

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ТОРФО-АММИАЧНЫХ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОГО СОСТАВА В ПЕРИОД ИХ ВЫДЕРЖИВАНИЯ

II. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОРФО-АММИАЧНЫХ УДОБРЕНИЙ

В. ТОХВЕР

Торфо-аммиачные удобрения (смеси торфа с аммиачной водой и минеральными удобрениями), по литературным данным, оказывают благоприятное влияние на улучшение физических свойств почвы и снабжают растения минеральными элементами питания в легко доступной форме (Фатчихина и др., 1960). В составе ТАУ имеют, кроме того, большое значение подвижные гуматы аммония, возникающие в смеси под прямым воздействием аммиачной воды на инертные гуминовые кислоты торфа. Такие подвижные формы гуминовых кислот уже в малых дозах стимулируют рост растений (Христева, 1957) и разных почвенных микроорганизмов (Ронсаль, Глобин, 1957; Тохвер, 1961).

Как было указано в первой части настоящей статьи (Тохвер, 1962б), в период выдерживания в ТАУ протекают интенсивные микробиологические процессы. Эти процессы не могут не влиять на состав и свойства ТАУ. Действительно, имеющиеся литературные данные (Фатчихина и др., 1960) свидетельствуют о том, что в ТАУ происходят в период выдерживания глубокие изменения в реакции среды и в содержании растворимых гуминовых кислот и разных форм азота. Такие процессы сказываются в изменении удобрительной ценности ТАУ. Об этом можно судить по данным, показывающим, что эффективность ТАУ изменяется в течение выдерживания перед внесением в почву (Тохвер, 1962а).

В связи с сказанным представляет теоретический и практический интерес более детальное изучение изменения химических и физико-химических свойств ТАУ, а также выяснение связи этих изменений с микробиологическими процессами. В первой части настоящей статьи были приведены данные о динамике разных групп микроорганизмов в течение трехмесячного выдерживания ТАУ, приготовленных из низинного торфа. В данном сообщении излагаются результаты тех же опытов по изучению динамики изменения химических и физико-химических свойств ТАУ и анализируется зависимость этих процессов от количественного и качественного состояния микробиологической деятельности.

Методика опытов

Материалы и методы постановки опытов описаны в первом сообщении. Поэтому здесь излагаем лишь методику проведения химических и физико-химических анализов и приемы обработки полученных результатов.

При проведении опытов определялись: 1) органические вещества, растворимые в воде при 20°C (отношение субстрата к растворителю 1:10, время экстракции 24 часа; растворенное органическое вещество определялось выпариванием экстракта досуха и сжиганием в муфельной печи); 2) растворимые в горячей воде гуминовые кислоты, по С. С. Драгунову (Драгунов, 1957); 3) гуминовые кислоты, извлекаемые 0,1 н NaOH при 20°C фотоколориметрически, по С. С. Драгунову (там же); 4) общий азот сжиганием, по Кьельдалю, и последующей несслеризацией нейтрализованной содой жидкости, разбавленной водой (само определение проводилось фотоколориметрически по эталону для определения N—NH₄); 5) аммиачный азот (N—NH₄) несслеризацией вытяжки в н-KCl (фотоколориметрически); 6) нитратный азот (N—NO₃) в водной вы-

тяжке дисульфифеноловой кислотой (фотоколориметрически); 7) водорастворимый P_2O_5 в водной вытяжке при $20^\circ C$ молибдатом аммония и хлористым оловом (фотоколориметрически); 8) pH субстрата в вытяжке в н-КСl (отношение субстрата к раствору КСl 1:20); 9) Eh субстрата в водной вытяжке с отношением субстрата к воде 1:10 (как Eh, так и pH определяли электронно-ламповым потенциометром при помощи пары электродов, состоящей из каломельного и стеклянного электродов); 10) водосодержание опытного материала подсушиванием при $105^\circ C$.

Повторность всех анализов была трехкратная. (Сроки анализов указаны в первой части статьи, а также в прилагаемых к настоящему сообщению таблицах.)

Водосодержание опытных смесей сохранялось постоянным (55%, с колебаниями в границах одного процента).

Кроме вышеуказанных анализов определили общие потери сухого вещества за время выдерживания смесей. Для этого был установлен вес опытного материала перед каждым взятием проб. При вычислениях учитывали тот факт, что в течение опыта определенные количества материала выносили в качестве проб. Было вычислено по периодам анализов «теоретическое» количество сухого вещества в конце соответствующего периода, т. е. количество, которое сохранилось бы, если часть его не была удалена в начале периода взятием пробы для анализов. Такие вычисления проводились по формуле

$$B = \frac{A \cdot b}{a - k},$$

где B — «теоретическое» количество сухого вещества в конце периода, A — в начале периода, b — экспериментально определенное количество в конце периода, a — то же в начале периода (для первого периода $A = a$) и k — количество сухого вещества в пробах, вынесенных в начале периода. (Для первого периода $k = 0$.)

