А.А. Фотосинтез, азотное и минеральное питание как целостная система питания растений и основа их продуктивности / Проблемы почвоведения и агрохимии / А.А. Ничипорович. – М.: Наука, 1986. С. 153–173.
124. Омелянский В.Л. Избранные труды / В.Л. Омелянский. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1. – 558 с.; Т. 2. – 435 с.
125. Ониани О.Г. Агрохимия калия / О.Г. Ониани. – М.: Наука, 1981. – 200 с.
126. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
127. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М.: Высшая школа, 2005. – 558 с.
128. Осипов А.И. Роль азота в плодородии почв и питании растений / А.И. Осипов, О.А. Соколов. – С.-Петербург, 2001. – 360 с.
129. Панасин В.И. Сера и урожай / В.И. Панасин, В.Д. Слобожанинова, Н.В. Лопатина. – Калининград: ГП «КГТ», 1999. – 150 с.
130. Пастер Луи. Избранные труды / Луи Пастер. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. – 1012 с., Т. 2. – 834 с.
131. Пейве Я.В. Биохимия почв / Я.В. Пейве. – М.: Сельхозиздат, 1961. – 422 с.
132. Пейве Я.В. Агрохимия и биохимия микроэлементов. Избранные труды / Я.В. Пейве. – М.: Наука, 1980. – 430 с.
133. Перельман А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
134. Петербургский А.В. Агрохимия и физиология питания растений / А.В. Петербургский. – М.: Россельхозиздат, 1981. – 184 с.
135. Петров В.Н. Физиология и патология обмена железа / В.Н. Петров. – Л.: Наука, 1982. – 224 с.
136. Польшов Б.Б. Избранные труды / Б.Б. Польшов. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 751 с.
137. Посыпанов Г.С. Биологический азот. Проблемы экологии и растительного белка / Г.С. Посыпанов. – М.: ИНФРА-М, 2015. – 251 с.
138. Прокошев В.В. Калий и калийные удобрения / В.В. Прокошев, И.П. Дерюгин. – М.: Ледум, 2000. – 185 с.
139. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения. В 3-х томах / Д.Н. Прянишников. – М.: Колос, 1965. Т. 1. – 767 с., Т. 2. – 708 с., Т. 3. – 640 с.
140. Пчелкин В.У. Почвенный калий и калийные удобрения / В.У. Пчелкин. – М.: Колос, 1966. – 336 с.
141. Рассел Э. Почвенные условия и рост растений / Э. Рассел. – М.: ИЛ, 1955. – 623 с.
142. Ратнер Е.И. Питание растений и применение удобрений / Е.И. Ратнер. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
143. Ремезов Н.П. Почвы, их свойства и распространение / Н.П. Ремезов. – М.: Учпедгиз, 1952. – 268 с.
144. Ремезов Н.П. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв / Н.П. Ремезов. – М.: Сельхозиздат, 1957. – 224 с.
145. Ремезов Н.П. Химия и генезис почв / Н.П. Ремезов. – М.: Наука, 1989. – 272 с.
146. Роде А.А. Избранные труды / А.А. Роде. – М.: Почвенный институт. Т. 1, 2008. – 600 с.; Т. 2, 2008. – 480 с.; Т. 3, 2008. – 664 с.; Т. 4, 2009. – 598 с.
147. Романенко Г.А. Концепция развития агрохимии и агрохимического обслуживания сельского хозяйства Российской Федерации на период до 2010 года / Г.А. Романенко, А.Л. Иванов, В.А. Клюкач и др. – М.: ВНИИА, 2005. – 80 с.

