

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ И ПРИЕМОВ ОБРАБОТКИ СУГЛИНИСТОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ НА СТРУКТУРУ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ЭМИССИЮ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ

В.А. ЧЕРНИКОВ, В.А. КОНЧИЦ, А.И. ПУПОНИН

(РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева)

*В работе рассмотрено влияние трех видов обработки (поверхностная вспашка на 8–10 см, вспашка на 20–22 см и вспашка на 28–30 см) на структуру гуминовых кислот и эмиссию парниковых газов суглинистой дерново-подзолистой почвы. На основе данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и пиролитической масс-спектрометрии установлено, что все виды обработок воздействуют на состав и свойства гуминовых кислот. Сравнивая гуминовые кислоты слоев 0–10 и 10–20 см варианта обработки на 8–10 см с гуминовыми кислотами этих же слоев варианта вспашки на 20–22 см, следует отметить, что после минимальной обработки гуминовые кислоты содержат больше компонентов лабильной части, при отвальной обработке происходит разрушение этой части с относительным накоплением центральной, ядерной части. Рассматривая средние данные элементного состава гуминовых кислот в слое 0–30 см, следует отметить, что по величине атомного отношения Н:С гуминовые кислоты варианта обработки на 8–10 см содержат наибольшее количество алифатических компонентов, гуминовые кислоты варианта вспашки на 20–22 см незначительно отличаются по этому показателю, а гуминовые кислоты варианта вспашки на 28–30 см характеризуются более конденсированной структурой.*

*Под влиянием более глубокой обработки увеличивается их общая лабильность, количество в их составе алифатических и кислородсодержащих группировок. В составе пиролизатов всех гуминовых кислот независимо от вида обработки количество газообразных продуктов почти в 2 раза превышает количество жидких и твердых. Поверхностная обработка в большей степени осуществляет защитные функции, заключающиеся в предохранении гуминовых кислот от деградации, препятствует эмиссии парниковых газов.*

*Ключевые слова: дерново-подзолистая почва, различные обработки, структура гуминовых кислот, элементный состав, ИК-спектроскопия, пиролитическая масс-спектрометрия, защитные функции, эмиссия парниковых газов.*

Данных по влиянию различных способов обработки на состав и свойства гумусовых соединений мало, поэтому они приобретают особую ценность при исследовании гумусовых соединений почв длительных стационарных опытов. Изучение природы гумусовых веществ дает возможность лучше понять механизм превращения органического вещества в почве, оценить отдельные приемы интенсивного земледелия по их воздействию на органическое вещество не только количественно, но и качественно. Исследование структурных особенностей гумусовых соединений позволит ближе подойти к регулированию его состава и свойств.

В работе приведены данные исследования гуминовых кислот дерново-подзолистых почв длительного опыта Тимирязевской академии, заложенного в 1966 г. в учхозе «Михайловское» [2]

### **Объекты и методы исследования**

Образцы почв для исследования были отобраны в 1978 г. после уборки из 18 точек каждой делянки по слоям 0–10, 10–20 и 20–30 см. Для пептизации гумусовых кислот применяли 0,1 н. раствор NaOH. Представительный образец почвы массой 2–3 кг засыпали в 20-литровые бутылки и заливали пептизатором. Препараты получали в результате предельного извлечения их из почв. Эта операция требует длительного времени, но она оправдывается получаемой объективной информацией обо всей совокупности гумусовых кислот почв. Раствор гумусовых кислот центрифугировался для очистки от минеральных примесей. Разделение на гуминовые кислоты и фульвокислоты проводили по обычной методике. Гуминовые кислоты очищали методом диализа и электродиализа.

Содержание в препаратах С, Н, N определяли на автоматическом анализаторе фирмы Паккард, а содержание кислорода — по разности. Для определения изменений в содержании элементов пользовались массовыми процентами, для характеристики структурных изменений — атомными процентами, поскольку это дает возможность более правильно оценить долю участия элементов в веществах. Степень окисленности рассчитывали по Орлову [3].