Была найдена разница между содержанием данного вещества в начале опыта и по истечении трех месяцев. Полученные показатели использовались для характеристики корреляционных связей между изменением состава ТАУ и активностью соответствующих микробиологических процессов. Коэффициент корреляции, при этом, вычислялся по формуле

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{(N - 1) \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}.$$

Коэффициент регрессии, представляющий собой тангенс уклона подъема корреляционной прямой, вычислялся по формуле

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}.$$

Реальность коэффициента корреляции оценивалась по таблице, приведенной Н. Т. И. Бейли (Bailey, 1959), а реальность коэффициента регрессии — по ценам t , вычисленным по формуле

$$t = \frac{b}{s} \cdot \pm \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2},$$

при чем

$$s = \frac{1}{N - 2} \cdot \sum (y_i - Y_i)^2.$$

По процентному содержанию данных веществ в начале и в конце опытов вычислялись убыли или прибыли их в процентах от исходного количества. При этом учитывалось, что одновременно с изменениями в содержании данных веществ происходило и уменьшение количества сухого вещества. Подобные вычисления проводились по формуле

$$x = 100 - \frac{a}{b} \cdot (100 - c),$$

где a — содержание исследуемого вещества в начале и b — в конце опыта (в % от сухого вещества), c — потери сухого вещества в % и x — убыль (прибыль) вещества в % от исходного количества.

Статистическая обработка полученных результатов показала, что погрешность отдельных анализов, вычисленная по формуле

$$m_{\bar{x}} = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}},$$

составляет в среднем для определения водосодержания $\pm 0,15\%$, для определения водорастворимых органических веществ — $\pm 2,4\%$, для определения гуминовых кислот — $\pm 2,3\%$, для определения общего азота — $\pm 2,0\%$, для определения $N-NH_4$ — $\pm 1,2\%$, $N-NO_3$ — $\pm 3,1\%$ для водорастворимого P_2O_5 — $\pm 4,5\%$. Определение pH проводилось с точностью $\pm 0,50\%$ и Eh — с точностью $\pm 0,60\%$. Исходя из этих данных, оценивали достоверность разницы химического состава отдельных вариантов после трехмесячного выдерживания. Оценка проводилась двухсторонне при уровне значимости 95%, с учетом границ достоверности соответствующих арифметических средних. (Эти границы вычислялись по формуле $\epsilon = \pm t \cdot m_{\bar{x}}$.) Существенно отличающимися по данному признаку считались те варианты, где $\bar{x}_1 - \epsilon_1 \geq \bar{x}_2 + \epsilon_2$ или $\bar{x}_1 + \epsilon_1 < \bar{x}_2 - \epsilon_2$.

Результаты опытов

Результаты по определению химического состава ТАУ приведены в таблицах 1 и 2, результаты по определению pH и Eh (окислительно-восстановительного потенциала) — в таблице 3. В таблице 4 изложены данные об оценке существенности разницы состава вариантов ТАУ после трехмесячного выдерживания, а в таблице 5 — результаты корреляционных вычислений.

Приведенные данные показывают, что содержание водорастворимых органических веществ значительно снижается в течение опыта. Сопоставление их динамики с суммарной динамикой микроорганизмов позволяет, как это видно из найденной корреляции, считать снижение содержания этих веществ обусловленным жизнедеятельностью микроорганизмов. Само собой разумеется, что изменение в содержании подвижного органического вещества и процессы развития микроорганизмов, нуждающихся в таких веществах, взаимно зависящие. Падение численности некоторых микроорганизмов, например гнилостных бактерий, в более поздних стадиях выдерживания ТАУ вероятно объясняется и уменьшением запасов некоторых подвижных органических веществ.

Все компоненты ТАУ, которые повышают микробиологическую активность (известь, сульфат калия и др.), повышают и интенсивность расходования подвижных органических веществ. Нужно отметить, что само исходное содержание водорастворимых органических веществ значительно зависит от наличия тех или иных минеральных примесей. Так, например, аммиачная вода повышает, а известь снижает растворимость органических веществ.

В контрольных вариантах (смеси без аммиачной воды) содержание водорастворимых гуминовых кислот ничтожно, а в «нормальных» вариантах (торф + аммиачная вода, фосфор и калий) их исходное содержание около 0,8—0,9%. За время выдерживания ТАУ оно значительно снижается. Нет, однако, прямой связи между снижением содержания подвижных гуминовых кислот и развитием микрофлоры (соответствующий коэффициент корреляции не достоверен). Снижение концентрации подвижных гуминовых кислот зависит, по корреляционным вычислениям, прежде всего от подкисления среды, которое связано с исчезновением аммиака из смеси и с накоплением нитратов. В итоге можно сказать, что снижение содержания водорастворимых гуминовых кислот связано с микробиологическими процессами косвенно, так как исчезновение аммиака и накопление нитратов вызываются жизнедеятельностью соответствующих микроорганизмов (табл. 5).

Внесение в ТАУ извести в несколько раз уменьшает растворимость гуминовых кислот, несмотря на то, что реакция среды будет от внесения извести подходящей для их растворения. Кальций вытесняет аммоний из гуматов, а образующиеся гуматы кальция являются, как известно, нерастворимыми в воде. Внесение в ТАУ различных форм калийных туков почти не оказывает влияния на исходное содержание растворимых гуминовых кислот, но эти удобрения влияют на динамику этих соединений в процессе выдерживания ТАУ, так как от внесения фосфорных и калийных туков зависит интенсивность тех микробиологических процессов, которые приводят к исчезновению аммиака и к накоплению нитратов и тем самым к подкислению среды.

Суперфосфат, по сравнению с влиянием фосфоритной муки, снижает растворимость гуминовых кислот.