148. Роуэлл Д.Л. Почвоведение: методы и использование / Д.Л. Роуэлл. – М.: Колос, 1998. – 486 с.
149. Рубин Б.А. Проблемы физиологии в современном растениеводстве / Б.А. Рубин. – М.: Колос, 1979. – 302 с.
150. Сабинин Д.А. Избранные труды по минеральному питанию растений / Сабинин Д.А. – М.: Наука, 1971. – 512 с.
151. Сатклифф Дж. Ф. Поглощение минеральных солей растениями / Дж.Ф. Сатклифф. – М.: Мир, 1964. – 221 с.
152. Сердобольский, И.П. Химия почвы / И.П. Сердобольский. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 173 с.
153. Сибирцев Н.М. Избранные сочинения / Н.М. Сибирцев. – М.: Сельхозиздат. Т. 1, 1951. – 472 с.; Т. 2, 1953. – 583 с.
154. Смирнов П.М. Агрохимия / П.М. Смирнов, Э.А. Муравин. – М.: Колос, 1984. – 304 с.
155. Советов А.В. Избранные сочинения / А.В. Советов. – М.: Сельхозиздат, 1950. – 446 с.
156. Соколов А.В. Агрохимия фосфора / А.В. Соколов. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1950. – 152 с.
157. Соколов А.В. Географические закономерности эффективности удобрений / А.В. Соколов. – М.: Знание, 1968. С. 42.
158. Соколовский А.Н. Избранные труды / А.Н. Соколовский. – Киев: Урожай, 1971. – 368 с.
159. Стебут И.А. Избранные сочинения / И.А. Стебут. – М.: Сельхозиздат. Т. 1, 1956. – 791 с.; Т. 2, 1957. – 631 с.
160. Сушеница Б.А. Фосфатный уровень почв и его регулирование / Б.А. Сушеница. – М.: Колос, 2007. – 376 с.
161. Сычев В.Г. Приемы оптимизации фосфатного режима почв в агротехнологиях / В.Г. Сычев, Н.А. Кирпичников. – М.: ВНИИА, 2000. – 176 с.
162. Сычев В.Г. Приемы управления продукционным процессом для достижения потенциальной продуктивности пшеницы / В.Г. Сычев, Н.Т. Ниловская, Л.В. Осипова. – М.: ВНИИА, 2009. – 192 с.
163. Сычев В.Г. Роль азота в интенсификации продукционного процесса сельскохозяйственных культур. Т. 1 / В.Г. Сычев, О.А. Соколов, Н.Я. Шмырева. – М.: ВНИИА, 2009. – 424 с.
164. Сычев В.Г. Роль азота в интенсификации продукционного процесса сельскохозяйственных культур. Т. 2 / В.Г. Сычев, О.А. Соколов, А.А. Завалин, Н.Я. Шмырева. – М.: ВНИИА, 2012. – 272 с.
165. Сычев В.Г. Влияние агрохимических свойств почв на эффективность минеральных удобрений / В.Г. Сычев, С.А. Шафран. – М.: ВНИИА, 2012. – 200 с.
166. Тимирязев К.А. Сочинения / К.А. Тимирязев. – М.: Сельхозиздат. Т. 1, 1937. – 498 с.; Т. 2, 1937. – 499 с.; Т. 3, 1937. – 451 с.; Т. 4, 1938. – 379 с.; Т. 5, 1938. – 508 с.; Т. 6, 1939. – 470 с.; Т. 7, 1939. – 672 с.; Т. 8, 1939ю – 518 с.; Т. 9, 1939. – 495 с.; Т. 10, 1940. – 539 с.
167. Тит Лукреций Кар. О природе вещей / Тит Лукреций Кар. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 451 с.
168. Титова В.И. Фосфор в земледелии Нижегородской области / В.И. Титова, О.Д. Шафронов, Л.Д. Варламова. – Нижний Новгород: Нижегородская ГСХА, 2005. – 219 с.
169. Тихонович И.А. Симбиозы растений и микроорганизмов / И.А. Тихонович, Н.А. Проворов. – СПб: С.-Петербург. ун-т, 2009. – 210 с.
170. Томпсон Л.М. Почвы и их плодородие / Л.М. Томпсон, Ф.Р. Троу. – М.: Колос, 1982. – 462 с.
171. Трепачев Е.П. Агрохимические аспекты биологического азота в современном земледелии / Е.П. Трепачев. – М.: ВИУА, 1999. – 532 с.
172. Туева О.Ф. Фосфор в питании растений / О.Ф. Туева. – М.: Наука, 1966. – 296 с.
173. Турчин Ф.В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений / Ф.В. Турчин. – М.: Колос, 1972. – 336 с.
174. Умаров М.М. Микробиологическая трансформация азота в почве / М.М. Умаров, А.В. Кураков, А.Л. Степенов. – М.: ГЕОС, 2007. – 138 с.