Съемку ИК-спектров проводили на приборе УР-20 методом таблетирования с КВг в диапазонах волновых чисел от 4000 до 2600 и от 1900 до 700 см<sup>-1</sup>. Для уменьшения сорбции паров воды таблетки приготавливали под инфракрасной лампой. 1,5 мг исследуемых кислот смешивали с 250 мг оптически чистого КВг. Образец прессовали в вакууме (0,1 мм рт. ст.) под давлением 10 т/см<sup>2</sup>. Полученную таблетку монтировали в специальный держатель прибора. Для интерпретации ИК-спектров использовали таблицу характеристических частот собственно гумусовых веществ [4].

Съемку масс-спектров проводили на модернизированном масс-спектрометре МХ-1303. Анализируемый образец в количестве 0,5 мг в тонкостенном стеклянном капилляре помещали в металлическую пиролитическую ячейку, непосредственно присоединенную к ионному источнику масс-спектрометра и снабженную обогревающим устройством. Пиролиз проводился в вакууме в условиях линейно-программированного нагрева со скоростью 10° в 1 мин. в диапазоне температур от 25 до 800°С. В течение пиролиза каждые 1,5–2 мин. снимался полный масс-спектр в диапазоне от 12 до 400 массовых чисел. В результате каждого эксперимента получалось 20–25 спектров.

Условия обработки масс-спектров и преимущества этого метода для оценки трансформационных изменений гумусовых веществ под влиянием различных факторов окультуривания приведены в работах [5–7].

### **Обсуждение результатов**

#### *Элементный состав и степень окисленности гуминовых кислот*

Наибольшим содержанием углерода обладают гуминовые кислоты слоя 0–10 см при вспашке на 20–22 см, наименьшим — гуминовые кислоты этого же слоя при вспашке на 28–30 см (табл. 1).

## Элементный состав и степень окисленности гуминовых кислот\*

Глубина обработки, см	С	Н	N	О	Н:С	О:С	Степень окисленности ω
<i>Поверхностная обработка на 8–10 см</i>							
0–10	43,3 31,3	4,68 40,2	4,75 2,96	47,2 25,6	1,29	0,82	+0,35
10–20	37,6 28,7	4,10 37,4	4,83 3,21	53,5 30,7	1,30	1,07	+0,83
20–30	45,2 32,3	4,75 40,5	4,38 2,66	45,7 24,8	1,25	0,76	+0,28
<i>Средние данные для слоя 0–30 см</i>							
0–30	42,0 30,8	4,51 39,4	4,65 2,91	48,8 26,9	1,28	0,87	+0,47
<i>Вспашка на 20–22 см</i>							
0–10	50,9 34,5	5,30 42,8	4,69 2,77	39,1 19,9	1,24	0,58	–0,08
10–20	47,2 33,3	4,87 40,9	4,84 2,97	43,1 22,8	1,23	0,68	+0,14
20–30	40,2 30,0	4,34 38,6	4,45 2,87	51,0 28,6	1,99	0,95	+0,62
<i>Средние данные для слоя 0–30 см</i>							
0–30	46,1 32,7	4,84 40,8	4,66 2,61	44,4 23,7	1,25	0,72	+0,20
<i>Вспашка 28–30 см</i>							
0–10	19,8 17,3	3,04 31,7	2,78 2,10	74,4 48,9	1,83	2,82	+3,81
10–20	49,5 36,0	4,43 38,4	4,57 2,88	41,5 22,7	1,07	0,63	+0,19
20–30	48,2 35,2	4,42 38,5	5,11 3,24	42,3 23,1	1,09	0,66	+0,22
<i>Средние данные для слоя 0–30 см</i>							
0–30	39,2 30,2	3,96 36,4	4,15 2,78	52,7 30,6	1,20	1,01	+0,82

\* Верхняя цифра — массовые проценты, нижняя цифра — атомные проценты.

Заниженное содержание углерода в этом случае можно объяснить значительным припахиванием нижнего безгумусного горизонта. Для обработки на 8–10 см характерно заметное уменьшение содержания углерода при переходе от слоя 0–10 см к слою 10–20 см и некоторое увеличение в слое 20–30 см, причем при этой обработке максимальное количество углерода содержат гуминовые кислоты слоя 20–30 см. Для вспашки на 20–22 см отмечается равномерное уменьшение содержания углерода при переходе от слоя 0–10 см к слою 20–30 см. Для вспашки на 28–30 см различия в содержании углерода в слоях 10–20 и 20–30 см несущественны.