Содержание гуминовых кислот, извлекаемых 0,1 н NaOH, в начале выдерживания сравнительно мало зависит от состава примесей. Их содержание, как правило, заметно снижается, начиная с двухмесячного срока выдерживания ТАУ, т. е. срока, когда более усиленно начинают развиваться бактерии, разлагающие гуминовые кислоты. Корреляция между развитием указанных бактерий и разложением гуминовых кислот вполне достоверна. Факторы, увеличивающие активность упомянутых бактерий (известь, сульфат калия, фосфоритная мука), увеличивают и скорость снижения концентрации гуминовых кислот. Хлористый калий, который в известной мере задерживает развитие бактерий, разлагающих гуминовые кислоты, предохраняет запасы гуминовых кислот от потерь.

Таблица 1

Динамика химического состава ТАУ в течение трехмесячного выдерживания
(Варианты без прибавления известкового материала)

Содержание минеральных примесей от сухого веса торфа, %				Время с начала опыта	Водорастворимые органические вещества от сухого веса, %	Растворимые гуминовые кислоты от сухого веса, %	Гуминовые кислоты, извлекаемые 0,1 н NaOH от сухого веса, %	Сухое вещество от первоначального количества, %	Общий азот от сухого веса, %	N—NH ₄ от сухого веса, %	N—NO ₃ от сухого веса, %	Водорастворимый P ₂ O ₅ от сухого веса, %
N-амовды	Фосфоритная мука	Суперфосфат	Смешанный фосфат									
В чистом торфе перед опытом					0,20	0,08	5,71		2,42	0,025	—	—
0,5	4,4		1,7	1 день	1,09	0,98	6,31	100	2,94	0,480	—	7,9
				4 нед.	0,96		6,33	99,3		0,354	следы	13,8
				2 мес.	0,84	0,63	6,08	98,7		0,310	следы	10,3
				3 мес.	0,86	0,46	5,77	98,4	2,86	0,258	0,0038	10,3
Изменение содержания					-0,23	-0,52	-0,54	-1,6	-0,08	-0,222		+2,4
Изменение от первоначального содержания, %					-23,1	-53,9	-10,1		-4,3	-43,2		+28,3
0,5		4,4	1,7	1 день	1,26	0,79	6,32	100	2,98	0,528	—	32,5
				4 нед.	1,17		6,24	99,4		0,404	—	34,4
				2 мес.	1,12	0,44	6,13	98,8		0,350	следы	33,0
				3 мес.	1,04	0,25	5,68	98,6	2,94	0,312	следы	32,1
Изменение содержания					-0,22	-0,54	-0,64	-1,4	-0,04	-0,216		-0,4
Изменение от первоначального содержания, %					-18,7	-68,2	-11,4		-2,7	-41,7		-2,6
0,5			4,4 1,7	1 день	1,17	0,86	6,61	100	2,95	0,513	—	27,7
				4 нед.	1,11		6,60	99,3		0,357	следы	32,5
				2 мес.	1,04	0,51	6,29	98,6		0,292	следы	28,0
				3 мес.	0,92	0,36	5,92	98,2	2,88	0,277	0,0025	27,2
Изменение содержания					-0,25	-0,50	-0,69	-1,8	-0,07	-0,236		-0,5
Изменение от первоначального содержания, %					-22,9	-58,9	-12,0		-4,2	-47,0		-3,6
0,5			4,4	1 день	1,34	0,95	6,41	100	2,84	0,503	—	26,7
				4 нед.	1,18		6,30	99,2		0,203	0,0241	32,9
				2 мес.	1,17	0,40	5,92	98,5		0,076	0,0424	37,6
				3 мес.	1,07	0,27	5,53	97,8	2,45	0,042	0,0310	31,7
Изменение содержания					-0,27	-0,68	-0,88	-2,2	-0,39	-0,461		+5,0
Изменение от первоначального содержания, %					-21,9	-72,2	-15,6		-15,6	-91,9		+16,0
0,5			4,4 1,9	1 день	1,49	0,87	6,70	100	2,88	0,498	—	25,3
				4 нед.	1,18		6,42	98,4		0,389	0,0045	35,2
				2 мес.	1,16	0,39	5,90	97,0		0,034	0,0278	30,1
				3 мес.	1,02	0,19	5,25	96,2	2,36	0,014	0,0414	32,1
Изменение содержания					-0,47	-0,68	-1,45	-3,8	-0,52	-0,484		+6,3
Изменение от первоначального содержания, %					-34,1	-79,0	-24,6		-21,2	-96,5		+22,1
			4,4 1,7	1 день	0,49	0,06	6,10	100	2,48	0,017	—	27,8
				4 нед.	0,58		6,18	100		0,029	—	38,0
				2 мес.	0,57	0,07	6,00	99,2		0,029	следы	25,0
				3 мес.	0,43	0,04	5,62	99,0	2,46	0,012	следы	33,6
Изменение содержания					-0,06	-0,02	-0,48	-1,0	-0,02	-0,005		+5,8
Изменение от первоначального содержания, %					-13,4	-34,0	-8,8		-1,8	-30,1		+19,7

Таблица 2

Динамика химического состава ТАУ в течение трехмесячного выдерживания
(Варианты с прибавлением известкового материала)