175. Фаминцын А.С. Обмен веществ и превращение энергии в растениях / А.С. Фаминцын. – М.: Наука, 1989. – 638 с.
176. Федоров М.В. Биологическая фиксация азота атмосферы / М.В. Федоров. – М.: Изд-во АН СССР, 1952.
177. Ферсман А.Е. Избранные труды / А.Е. Ферсман. – М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 1952. – 862 с.; Т. 2, 1953. – 768 с.; Т. 3, 1955. – 798 с.; Т. 4, 1958. – 588 с.; Т. 5, 1959. – 858 с.
178. Фокин А.Д. Почва, биосфера и жизнь на Земле / А.Д. Фокин. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
179. Францесон В.А. Избранные труды / В.А. Францесон. – М.: Сельхозиздат, 1963. – 383 с.
180. Храмцов И.Ф. Влияние длительного применения удобрений на фосфатный режим почвы / Анализ почв, растений и применение удобрений в Западной Сибири / И.Ф. Храмцов. – Омск: ОмГАУ, 2002. С. 28–43.
181. Чумаченко И.Н. Фосфор в жизни растений и плодородии почв / И.Н. Чумаченко. – М.: ЦИНАО, 2003. – 124 с.
182. Шеин Е.В. Курс физики почв / Е.В. Шеин. – М.: МГУ, 2005. – 432 с.
183. Шеин Е.В. Агрофизика / Е.В. Шеин, В.М. Гончаров. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2006. – 400 с.
184. Шеуджен А.Х. Биогеохимия / А.Х. Шеуджен. – Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2003. – 1028 с.
185. Шеуджен А.Х. Агрохимия и физиология питания риса / А.Х. Шеуджен. – Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2005. – 1012 с.
186. Шеуджен А.Х. Агрохимия / А.Х. Шеуджен, В.Т. Куркаев, Н.С. Котляров. – Майкоп: «Афиша», 2006. – 1075 с.
187. Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 877 с.
188. Шеуджен А.Х. Агрохимия. Ч. 1. История и методология агрохимии / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2011. – 1278 с.
189. Шеуджен А.Х. Органическое вещество почвы и его экологические функции / А.Х. Шеуджен, Н.Н. Нецадим, Л.М. Онищенко. – Краснодар: КубГАУ, 2011. – 202 с.
190. Шеуджен А.Х. Агрохимия чернозема / А.Х. Шеуджен. – Майкоп: «Полиграф-Юг», 2015. – 232 с.
191. Шильников И.А. Потери элементов питания растений в агробиогеохимическом круговороте веществ и способы их минимизации / И.А. Шильников, В.Г. Сычев, А.Х. Шеуджен, Н.И. Аканова, Т.Н. Бондарева, С.В. Кизинек. – М.: ВНИИА, 2012. – 351 с.
192. Шмук А.А. Труды / А.А. Шмук. – М.: Пищепромиздат. Т. 1, 1950. – 372 с.; Т. 2, 1951. – 555 с.; Т. 3, 1953. – 776 с.
193. Энгельгардт А.Н. Избранные сочинения / А.Н. Энгельгардт. – М.; Сельхозиздат, 1959. – 755 с.
194. Юлушев И.Г. Почвенно-агрохимические основы адаптивно-ландшафтной организации систем земледелия ВКЗП / И.Г. Юлушев. – М.: Академический проект, 2005. – 368 с.
195. Ягодин Б.А. Кобальт в жизни растений / Б.А. Ягодин. – М.: Наука, 1970. – 343 с.
196. Ягодин Б.А. Питание растений / Б.А. Ягодин. – М.: ТСХА, 1980. – 87 с.
197. Ягодин Б.А. Теоретические основы фиксации молекулярного азота и роль биологического азота в земледелии СССР / Б.А. Ягодин. – М.: ТСХА, 1981. – 44 с.
198. Ягодин Б.А. Сера, магний и микроэлементы в питании растений // Агрохимия / Б.А. Ягодин. 1985. № 11. С. 117-127.
199. Ягодин Б.А. Агрохимия / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко. – М.: Колос, 2002. – 584 с.
200. Ягодин Б.А. Кольцо жизни / Б.А. Ягодин. – М.: «Независимый институт экспертизы и сертификации», 2002. – 135 с.
201. Якименко В.Н. Калий в агроценозах Западной Сибири / В.Н. Якименко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 231 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ХИМИЧЕСКИЙ И БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ	8
1.1 Вода	8
1.1.1 Содержание и формы воды в растениях	8
1.1.2 Строение молекулы воды	10
1.1.3 Физические и химические свойства воды	12
1.1.4 Роль воды в растительном организме	16
1.1.5 Классификация растений по их отношению к воде	18
1.1.6 Влияние удобрений на водный режим растений	23
1.2 Минеральные вещества	25
1.3 Белки	29
1.3.1 Функции белков	31
1.3.2 Аминокислоты – структурные элементы белков	34
1.3.3 Структурная организация белков	43
1.3.4 Физико-химические свойства белков	54
1.3.5 Классификация белков	57
1.3.5.1 Протеины	57
1.3.5.2 Протеиды	59
1.3.6 Идентификация и количественное определение белков	61
1.3.7 Проблема белкового дефицита на Земле	63
1.4 Углеводы	66
1.4.1 Функции углеводов	67
1.4.2 Строение и классификация углеводов	68
1.4.2.1 Моносахариды	68
1.4.2.2 Олигосахариды	74
1.4.2.3 Полисахариды	75
1.4.3 Физические и химические свойства углеводов	77
1.4.4 Распространение углеводов в растениях	79
1.4.4.1 Моносахариды	79
1.4.4.2 Олигосахариды	82
1.4.4.3 Полисахариды	84
1.4.5 Методы определения содержания углеводов в растениях	90
1.4.6 Содержание углеводов в растениях в зависимости от обеспеченности почвы элементами питания	93
1.4.6.1 Зерновые культуры	93
1.4.6.2 Зернобобовые культуры	93
1.4.6.3 Кормовые травы	94
1.4.6.4 Корнеплоды	95
1.4.6.5 Клубнеплоды	95
1.4.6.6 Овощные культуры	96
1.4.6.7 Плодово-ягодные культуры	97
1.5 Липиды	98
1.5.1 Функции липидов	99
1.5.2 Строение и классификация липидов	100
1.5.2.1 Жиры	104
1.5.2.2 Кутин, суберин и воск	107
1.5.2.3 Стероиды	108
1.5.2.4 Липофильные пигменты	109
1.5.2.5 Амфипатические липиды	110
1.5.3 Методы определения липидов	111
1.5.4 Содержание липидов в растениях в зависимости от их обеспеченности элементами питания	113
1.5.4.1 Зерновые культуры	113

