

Органические вещества ландшафтных систем

Карпухин А.И.

Органические вещества ландшафтных систем содержат разнообразные функциональные группы, способные образовывать с координационными центрами комплексные соединения. Разнообразие координационных образований обусловлено: многообразием координационных центров; разнообразием лигандного состава; различным сочетанием центров координации лиганд; большим набором функциональных групп в составе координируемых частиц и природой взаимодействия координируемых частиц с центром координации.

Природа взаимодействия обусловлена типом связи, которая может быть ковалентной, ионно-ковалентной, ионной, донорно-акцепторной, водородной и за счет межмолекулярного взаимодействия. Исследование большого разнообразия координационных соединений требует сочетания классических и современных физико-химических методов анализа.

- Для этих целей
рекомендуется система методов:
- качественные химические реакции;
- эффект Тиндаля;
- электрофорез;
- потенциометрическое титрование;
- ионный обмен;
- изотопно-индикаторные методики;
- гелевая хроматография;
- инфракрасная спектроскопия.

- На основании теоретических обобщений и экспериментальных данных автором предложена классификация координационных соединений почв и сопряженных с ними по ландшафту объектов, такие как растения, почвообразующие породы, нижние слои атмосферы и природные воды.

Классификационная схема комплексных соединений органических веществ с ионами металлов в природных объектах

Класс - координационное соединение

Подкласс - собственно комплексные соединения

Ряды	Моноцентральные		Дицентральные		Полицентральные	
Тип	внешнесферные	внутрисферные		циклические внутрисферные		КПЗ
Подтип	щелочные металлы	щелочно-земельные металлы	переходные	лантаноиды	актиноиды	смешанного состава
Категории	монолигандные		дилигандные		полилигандные	
Группы	специфические органические		неспецифические органические		гетеролигандные	
Подгруппы	1. гуминовые кислоты 2. гиматомелановые кислоты 3. фульвокислоты 4. негидролизуемый остаток		1. карбоновые кислоты а) одноосновные б) двухосновные и т.д. 2. оксикислоты 3. аминокислоты 4. таниды 5. полифенолы 6. гетероциклические 7. пептиды 8. полипептиды 9. белки и др.		1. минеральные со специфическими органическими соединениями 2. минеральные с неспецифическими органическими соединениями 3. минеральные с неспецифическими и специфическими органическими соединениями	

- Для системного изучения координационных соединений природных объектов необходимо последовательное исследование их природы, состава и свойств набором химических и физико-химических методов. Полное системное изучение комплексов предполагает также определение функциональной нагрузки этого класса химических соединений в процессах превращения вещества и энергии в почвах и других сопряженных с ними по ландшафту объектах.

- На основании многолетних теоретических обобщений, лабораторных и натурных исследований в полевых условиях сочетанием классических и современных инструментальных методов анализа с использованием радиоактивных изотопов углерод-14, железо-59, марганец-54, кальций-45, цинк-65, кадмий-109 и хлор-36 сформулирована концепция системного изучения координационных соединений почв.

- Основные положения этой системы взглядов:
- установление природы взаимодействия;
- определение состава и свойств комплексов;
- изучение миграции и трансформации;
- установление роли в генезисе почв и питании растений;
- исследование комплексов при мелиорации;
- оценка их вклада в охрану почв.

Относительная миграционная способность железа из комплексов

Органические лиганды	ММ	Средний путь миграции железа, см	R_f
Подзолистая почва			
Фульвокислоты	4030	6,0	0,286
Фенол	94,1	3,8	0,181
Лимонная кислота	192,1	4,4	0,214
Дерново-подзолистая почва			
Фульвокислоты	2760	5,9	0,147
Краснозем			
Фульвокислоты	2400	5,3	0,131
Чернозем			
Фульвокислоты	1700	3,1	0,075

- На основании проведённых многолетних исследований расширены представления, объясняющие влияние естественных ВОВ ФП на рост и развитие растений. Они включают следующие аспекты:
- Перевод элементов питания в доступное для растений состояние.
- Влияние на молекулярно-массовое распределение химических элементов в почвенных растворах и питательных смесях.
- Регулирование поступления в растения органических и минеральных компонентов.
- ВОВ ФП и их крупные фрагменты поступают в растения и оказывают прямое физиологическое действие.
- Влияние ВОВ ФП на дыхательную активность почв и растений.
- Участие ВОВ ФП в фотосинтезе.
- Осуществление фиксации молекулярного азота