Содержание минеральных примесей от сухого веса торфа, %				Время с начала опыта	Водорастворимые органические вещества от сухого веса, %	Растворимые гуминовые кислоты от сухого веса, %	Гуминовые кислоты, извлекаемые 0,1 н NaOH, от сухого веса, %	Сухое вещество от первоначального количества, %	Общий азот от сухого веса, %	N—NH ₄ от сухого веса, %	N—NO ₃ от сухого веса, %	Водорастворимый P ₂ O ₅ от сухого веса, %
N-амводы	Смешанный фосфат	Хлористый калий	Известь									
В чистом торфе перед опытом					0,20	0,08	5,71		2,42	0,025	—	—
0,5	4,4	1,7	2,2	1 день	1,16	0,28	5,12	100	2,72	0,343	—	18,3
				4 нед.	1,11		5,20	98,5		0,170	0,0058	14,3
				2 мес.	0,81	0,22	4,63	97,1		0,024	0,0048	16,9
				3 мес.	0,70	0,08	3,92	95,9	2,39	0,012	0,0052	15,9
Изменение содержания					-0,46	-0,20	-1,20	-4,1	-0,33	-0,391		-2,4
Изменение от первоначального содержания, %					-42,2	-72,6	-26,5		-15,7	-96,6		16,7
0,5	4,4	1,7	4,4	1 день	1,02	0,20	4,93	100	2,78	0,320	—	9,4
				4 нед.	0,98		4,64	98,0		0,151	следы	14,3
				2 мес.	0,63	0,09	4,33	96,7		0,028	0,0038	7,3
				3 мес.	0,55	следы	3,41	95,7	2,52	следы	0,0057	7,5
Изменение содержания					-0,47	-0,20	-1,52	-4,3	-0,26	-0,320		-1,9
Изменение от первоначального содержания, %					-48,4	-100	-33,8		-13,3	-100		-23,6
0,5	4,4		4,4	1 день	1,05	0,25	4,86	100	2,77	0,328	—	9,2
				4 нед.	0,98		4,60	98,2		0,133	0,0132	14,3
				2 мес.	0,74	0,05	4,19	96,6		следы	0,0300	7,8
				3 мес.	0,60	следы	3,24	95,4	2,27	следы	0,0248	6,0
Изменение содержания					-0,45	-0,25	-1,62	-4,6	-0,50	-0,328		-3,2
Изменение от первоначального содержания, %					-45,5	-100	-36,4		-21,9	-100		-37,8
0,5	4,4	1,7	4,4	1 день	1,03	0,25	5,47	100	2,78	0,322	—	25,1
				4 нед.	0,85		5,32	98,7		0,169	следы	31,7
				2 мес.	0,66	0,05	4,98	97,6		0,035	0,0015	27,0
				3 мес.	0,59	следы	4,26	96,7	2,48	0,016	0,0039	24,2
Изменение содержания					-0,44	-0,25	-1,21	-3,3	-0,30	-0,306		-0,9
Изменение от первоначального содержания, %					-44,6	-100	-24,7		-13,7	-95,2		-6,8
	4,4	1,7	4,4	1 день	0,44	0,02	5,14	100	2,40	0,032	—	26,8
				4 нед.	0,45		4,77	99,0		0,026	следы	36,2
				2 мес.	0,39	0,05	4,26	97,9		0,013	следы	26,1
				3 мес.	0,32	0,03	3,91	97,3	2,30	0,003	следы	26,1
Изменение содержания					-0,12	+0,01	-1,23	-2,7	-0,10	-0,029		-0,7
Изменение от первоначального содержания, %					-29,3		-26,0		-6,8	-90,9		-5,2

Таблица 3

Изменение некоторых физико-химических свойств ТАУ (рН и Eh) в течение трехмесячного выдерживания

Варианты ТАУ по минеральным примесям, внесенным в торф (в % от сухого веса торфа)							Цены рН при разных сроках выдерживания ТАУ (перед опытом рН торфа 5,42)					Цены Eh (в мв) при разных сроках выдерживания ТАУ (перед опытом Eh торфа 486 мв)							
N-амводы	Фосфоритная мука	Суперфосфат	Смешанный фосфат	Хлористый калий	Сульфат калия	Известь	Сланцевая зола	1 день	2 нед.	4 нед.	2 мес.	3 мес.	Изменение к концу опыта	1 день	2 нед.	4 нед.	2 мес.	3 мес.	Изменение к концу опыта
0,5	4,4			1,7				7,19	7,05	6,98	6,52	6,61	-0,58	302	271	314	384	405	+103
0,5		4,4		1,7				6,92	6,71	6,69	6,39	6,36	-0,56	339	313	313	410	410	+71
0,5			4,4	1,7				7,02	6,97	6,72	6,52	6,42	-0,60	331	302	306	405	448	+117
0,5			4,4		1,9			7,02	6,72	6,46	6,23	5,88	-1,14	344	331	318	392	419	+75
0,5			4,4					6,96	6,46	6,49	5,80	5,73	-1,23	333	257	321	435	441	+108
0,5			4,4	1,7				5,77	5,93	6,01	5,66	5,60	-0,17	420	383	304	417	428	+8
0,5			4,4	1,7		2,2		7,56	7,41	7,34	7,22	7,20	-0,36	280	217	263	408	395	+115
0,5			4,4	1,7		4,4		7,79	7,61	7,58	7,38	7,35	-0,44	231	206	282	382	373	+142
0,5			4,4	1,7		4,4		7,85	7,64	7,52	7,42	7,40	-0,45	240	201	294	369	372	+132
0,5			4,4	1,7			4,4	7,30	7,13	6,92	6,85	6,82	-0,48	280	252	304	410	412	+132
0,5			4,4	1,7				7,20	7,16	7,15	7,18	7,07	-0,13	302	279	280	409	406	+104