1.5.4.2	Зернобобовые культуры.....	114
1.5.4.3	Масличные культуры	114
1.5.4.4	Корнеплоды.....	115
1.5.4.5	Кормовые травы.....	115
1.5.4.6	Клубнеплоды.....	116
1.6	Нуклеиновые кислоты	116
1.7	Витамины	122
	Вопросы для самоконтроля	135
2	РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	
	РАСТЕНИЙ.....	136
2.1	Макроэлементы	136
2.2	Мезоэлементы.....	149
2.3	Микроэлементы.....	156
2.4	Ультрамикроэлементы.....	166
	Вопросы для самоконтроля	171
3	АГРОХИМИЯ И ФИЗИОЛОГИЯ ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ	172
3.1	Фотосинтез.....	173
3.1.1	Физиология и биохимия фотосинтеза.....	173
3.1.2	Экология фотосинтеза.....	185
	3.1.2.1 Интенсивность и спектральный состав света.....	185
	3.1.2.2 Концентрация диоксида углерода и кислорода	186
	3.1.2.3 Температура	187
	3.1.2.4 Водный режим	189
	3.1.2.5 Ветровой режим.....	190
	3.1.2.6 Засоление почвы	190
	3.1.2.7 Минеральное питание	190
	3.1.2.8 Антропогенное загрязнение атмосферы.....	192
	3.1.2.9 Обеспеченность фотосинтетического аппарата	
	пластидными пигментами	192
3.2	Дыхание	193
3.2.1	Физиология и биохимия дыхания	193
3.2.2	Экология дыхания	201
	3.2.2.1 Температура	201
	3.2.2.2 Вода.....	202
	3.2.2.3 Состав атмосферы.....	203
	3.2.2.4 Свет	203
	3.2.2.5 Минеральное питание	204
	3.2.2.6 Повреждения и механические раздражители.....	204
	3.2.2.7 Химические воздействия	205
	3.2.2.8 Наличие субстратов.....	205
	3.2.2.9 Возраст и физиологическое состояние тканей.....	205
3.2.3	Способы управления дыханием	206
3.3	Минеральное питание	206
3.3.1	Агрохимия и физиология минерального питания	206
	3.3.1.1 Корневая система растений и ее поглотительная способность	206
	3.3.1.2 Механизмы подачи элементов минерального питания к	
	поверхности корня	208
	3.3.1.2.1 Корневой перехват	208
	3.3.1.2.2 Массовый поток.....	208
	3.3.1.2.3 Диффузия	209
	3.3.1.3 Поступление элементов питания в корневую систему растения .	210
	3.3.1.3.1 Диффузионно-осмотическая теория	211
	3.3.1.3.2 Липоидная теория.....	211
	3.3.1.3.3 Ультрафильтрационная теория	211
	3.3.1.3.4 Адсорбционная теория.....	212