Наибольшим содержанием азота отличаются гуминовые кислоты слоя 20–30 см при вспашке на 28–30 см, а наименьшим — гуминовые кислоты слоя 0–10 см этого же варианта. Различия в содержании азота между гуминовыми кислотами вариантов обработки на 8–10 см и вспашкой на 20–22 см по всем слоям несущественны. В слое 0–10 см при обработке на 8–10 см в гуминовых кислотах содержится большее количество азота по сравнению с этим же слоем в варианте вспашки на 20–22 см. Характерным для этих вариантов является то, что наибольшим содержанием азота обладают гуминовые кислоты слоя 10–20 см. В варианте вспашки на 28–30 см содержание азота в гуминовых кислотах значительно увеличивается при переходе от слоя 0–10 см к слою 20–30 см с максимальным содержанием в этом слое азота. Повидимому, при таком варианте вспашки перемещение верхнего, обогащенного азотом слоя, в нижний создает более благоприятные условия для его сохранения и накопления в гуминовых кислотах.

Судя по величине атомного отношения Н:С, наиболее сложной структурой с преобладанием компонентов центральной, ядерной части обладают гуминовые кислоты слоя 10–20 см и 20–30 см в варианте вспашки на 28–30 см, а наименее сложной — гуминовые кислоты слоев 0–10 см этого же варианта. Для варианта обработки на 8–10 см характерным является то, что гуминовые кислоты слоев 0–10 и 10–20 см содержат большее количество алифатических фрагментов, составляющие периферическую часть, по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 20–30 см. Для гуминовых кислот варианта вспашки на 20–22 см отмечается обратная картина: гуминовые кислоты слоев 0–10 и 10–20 являются более сложно устроенными по сравнению с таковыми слоя 20–30 см.

Сравнивая гуминовые кислоты слоев 0–10 и 10–20 см варианта обработки на 8–10 см с гуминовыми кислотами этих же слоев варианта вспашки на 20–22 см, следует отметить, что после минимальной обработки гуминовые кислоты содержат больше компонентов лабильной части, при отвальной обработке происходит разрушение этой части с относительным накоплением центральной, ядерной части. Компоненты лабильной части концентрируются в гуминовых кислотах слоя 20–30 см, в результате чего повышается отношение Н:С в гуминовых кислотах этого слоя по сравнению с верхними слоями.

По степени окисленности наиболее окисленными являются гуминовые кислоты слоя 0–10 см в варианте вспашки на 28–30 см. Это объясняется резко пониженным содержанием углерода и преобладающим количеством кислорода в этих гуминовых кислотах. Гуминовые кислоты слоя 0–10 см варианта вспашки на 20–22 см характеризуются незначительной степенью восстановленности. Степень окисленности гуминовых кислот в этом варианте увеличивается в зависимости от глубины с максимальным значением в слое 20–30 см. В вариантах обработки на 8–10 см наибольшей степенью окисленности характеризуются гуминовые кислоты

слоя 10–20 см, в то время как гуминовые кислоты слоев 0–10 и 20–30 см характеризуются примерно одинаковой степенью окисленности.

Рассматривая средние данные элементного состава гуминовых кислот в слое 0–30 см, следует отметить, что наибольшим содержанием углерода характеризуются гуминовые кислоты варианта вспашки на 20–22 см, а наименьшим — варианта вспашки на 28–30 см. Азота меньше всего содержится в гуминовых кислотах варианта вспашки на 28–30 см, между гуминовыми кислотами других вариантов различий не наблюдается.

По величине атомного отношения Н:С гуминовые кислоты варианта обработки на 8–10 см содержат наибольшее количество алифатических компонентов, гуминовые кислоты варианта вспашки на 20–22 см незначительно отличаются по этому показателю, а гуминовые кислоты варианта вспашки на 28–30 см характеризуются более конденсированной структурой.

По степени окисленности наиболее окисленными являются гуминовые кислоты варианта вспашки на 28–30 см, наименее — гуминовые кислоты варианта вспашки на 20–22 см. Гуминовые кислоты варианта обработки на 8–10 см занимают по этому показателю промежуточное положение.