Потери сухого вещества ТАУ находятся в тесной связи с интенсивностью жизнедеятельности микрофлоры в целом. Потери же общего азота связаны прежде всего с жизнедеятельностью денитрифицирующих бактерий (см. табл. 5). Для уменьшения потерь азота при длительном выдерживании ТАУ являются целесообразными не только приемы, снижающие интенсивность развития денитрификаторов, но и приемы, подавляющие процесс нитрификации, так как нитрификация снабжает денитрификаторы материалом, за счет которого происходит трансформация азота в молекулярную форму. Связь уровня потерь азота с интенсивностью нитрификации хорошо видна из приведенных экспериментальных данных.

Опыты показывают, что наиболее надежным приемом для уменьшения потерь азота является внесение в ТАУ хлористого калия, который почти полностью подавляет (по меньшей мере на три месяца) развитие нитрификаторов и, вместе с тем, заметно задерживает и размножение денитрификаторов.

Потери азота увеличиваются в 5—7 раз, если вместо хлористого калия вносить в ТАУ сульфат калия. Довольно большие потери общего азота были найдены и в вариантах без прибавления минерального калия, хотя и меньшие, чем в вариантах с сульфатом калия.

Внесение извести в ТАУ значительно повышает потери азота. В известкованных вариантах без хлористого калия такие потери достигают за три месяца хранения ТАУ более 20%, а в вариантах с хлористым калием — 13—15%. Это намного больше, чем потери в «нормальных» по составу смесях (торф + аммиачная вода + фосфор + хлористый калий), где они составляют примерно 3—4%.

Поглотительная способность торфа по отношению к аммиачной воде зависит от состава минеральных примесей, прежде всего от наличия известкового материала. Как сама известь, так и сланцевая зола снижают емкость поглощения аммиака торфом. В безизвестковых вариантах содержание аммиака в первый день с начала опыта более или менее отвечает расчетной норме (0,5% аммиачного азота), а в известкованных вариантах оно только 0,32—0,34%.

Аммиачный азот, внесенный в ТАУ в составе аммиачной воды, довольно быстро исчезает из смесей. Особенно интенсивно протекает этот процесс в вариантах, которые получили известковый материал или сульфат калия. В таких вариантах аммиачный азот почти полностью исчезает в течение трехмесячного выдерживания. Судя по корреляционным данным, это происходит как в результате использования аммиачного

Существенность разницы химического состава и физико-химических свойств
разных вариантов ТАУ после трехмесячного выдерживания

Двухсторонняя оценка при уровне значимости 95% ($p=5\%$)

Сравниваемые варианты по минеральным примесям	Фон по минеральным примесям	Существенность разницы химического состава разных вариантов ТАУ по отдельным показателям									
		Водорастворимые органические вещества	Водорастворимые гуминовые кислоты	Гуминовые кислоты, извлекаемые 0,1 н NaOH	Сухое вещество	Общий азот*	Аммиачный азот	Нитратный азот	Водорастворимый P_2O_5	pH	Eh
+ АВ — нет азота	+ СФ, + ХК	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
+ АВ — „ „	+ СФ, + ХК, + Изв	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+
+ Изв — нет извести	+ СФ, + ХК, + АВ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(+) Изв — „ „	+ СФ, + ХК, + АВ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+ Изв — „ „	+ СФ, + АВ	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
+ СЗ — нет СЗ	+ СФ, + ХК, + АВ	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+
+ Изв — нет извести	+ СФ, + ХК	+	+	-	-	-	+	-	+	-	+
+ Изв — (-) Изв	+ СФ, + ХК, + АВ	+	+	-	-	-	+	-	+	-	+
+ Изв — + СЗ	+ СФ, + ХК, + АВ	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+
+ ХК — нет калия	+ СФ, + АВ	-	+	-	-	+	+	+	-	+	+
+ ХК — „ „	+ СФ, + АВ, + Изв	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
+ СК — „ „	+ СФ, + АВ	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+
+ ХК — + СК	+ СФ, + АВ	-	+	-	+	+	+	+	-	+	-
+ ФМ — + Сп	+ ХК, + АВ	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-
+ ФМ — + СФ	+ ХК, + АВ	-	+	-	-	-	-	+	+	-	+
+ СФ — + Сп	+ ХК, + АВ	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+

Обозначения: + АВ = 0,5% азота амводы, + ФМ, + СФ и + Сп = 4,4% фосфоритной муки, смешанного фосфата и суперфосфата, + ХК = 1,7% хлористого калия, + СК = 1,9% сульфата калия, + Изв и (+) Изв = 4,4% и 2,2% извести, + СЗ = 4,4% сланцевой золы.

* Оценка при уровне значимости 90%.