Поступление железа при разных концентрациях его в растворе

Органы растений	Подсолнечник				Фасоль			
	FeCl ₃		Железофульватные комплексы		FeCl ₃		железофульватные комплексы	
	скорость счета, имп/мин.	мг на растение	скорость счета, имп/мин.	мг на растение	скорость счета, имп/мин	мг на растение	скорость счета, имп/мин.	мг на растение
Исходная концентрация в растворе $2,7 \cdot 10^{-4}$ мг на 1 мл.								
Листья	976		1187		698		783	
Стебли	952	$2,97 \cdot 10^{-4}$	1039	$3,55 \cdot 10^{-4}$	576	$2,36 \cdot 10^{-4}$	684	$2,97 \cdot 10^{-4}$
Корни	8099		9737		5834		7438	
0,2 мг на 1 мл								
Листья	566		635		646		703	
Стебли	525	0,19	586	0,20	489	0,14	562	0,16
Корни	7389		8032		4565		5579	

Доступность подсолнечнику железа, связанного в комплекс некоторыми органическими лигандами

Источники органических веществ	$1,7 \cdot 10^{-4} \text{ Fe}, \text{ мг/мл}$			$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Fe}, \text{ мг/мл}$		
	скорость счета, имп/100 с.	поглощено Fe $\cdot 10^{-2}$ мг/растение	Fe, % от содержания в растворе	скорость счета, имп/100с.	поглощено Fe $\cdot 10^{-2}$ мг/растение	Fe, % от содержания в растворе
Контроль (FeCl_3)	3435	6,17	61,7	1699	0,547	78,1
Фульвокислоты почв:						
подзолистой	4895	8,79	87,9	2035	0,656	93,5
дерново-подзолистой	4810	8,65	86,5	1957	0,631	90,1
чернозема	4649	8,35	83,5	1882	0,607	86,7
краснозема	4610	8,28	82,8	1851	0,596	85,1

Поступление ^{54}Mn из комплексных соединений в надземную массу (числитель) и в корни (знаменатель) кукурузы в условиях водной культуры

Показатель	MnSO_4 (контроль)	ФК	ФК	НТУ	ЭДТА
ММ	151	380	10000	191	292
рК	2,28	5,48	15,45	7,44	14,07
Активность воздушно-сухого растительного материала, 10^{-2} мкКи/г	102,2 $\pm$ 3,1	24,0 $\pm$ 0,6	1,7 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,2	4,3 $\pm$ 0,3
	187,8 $\pm$ 5,4	44,5 $\pm$ 1,4	6,5 $\pm$ 0,2	16,0 $\pm$ 0,4	10,9 $\pm$ 0,4
Поступило, % от внесенного	16,5 $\pm$ 0,5	4,1 $\pm$ 0,2	0,3 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,1
	16,5 $\pm$ 0,4	4,6 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 0,1
Соотношение удельных активностей корней и надземной массы	1,84 $\pm$ 0,3	1,85 $\pm$ 0,2	3,82 $\pm$ 0,4	2,16 $\pm$ 0,3	2,53 $\pm$ 0,4
^{54}Mn в надземной массе, % от общего содержания в растении	50,0 $\pm$ 2,1	47,2 $\pm$ 1,4	31,0 $\pm$ 1,1	52,6 $\pm$ 2,2	43,5 $\pm$ 2,0

Некоторые параметры, характеризующие поступление ^{54}Mn в кукурузу

Показатель	MnSO_4 (контроль)	В составе:		
		высушенных раститель ных остатков	свежих раститель ных остатков	комплексных соединен ий с ЭДТА
Коэффициент биологического поглощения Mn:				
надземной частью через				
0,5 мес.	$4,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,4$
1,0 мес.	$23,8 \pm 1,1$	$17,9 \pm 1,2$	$21,5 \pm 1,9$	$20,8 \pm 2,1$
1,5 мес.	$24,7 \pm 2,3$	$19,9 \pm 1,5$	$22,9 \pm 1,8$	$22,6 \pm 1,7$
корнями через 1,5 месяца	$8,3 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,7$
Соотношение удельных активностей корней и надземной массы	$0,16 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$
Mn в надземной массе, % от общего в растении	$84,2 \pm 3,1$	$86,9 \pm 4,5$	$85,9 \pm 6,3-8$	$87,0 \pm 6,4$
Поступление Mn за 1,5 месяца, % от внесенного:				
в надземную часть	$5,78 \pm 0,31$	$5,03 \pm 0,34$	$5,85 \pm 0,27$	$6,01 \pm 0,38$
в корневую систему	$1,91 \pm 0,10$	$1,68 \pm 0,09$	$1,48 \pm 0,12$	$13,63 \pm 0,76$
в растение	$12,09 \pm 0,56$	$10,66 \pm 0,66$	$11,96 \pm 0,73$	$13,63 \pm 0,76$

Распределение железа по органам фасоли при внекорневом питании

Органы растений	FeCl ₃		Железофульватные комплексы	
	Скорость счета, имп/100 с	Fe, 10 ⁻³ мг/орган	Скорость счета, имп/100 с	Fe, 10 ⁻³ мг/орган
1-й лист*	7438	190,0	7107	178
Черенок 1-го листа	109	2,7	122	3,1
Нижний лист	65	1,6	161	4,0
Верхний лист	89	2,2	180	4,5
Плоды	102	2,6	152	3,8
Стебель	41	2,3	189	4,7
Корни	24	0,6	48	1,2

*Лист, на поверхность которого наносили железо, меченое ⁵⁹Fe.