### *ИК-спектроскопия гуминовых кислот*

#### *Поверхностная обработка на 8–10 см*

Слой 0–10 см. В области 4000–2600 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> групп при 2965, 2930 и 2860 см<sup>-1</sup>. Первая полоса имеет небольшую интенсивность, однако ее присутствие в спектре указывает на наличие в гуминовых кислотах свободных CH<sub>3</sub> групп и, таким образом, свидетельствует о разветвленности алифатических цепей [1]. В области 1900–700 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения при 1640, 1405, 1240–1260, 1040 и 920 см<sup>-1</sup>. Наиболее интенсивными являются полосы поглощения карбоксилат-иона (1640 и 1405 см<sup>-1</sup>) и кислородсодержащих группировок типа С-О — при 1040 см<sup>-1</sup> (спирты, углеводы, ангидриды кислот). Меньшей интенсивностью характеризуется полоса поглощения 1240–1260 см<sup>-1</sup> (кислородсодержащие группировки эфирного типа) и совсем незначительная полоса поглощения при 920 см<sup>-1</sup> (валентное колебание С=О димеров и внеплоскостное деформационное колебание О-Н карбоновых кислот).

Слой 10–20 см. В области 4000–2600 см<sup>-1</sup> осталось только две полосы поглощения валентных колебаний CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> групп при 2930 и 2860 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения CH<sub>3</sub> группы при 2960 см<sup>-1</sup> в спектре отсутствует, что свидетельствует о меньшей разветвленности алифатической части гуминовых кислот в слое 10–20 см по сравнению со слоем 0–10 см. В области 1900–700 см<sup>-1</sup> преобладающей в спектре гуминовых кислот стала полоса поглощения при 1040 см<sup>-1</sup> (спирты, углеводы, ангидриды кислот). Интенсивность полос поглощения карбоксилат-иона осталась на прежнем уровне, а интенсивность полосы поглощения кислородсодержащих группировок при 1240–1260 и полосы поглощения при 920 см<sup>-1</sup> заметно уменьшились.

Слой 20–30 см. В области 4000–2600 см<sup>-1</sup> в спектре гуминовых кислот присутствуют полосы поглощения валентных колебаний CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> групп при 2930 и 2860 см<sup>-1</sup>. Так же, как и в предыдущем случае, полоса поглощения CH<sub>3</sub> групп отсутствует. В области 1900–700 см<sup>-1</sup> доминирующими являются полосы поглощения карбоксилат-иона. Интенсивность полос поглощения кислородсодержащих группировок при 1230–1260 и 1040 см<sup>-1</sup> заметно уменьшилась, а полоса поглощения при

920  $\text{см}^{-1}$  практически исчезла. Кроме того, в спектре появилась полоса поглощения карбонильной группировки при 1710  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в этих гуминовых кислотах свободных карбоксильных групп.

Таким образом, поверхностная обработка на 8–10 см увеличивает разветвленность алифатических цепей гуминовых кислот (ГК) (наличие полосы поглощения  $\text{CH}_3$ -групп), способствует переводу свободных карбоксильных групп в солевую форму (отсутствие полосы поглощения карбонильной группировки) и увеличенному содержанию в структуре гуминовых кислот кислородсодержащих компонентов (увеличенная интенсивность полос поглощения при 1240–1260 и 1040  $\text{см}^{-1}$ ), что соответствует данным элементного состава.

#### *Вспашка на 20–22 см*

Слой 0–10 см. В спектре гуминовых кислот, выделенных из слоя 0–10 см, в области 4000–2600  $\text{см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп. Так же, как и в случае аналогичных гуминовых кислот при обработке почвы на 8–10 см, в спектре данного образца наблюдается полоса поглощения при 2960  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая о присутствии в ее структуре свободных  $\text{CH}_3$ -групп, т.е. о разветвлении алифатических цепей гуминовых кислот [1]. В области 1900–700  $\text{см}^{-1}$  имеется такой же набор полос поглощения, как и в случае гуминовых кислот, выделенных из варианта с поверхностной обработкой на 8–10 см. Однако преобладающей по интенсивности в этой области спектра является полоса поглощения карбоксилат-иона при 1650  $\text{см}^{-1}$ . Остальные полосы поглощения кислородсодержащих группировок обладают меньшей интенсивностью.