Корреляционные связи между некоторыми химическими и микробиологическими процессами в торфо-аммиачных удобрениях при их выдерживании

Сравниваемые процессы	Число случаев N	Коэффициент корреляции r	Уровень значимости t, %	Коэффициент регрессии b	Углы подъема корреляционной прямой	Уровень значимости b, %	Примечания о выборе вариантов ГАУ для корреляционных вычислений
Уменьшение содержания водорастворимых органических веществ = y	11	0,99	99,9	0,88	41°21'	99,9	Все варианты Все варианты Все варианты Варианты с прибавлением аммиачной воды Варианты с прибавлением аммиачной воды Варианты с прибавлением амводы и хлористого калия Варианты без прибавления известкового материала Варианты без прибавления известкового материала Все варианты
Суммарная интенсивность микробиологических процессов = x							
Уменьшение содержания общего азота = y	11	0,94	99,9	1,88	62°	95	
Интенсивность развития денитрификаторов = x							
Потери сухого вещества = y	11	0,89	99,9	0,67	33°44'	99,9	
Суммарная интенсивность микробиологических процессов = x							
Уменьшение содержания аммиачного азота = y	9	0,51	<95	0,36	19°48'	99	
Суммарная интенсивность микробиологических процессов = x							
Уменьшение содержания аммиачного азота = y	9	0,51	<95	0,34	18°47'	99,8	
Интенсивность развития нитрификаторов = x							
Уменьшение содержания аммиачного азота = y	6	0,86	95	0,41	22°18'	90	
Суммарная интенсивность микробиологических процессов = x							
Снижение pH = y	6	0,92	99	1,94	62°44'	99,8	
Увеличение содержания нитратного азота = x							
Снижение pH = y	6	0,99	99,9	2,18	65°21'	99,8	
Уменьшение содержания аммиачного азота = x							
Уменьшение содержания гуминовых кислот (извлекаемые 0,1 н NaOH) = y	11	0,88	99,9	0,90	42°	99,8	
Интенсивность развития бактерий, разлагающие гуминовые кислоты = x							
Уменьшение содержания водорастворимых гуминовых кислот = y	11	0,17	<95	0,10	6°	<50	
Интенсивность развития бактерий, разлагающих гуминовые кислоты = x							
Уменьшение содержания водорастворимых гуминовых кислот = y	11	0,91	99,9	0,90	42°	99,9	
Снижение pH = x							

азота микроорганизмами в качестве пищи, так и вследствие окисления его в процессе нитрификации. Из-за нитрификации корреляция между развитием общей микрофлоры и снижением содержания аммиачного азота достоверна лишь в вариантах, где развитие нитрификаторов приостановлено внесением хлористого калия.

Сопоставляя данные о динамике микроорганизмов (см. первую часть настоящей статьи) с данными о динамике аммиачного азота, мы видим, что максимальные числа микроорганизмов встречаются при максимальном содержании подвижного азота. Такая закономерность отмечена и при исследовании других естественных субстратов, например торфо-навозных компостов (Дианова, 1957).

От формы внесенных в ТАУ фосфорных удобрений динамика аммиачного азота почти не зависит. Имеющиеся небольшие различия являются несущественными.

В вариантах без хлористого калия нитраты накапливаются в значительных количествах. Интересно отметить, однако, что содержание нитратов увеличивается только в течение известного времени, хотя нитрификаторы активно действуют и после прекращения дальнейшего накопления нитратов. По-видимому, нитрификация в таких случаях находится в равновесии с процессом денитрификации, возможно и с использованием нитратного азота в качестве пищи разными микроорганизмами.

Известь, сульфат калия и фосфоритная мука способствуют процессу нитрификации.

Полученные данные показывают, что в течение трех месяцев выдерживания ТАУ фосфоритная мука разлагается соответствующими микроорганизмами и ее фосфор в известной мере переходит в растворимое состояние. Известь, при этом, значительно снижает водорастворимость фосфора.

В вариантах с фосфоритной мукой или смешанным фосфатом содержание водорастворимого фосфора в начальные периоды выдерживания обычно увеличивается вследствие интенсивной жизнедеятельности бактерий, разлагающих труднорастворимые минеральные соединения фосфора. Начиная с второго-третьего месяца выдерживания, когда активность этих бактерий, как правило, падает, начинает снижаться и содержание водорастворимого фосфора, а к концу третьего месяца доходит приблизительно до исходного содержания.

В течение выдерживания ТАУ значительно снижается рН безыellowковых вариантов. Проведенные корреляционные вычисления показывают тесную связь подкисления ТАУ с уменьшением содержания аммиачного азота и накоплением нитратного азота. Но, судя по подъему регрессионных прямых, это не единственные факторы снижения рН смесей. Такую же роль должны играть и некоторые статистически нами не проанализированные процессы, например разложение фосфоритной муки соответствующими бактериями, что, как известно, сопровождается образованием кислот.

Подкисление ТАУ является нежелательным процессом, в первую очередь потому, что вследствие этого процесса снижается содержание растворимых гуминовых кислот, являющихся одним из важнейших действующих начал эффективности ТАУ. Внесение в смесь хлористого калия, который приостанавливает процессы нитрификации, значительно способствует сохранению более благоприятной реакции в течение трехмесячного выдерживания ТАУ и тем самым предохраняет растворимые гуминовые кислоты от выпадения в нерастворимое состояние.

Наиболее надежный способ сохранения нейтральной или слабощелочной реакции — это внесение в смесь извести, но нужно учитывать при этом, что известь оказывает некоторое нежелательное воздействие на направление процессов в ТАУ, как это указано выше. Известь в особенности снижает растворимость гуминовых кислот. Внесение извести в ТАУ ведет, таким образом, к таким же последствиям (по отношению к содержанию водорастворимых гуминовых кислот), как и подкисление смеси.