3.3.1.3.5 Мембранные транспортные белки и теория переносчиков	214
3.3.1.3.6 Ионифоры.....	216
3.3.1.3.7 Перенос макромолекул через мембраны	219
3.3.1.4 Ионный транспорт в растении.....	221
3.3.1.4.1 Внутриклеточный транспорт.....	221
3.3.1.4.2 Близкий транспорт	222
3.3.1.4.3 Дальний транспорт	225
3.3.2 Экология минерального питания растений.....	226
3.3.2.1 Состав и концентрация почвенного раствора	226
3.3.2.2 Реакция почвенного раствора.....	228
3.3.2.3 Окислительно-восстановительные процессы в почвах	231
3.3.2.4 Содержание воды.....	233
3.3.2.5 Освещенность	233
3.3.2.6 Аэрация и питание растений	234
3.3.2.7 Температура и питание растений	235
3.3.2.8 Почвенная микрофлора и питание растений.....	236
3.3.3 Отношение растений к условиям питания в разные периоды роста и вынос элементов урожаем	237
Вопросы для самоконтроля	240
4 ПОЧВА – ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СРЕДА И ИСТОЧНИК ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ РАСТЕНИЙ	241
4.1 Жидкая фаза почвы	241
4.2 Газовая фаза почвы	247
4.3 Живая фаза почвы	252
4.3.1 Микрофлора почвы.....	253
4.3.2 Биологическая активность почвы	259
4.4 Твердая фаза почвы.....	260
4.4.1 Минеральная часть почвы.....	261
4.4.1.1 Выветривание горных пород и образование почвенных минералов	261
4.4.1.2 Минералогический состав почв и пород	266
4.4.1.3 Гранулометрический состав почв	276
4.4.2 Органическое вещество почвы	286
4.4.2.1 Состав органического вещества почв	286
4.4.2.2 Остатки компонентов биоценоза и их морфологическая характеристика	286
4.4.2.3 Неспецифические и специфические органические вещества	288
4.4.2.3.1 Неспецифические органические соединения.....	289
4.4.2.3.2 Специфические органические вещества	293
4.4.2.4 Органо-минеральные соединения и комплексы в почвах	298
4.4.2.5 Гумус почвы и теории гумусообразования	302
4.4.2.5.1 Микробиологические концепции гумификации П.А. Костычева и С.П. Кравкова	307
4.4.2.5.2 Гипотеза ароматизации и конденсации А.Г. Трусова.....	310
4.4.2.5.3 Теория ароматической природы гумусовых кислот А.А. Шмука	310
4.4.2.5.4 Лигнинная теория Ф. Фишера.....	312
4.4.2.5.5 Экзоэнзимная гипотеза В.Р. Вильямса.....	314
4.4.2.5.6 Лигнопротеиновая теория С.А. Ваксмана.....	316
4.4.2.5.7 Уронопротеидная гипотеза К.И. Рудакова.....	317
4.4.2.5.8 Теория окислительной полимеризации В. Флайга.....	319
4.4.2.5.9 Меланоидная гипотеза С.М. Манской и Т.В. Дроздовой	320
4.4.2.5.10 Полимеризационная гипотеза Ф. Дюшофура	321