Слой 10–20 см. Спектр гуминовых кислот, выделенных из данного слоя, сходен со спектром гуминовых кислот, выделенных их слоя 0–10 см, по набору полос и их интенсивности. Исключением является отсутствие полосы поглощения при 2969  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о меньшей разветвленности алифатической цепей в структуре данных гуминовых кислот.

Таким образом, вспашка на 20–22 см действует на разветвленность алифатических цепей в гуминовых кислотах так же, как и обработка на 8–10 см, однако не влияет на содержание кислородсодержащих компонентов.

#### *Вспашка на 28–30 см*

Спектр гуминовых кислот из слоя 10–20 см практически идентичен спектру ГК из слоя 20–30 см по набору полос поглощения и их интенсивности. В обоих случаях отсутствует полоса поглощения свободной метильной группы, что свидетельствует о слабой разветвленности алифатических цепей в структуре гуминовых кислот. В области 1900–700  $\text{см}^{-1}$  наиболее интенсивными являются полосы поглощения карбоксилат-иона. У остальных полос поглощения кислородсодержащих компонентов небольшая интенсивность, однако в случае гуминовых кислот, выделенных из слоя 20–30 см, интенсивность полосы поглощения при 1040  $\text{см}^{-1}$  существенно выше, чем у гуминовых кислот, выделенных из слоя 10–20 см. В случае обеих гуминовых кислот присутствует полоса поглощения карбонильной группировки при 1710  $\text{см}^{-1}$  (в виде плеча), что доказывает присутствие в их структуре небольшого количества карбоксильных групп наряду с карбоксилат-ионом.

Следовательно, все виды обработок, во-первых, способствуют разветвленности алифатических цепей в гуминовых кислотах верхних горизонтов (наличие полосы поглощения метильной группы при 2960  $\text{см}^{-1}$ ), но наиболее разветвленными явля-

ются гуминовые кислоты варианта обработки на 8–10 см. Во-вторых, все виды обработок способствуют переводу свободных карбоксильных групп в солевую форму (отсутствие полосы поглощения карбонильной группировки при 1710 см<sup>-1</sup>). В-третьих, все виды обработок увеличивают количество кислородсодержащих группировок в составе гуминовых кислот верхних горизонтов.

### *Исследование структурно-группового состава гуминовых кислот по данным метода пиролитической масс-спектрометрии*

Метод пиролитической масс-спектрометрии был применен только для исследования ГК варианта поверхностной обработки слоев 0–10 и 10–20 см и аналогичных слоев варианта вспашки на 20–22 см.

#### *Суммарное выделение продуктов*

Обработка на 8–10 см. Исследуемые гуминовые кислоты значительно различаются по динамике суммарного выхода пиролизатов и отдельных продуктов. В работе [1] приведены изменения скорости выделения пиролизатов в зависимости от температуры. Наличие большого числа перегибов и четко выраженных пиков на дифференциальных кривых свидетельствует о многостадийности процесса термодеструкции гуминовых кислот в исследуемом диапазоне температур. Пиролиз гуминовых кислот начинается при температуре 50°C и заканчивается при температуре около 850°C.

После поверхностной обработки (8–10 см) основная масса пиролизатов гуминовых кислот из слоя 0–10 см выделяется при температуре 100–600°C. В этом интервале отмечается плечо при 250°C, затем два четко выраженных эффекта при 340 и 400°C, и далее — опять два плеча при 470 и 500°C. После 600°C на кривой суммарного выделения продуктов присутствует четкий, но малоинтенсивный эффект при 650°C, и еще меньший, расширенный при 740°C. Основная масса пиролизатов гуминовых кислот из слоя 10–20 см выделяется при температуре от 100 до 650°C.

Следует отметить, что интенсивность выделения пиролизатов в данном случае существенно меньше, чем в предыдущем. В указанной области температур на кривой фиксируется плечо при 140°C, отсутствующее у гуминовых кислот из слоя 0–10 см. Резко выраженные эффекты отсутствуют, но присутствуют эффект от 300 до 350°C и два малоинтенсивных эффекта — 730 и 800°C. Таким образом, в гуминовых кислотах слоя 10–20 см присутствует один низкотемпературный компонент, выделяющийся в области 140°C, и высокотемпературный в области 800°C.