Динамика окислительно-восстановительного потенциала (Еh) в ТАУ тесно связана с жизнедеятельностью микроорганизмов и зависит от ее интенсивности. В начале выдерживания отмечается снижение Еh, при чем снижение тем более заметно, чем интенсивнее протекают микробиологические процессы. Начиная с двухмесячного срока выдерживания ТАУ, т. е. со времени, когда общая активность микрофлоры уже снижается, отмечается новый подъем Еh.

Указанная динамика Еh является, судя по литературным данным, закономерной для аэробных микробиологических процессов в различных средах. (Рабинович, 1955; Работнова, 1957; Рыбалкина, Кононенко, 1961).

Что касается исходного уровня Еh, то он заметно зависит от состава минеральных примесей, внесенных при изготовлении ТАУ. Так, например, аммиачная вода и известь снижают исходный уровень Еh. В процессе же выдерживания ТАУ влияние микробиологических процессов покрывает прямое влияние отдельных минеральных примесей на уровень Еh.

Суммируя данные первой и второй частей настоящей статьи, мы видим, что от исходного состава ТАУ существенно зависит ход микробиологических процессов в течение выдерживания этих удобрений, а также интенсивность и направление связанных с микробиологическими процессами химических превращений, которые приводят, таким образом, к изменению удобрительной ценности ТАУ.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что при длительном выдерживании ТАУ, приготовленных из низинного торфа, интенсивные микробиологические процессы могут нанести известный вред с точки зрения сохранения некоторых действующих начал эффективности этих удобрений. К таким нежелательным процессам относятся подкисление среды, уменьшение содержания аммиачного азота, подвижных гуминовых кислот, водорастворимых форм фосфора и потери общего азота. Вывод о вредности указанных изменений подкрепляется данными об изменении эффективности ТАУ в течение выдерживания. Они показывают, что низинноторфяные ТАУ являются наиболее эффективными при применении в свежем виде до 1—1½ месяца выдерживания (Фатчихина и др., 1960; Тохвер, 1962а), когда еще не успевают проявиться отрицательные стороны интенсивных микробиологических процессов.

Внесение в ТАУ хлористого калия в известной мере защищает смеси от подкисления, от снижения содержания подвижных гуминовых кислот и от потерь азота. Хлористый калий следует считать важным фактором сохранения полезных свойств ТАУ при длительном выдерживании этих удобрений.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, известь в составе ТАУ значительно усиливает интенсивность перечисленных выше нежелательных процессов (кроме подкисления среды), и внесение ее в смесь мыслимо поэтому только тогда, когда ТАУ будет применяться в свежем виде.

Для сохранения концентрации аммиачного азота и, вместе с тем, подходящей реакции среды, следует вносить аммиачную воду в торфяную смесь незадолго перед применением ТАУ. В таком случае сохраняется также высокое содержание подвижных гуминовых кислот и избегаются излишние потери общего азота.

Выводы

1. Интенсивные микробиологические процессы, протекающие в торфо-аммиачных удобрениях (ТАУ) при их выдерживании, приводят к значительным изменениям качества и свойств этих удобрений. В течение трехмесячного выдерживания ТАУ существенно снижается содержание водорастворимых органических веществ, в том числе и подвижных гуминовых кислот, уменьшаются общие запасы гуминовых кислот и количество аммиачного азота, внесенного в составе аммиачной воды, отмечается подкисление смесей, связывается часть водорастворимого минерального фосфора и происходят довольно значительные потери общего азота.

2. Существенное накопление нитратов в течение трехмесячного выдерживания ТАУ наблюдалось только в вариантах без хлористого калия. Увеличение содержания нитратов доходит в таких вариантах только до известного уровня, так как одновременно с нитрификацией происходит денитрификация, приводящая к потерям азота.

3. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) ТАУ снижается в первые периоды выдерживания тем больше, чем интенсивнее протекают микробиологические процессы в этих удобрениях. Подъем Eh отмечается в более поздние периоды, когда интенсивность жизнедеятельности микрофлоры уже несколько падает.

4. Главным фактором создания благоприятных свойств торфо-минеральных удобрительных смесей является аммиачная вода. Она нейтрализует кислотность торфа и увеличивает растворимость органических веществ торфа, в частности гуминовых кислот, переходящих под ее влиянием в подвижную форму в виде гуматов аммония.

5. Внесение в ТАУ различных форм фосфорных удобрений оказывает относительно небольшое влияние на процессы изменения качества и свойств этих удобрений в течение срока их выдерживания. В условиях ТАУ фосфоритная мука разлагается специфическими микроорганизмами и ее фосфор в заметной мере переходит в растворимое состояние. В более поздние же периоды выдерживания ТАУ биологическое связывание фосфора превышает его освобождение, так как активность упомянутых специфических микроорганизмов значительно снижается.

6. Внесение хлористого калия в ТАУ защищает эти удобрения от больших потерь азота, так как хлористый калий подавляет накопление нитратов, за счет которых происходит эти потери, и, кроме того, несколько задерживает денитрификацию. Хлористый калий значительно задерживает микробиологические процессы, приводящие к подкислению ТАУ, и этим предохраняет ТАУ от излишнего снижения содержания водорастворимых гуминовых кислот. Под влиянием хлористого калия замедляется уменьшение общих запасов гуминовых кислот.