А – внесение комплексов в питательный
раствор

Б – опрыскивание комплексами
**Изменение сухой массы
подсолнечника**

(1 – листья; 2 – стебли; 3 – корни)

Влияние органические вещества на распределение ^{45}Ca в освоенной подзолистой почве, % от общей активности

Глубина миграции, см	Форма кальция						
	Раствор (CaCl_2)			Порошок (CaCO_3)			
	Кон- троль	Органические вещества		Кон- троль	Органические вещества		
		навоз	торф		навоз	торф	опилки
Точка внесения	61,6	48,5	21,1	92,5	86,2	85,4	92,1
1	29,2	32,1	39,7	5,0	8,6	9,6	7,0
2	6,9	11,8	27,2	1,4	3,8	2,8	0,4
3	1,8	5,0	9,5	1,1	1,4	1,7	0,5
4	0,5	1,5	2,2	следы	следы	0,5	следы
5	фон	0,1	0,7	фон	фон	следы	фон
6	фон	1,0	следы	фон	фон	фон	фон
7	фон	фон	фон	фон	фон	фон	фон

Влияние органических веществ на миграционную способность железа

Показатели	Формы железа							
	окисное				закисное			
	ионное	ГК	ФК	фенол	ионное	ГК	ФК	фенол
Глубина зоны насыщения, см	4,7	4,9	15,1	13,9	5,0	5,1	16,5	14,8
Ширина фронта железа, см	5,5	5,0	19,8	14,8	15,1	14,8	20,4	11,9
Максимальная глубина проникновения, см	10,2	9,9	34,9	28,7	20,1	19,9	36,9	26,7

Некоторые параметры динамики сорбции железа почвой при различном расстоянии между дренами							
Расстояние между дренами	Место внесения	Формы железа	Глубина зоны насыщения, см	Ширина фронта, см	Максимальная глубина миграции, см	Площадь распределения, S, см ²	Объем миграции, V, см ³
12	между дренами	Fe ³⁺ Fe ²⁺	4,0 3,5	4,2 6,9	8,2 10,4	184 295	1038 1384
	над дренай	Fe ³⁺ Fe ²⁺	4,3 5,2	4,2 7,4	8,5 12,6	171 289	1100 1183
	между дренами	Fe ³⁺ Fe ²⁺	3,8 2,9	4,1 5,8	7,9 87	107 304	837 1029
18	над дренай	Fe ³⁺ Fe ²⁺	3,9 3,3	4,1 6,4	8,0 9,8	165 285	1000 1217
	между дренами	Fe ³⁺ Fe ²⁺	3,3 2,4	3,2 4,7	6,5 7,1	74 155	691 749
24	над дренай	Fe ³⁺ Fe ²⁺	3,7 2,8	3,8 5,7	7,5 8,5	99 110	151 678
	между дренами	Fe ³⁺ Fe ²⁺	2,4 1,8	2,5 4,5	4,9 6,3	52 63	157 165
30	над дренай	Fe ³⁺	3,8	3,7	7,5	84	179
		Fe ²⁺	2,9	5,6	8,5	95	187

Молекулярно-массовое распределение загрязняющих металлов

Горизонт	Номер фракции	Молекулярная масса	Содержание углерода, % от общего	Содержание металлов		
				Сумма загрязнителей	Zn + Cu	
					мг/г С	% от суммы загрязнителей
Лугово-черноземная почва						
А0	1	79400	30,8	16,5	14,5	87,9
	2	22300	69,2	17,7	14,9	84,2
Чернозем выщелоченный						
А0	1	70800	41,7	14,9	13,8	92,6
	2	30200	58,3	18,2	14,9	81,9
А1	1	97700	52,6	29,1	21,7	74,6
	2	10900	47,3	55,3	41,3	74,7
Серая лесостепная						
А ₀	1	74100	39,1	10,2	8,5	79,2
	2	24500	60,9	11,4	10,1	88,6
А1	1	83200	54,5	24,4	18,2	74,6
	2	39500	33,6	24,3	15,2	62,6
	3	11000	11,9	72,9	54,3	75,5
Светло-серая лесостепная						
А0	1	85100	36,8	6,8	5,3	77,9
	2	20900	63,2	9,2	7,2	78,3



Благодарю за внимание