4.4.2.5.11 Теория окислительного карбоксилирования И.В. Тюрина	322
4.4.2.5.12 Биохимическая гипотеза Я.В. Пейве	323
4.4.2.5.13 Конденсационная гипотеза М.М. Кононовой	324
4.4.2.5.14 Концепция биохимического окисления Л.Н. Александровой	325
4.4.2.5.15 Фрагментарная теория А.Д. Фокина	327
4.4.2.5.16 Кинетическая теория Д.С. Орлова	328
4.4.2.5.17 Теория свободнорадикальной полимеризации фенолов Л.А. Гришиной	329
4.4.2.5.18 Концептуальная модель гумусообразования Н.Ф. Ганжары	336
4.4.2.6 Гумусовое состояние почв	337
4.4.2.7 Факторы гумификации и пути регулирования гумусного состояния почв	340
4.4.2.8 Дегумификация почв	346
4.4.2.9 Роль органического вещества в генезисе и плодородии почв	348
4.5 Почвенные коллоиды и поглощительная способность почв	354
4.5.1 Почвенные коллоиды, их образование, состав и значение в плодородии почв	354
4.5.2 Поглощительная способность почв	359
4.6 Почвенный поглощающий комплекс, емкость обмена и состав обменных катионов в почвах	368
4.6.1 Почвенный поглощающий комплекс	368
4.6.2 Емкость катионного обмена и состав обменных катионов	371
4.6.3 Поглощение анионов почвой	375
4.7 Кислотность и щелочность почвы	377
4.7.1 Кислотность почв	379
4.7.2 Степень насыщенности почвы основаниями	384
4.7.3 Щелочность почв	385
4.7.4 Буферность почв	389
4.8 Типы почв, их агрономическая характеристика и сельскохозяйственное использование	391
4.9 Содержание химических элементов в почве и трансформация их соединений	398
4.9.1 Азот	399
4.9.2 Фосфор	409
4.9.3 Калий	415
4.9.4 Кремний	419
4.9.5 Кальций	422
4.9.6 Магний	425
4.9.7 Сера	427
4.9.8 Железо	431
4.9.9 Алюминий	437
4.9.10 Натрий	441
4.9.11 Хлор	443
4.9.12 Бор	445
4.9.13 Кобальт	447
4.9.14 Марганец	449
4.9.15 Медь	453
4.9.16 Молибден	456
4.9.17 Цинк	461
4.9.18 Ванадий	464
4.9.19 Йод	467
4.9.20 Селен	471
4.9.21 Литий	473

4.9.22 Титан.....	475
4.9.23 Бериллий.....	477
4.9.24 Барий.....	478
4.9.25 Бром.....	479
4.9.26 Фтор.....	481
4.9.27 Кадмий.....	484
4.9.28 Мышьяк.....	487
4.9.29 Никель.....	490
4.9.30 Ртуть.....	491
4.9.31 Свинец.....	496
4.9.32 Хром.....	499
4.9.33 Стронций.....	503
4.9.34 Уран.....	506
4.10 Баланс гумуса и элементов питания в почве.....	507
4.10.1 Баланс гумуса в почве.....	507
4.10.2 Баланс элементов питания в почве.....	509
Вопросы для самоконтроля.....	514
ЛИТЕРАТУРА.....	517

Асхад Хазретович Шеуджен

АГРОХИМИЯ

Часть 4.

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ АГРОХИМИЯ

Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение»

Подписано в печать 20.01.016 г. Формат бумаги 70×108/16.
Бумага офсетная. Гарнитура таймс. Усл. печ. л. 20,0. Заказ № 26. Тираж 1000.
Отпечатано в типографии КубГАУ
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, 13