7. Известь, способствуя процессам нитрификации и денитрификации, значительно увеличивает потери азота при выдерживании ТАУ. Она, вместе с тем, снижает содержание в ТАУ водорастворимых гуминовых кислот и подвижных форм фосфора. Под влиянием извести ускоряется исчезновение аммиачного азота из ТАУ и интенсифицируется разложение гуминовых кислот соответствующими микроорганизмами:

ЛИТЕРАТУРА

- Дианова Е. И., 1957. Местные органические удобрения УССР. АН УССР, Киев.
 Драгунов С. С., 1957. Сб. Гуминовые удобрения. Харьков.
 Рабинович В. А., 1955. Доклады АН СССР, 103, 2.
 Работнова И. Л., 1957. Роль физико-химических условий (рН и γ H₂) в жизнедеятельности микроорганизмов.
 Ронсаль Г. А., Глобин П. Д., 1957. Сб. Гуминовые удобрения, Харьков.
 Рыбалкина А. В., Кононенко Е. В., 1961. Сб. Микроорганизмы и органические вещества почв.
 Тохвер В. И., 1961. Тезисы докл. конф. Микроорганизмы почвы и их роль в урожайности растений. М.
 Тохвер В. И., 1962а. Тр. Ин-та экспер. биол. АН ЭССР, 2.
 Тохвер В. И., 1962б. Изв. АН ЭССР, Сер. биол., 3.
 Фатчихина О. Е., Никонов М. Н., Бояркина И. С., Ключкина Н. А., Терентьева А. А., 1960. Тр. ЦТБОС, 1.
 Христева Л. А., 1957. Сб. Гуминовые удобрения. Харьков.
 Bailey N. T. J., 1959. Statistical Methods in Biology. London.

*Институт экспериментальной биологии
 Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
 12. IV 1962

ERI KOOSTISEGA TURVASAMMONIAAKVÄETISTE OMADUSTE MUUTUMINE SÄILITAMISPERIOODIL

II. Turvasammoniaakvætiste keemiliste ja füüsikalise-keemiliste omaduste muutumine

V. Tohver

Resümee

Intensiivsed mikrobioloogilised protsessid põhjustavad madalsooturbast valmistatud turvasammoniaakvætistes olulisi keemilisi muutusi juba väetiste kolmekuulisel säilitamisel. Mikrobioloogiliste protsesside tagajärjel langeb vees lahustuvate orgaaniliste ainete, sealhulgas ka ammooniumhumaatide sisaldus ja vähenevad humiinhapete üldised varud ning ammoniaakveega antud NH₄-lämmastiku hulk. Täheldatakse segude hapestumist ja osa vees lahustuva fosfori bioloogilist sidumist, ühtlasi üldlämmastiku kadusid. Turvasammoniaakvætiste kolmekuulisel säilitamisel kogunevad nitraadid suuremates hulkades siis, kui segusse pole lisandatud kaaliumkloriidi. Väetiste esimesel säilituskuul esineb segu redokspotentsiaali langust.

Turvasammoniaakvætiste muutumise suund ja intensiivsus sõltuvad segusse viidud mineraalsete lisandite hulgast ja liigist, sest nad avaldavad erinevat toimet mikrobioloogilistele protsessidele. Nende väetiste pikaajalisel säilitamisel on hinnatav kaaliumkloriidi toime, mis nõrgendab väetiste keemiliste omaduste mõningaid ebasoovitavaid muutusi. Vastupidi sellele tugevdavad lubimaterjalid selliseid protsesse, nagu üld- ja ammooniumlämmastiku kaod, vähendavad vees lahustuvate humiinhapete ja fosforiühendite sisaldust ning turba neelamisvõimet ammoniaakvee suhtes.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
 Eksperimentaalbioloogia Instituut*

Saabus toimetusse
 12. IV 1962

CHANGES OF THE CHARACTERISTICS OF PEAT-AMMONIA FERTILIZERS IN THE COURSE OF SEASONING

II. Changes of Chemical and Physico-Chemical Properties of Peat-Ammonia Fertilizers

V. Tohver

Summary

Intense microbiological processes cause essential changes in the chemical composition of characteristics of low-peat PAF already in the course of three months of seasoning. As a consequence of microbiological processes, the content of water-soluble organic substances (the content of humates of ammonia) decreases, as well as the total supply of humic acids and the amount of ammonia nitrogen given by application of ammonia liquor. During seasoning the material of PAF acidulates, and a certain part of water-soluble phosphorous compounds is biologically bound. Losses of total nitrogen take place in noticeable quantities. During three months of seasoning the nitrates accumulate in perceptible amounts if potassium chloride is not applied. The oxidation-reduction potential of the material of PAF decreases during the first month of seasoning.

The direction and intensity of the changes of the properties of PAF depend on the quantity and kind of mineral fertilizers mixed up with peat owing to the differences in their influence upon the microbiological processes. If PAF is seasoned for a prolonged period, the influence of potassium chloride is particularly valuable as it helps to avoid unfavourable changes of the properties of PAF. On the other hand, lime materials increase the losses of total and ammonia nitrogen, decrease the content of water-soluble humic acids and phosphorous compounds, and reduce the absorbing capacity of peat with regard to ammonia liquor.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Experimental Biology*

Received
April 12th, 1962