Обработка на 20–22 см. Суммарное выделение основной массы пиролизатов из гуминовых кислот слоя 0–10 см происходит в интервале температур 100–750°C. В этой области основной эффект наблюдается при 460°C. В низкотемпературной области имеется один менее интенсивный эффект при 340°C и плечо при 280°C [1]. В высокотемпературной области на кривой суммарного выделения имеется плечо при 560°C и отдельный, но малоинтенсивный эффект при 710°C. Кроме того, наблюдаются четко выраженные, но малоинтенсивные эффекты при 800 и 850°C.

Таким образом, по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 0–10 см при поверхностной обработке в данном случае процесс суммарного выделения пиролизатов

происходит и при более высоких температурах (800 и 850°C), а основной максимум выделения сдвинут на 60°C к более высоким температурам, от 400 до 460°C.

Суммарное выделение основной массы пиролизатов из гуминовых кислот слоя 10–20 см происходит от 100 до 650°C, т.е. в более узком (на 100°) интервале, чем в случае гуминовых кислот слоя 0–10 см. На кривой суммарного выделения имеются два интенсивных четких эффекта при 250 и 400°C, т.е. при существенно более низких температурах, чем в первом случае. После 400°C на кривой суммарного выделения фиксируются два плеча при 460 и 560°C. В высокотемпературной области присутствует малоинтенсивный, но четкий эффект при 750°C. В результате более глубокой обработки термостабильность фрагментов гуминовых кислот в слое 10–20 см существенно уменьшалась по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 0–10 см. В случае поверхностной обработки такое явление не наблюдается.

### *Выделение газообразных продуктов*

Поверхностная обработка. Выделение газообразных продуктов из гуминовых кислот слоя 0–10 см происходит в основном до 450°C. В этой области на кривой выделения фиксируется один интенсивный эффект при 250°C и два слабых эффекта в виде плеча при 320 и 390°C [1]. В высокотемпературной области присутствует отдельный средней интенсивности эффект при 530°C и два слабозагрешенных эффекта при 660 и 740°C. Из гуминовых кислот слоя 10–20 см основная масса газообразных продуктов выделяется в той же области температур в результате одного интенсивного эффекта с максимумом при 270°C. В высокотемпературной области имеются еще три эффекта: один сглаженный при 590°C и два — средней интенсивности при 730 и 800°C. Следует отметить, что высокотемпературные отрезки кривых выделения газообразных продуктов такие же, как для кривых суммарного выделения пиролизатов.

Обработка на 20–22 см. Как и в случае поверхностной обработки, основная масса газообразных продуктов из гуминовых кислот обоих слоев выделяется от 50 до 450°C. Однако из гуминовых кислот слоя 0–10 см газообразные продукты выделяются в результате двух равных по интенсивности эффектов при 280 и 340°C. В высокотемпературной области имеется еще один четкий и достаточно интенсивный эффект при 570°C, после которого кривая выделения газообразных продуктов становится идентичной суммарного выделения продуктов.

Из гуминовых кислот слоя 10–20 см выделение газообразных продуктов происходит в основном в результате одного процесса, характеризующегося интенсивным эффектом при 250°C, таким же, как и на кривой суммарного выделения пиролизатов. Кроме того, еще два незначительных по интенсивности плеча — при 310 и 420°C. Начиная с 500°C кривая выделения газообразных продуктов становится идентичной кривой суммарного выделения пиролизатов, т.е. на ней отмечаются отдельные, незначительной интенсивности эффекты при 550 и 770°C.

Таким образом, обработка на 20–22 см приводит к тому, что температура выделения основной массы газообразных продуктов гуминовых кислот слоя 10–20 см на 30–90° меньше, чем из гуминовых кислот слоя 0–10 см. В высокотемпературной же области, начиная с 600°C в случае поверхностной обработки и с 500°C в случае обработки на 20–22 см, кривые выделения газообразных продуктов повторяют ход кривых суммарного выделения пиролизатов.



## *Дегидратация*

Поверхностная обработка. Из газообразных продуктов наибольший интерес представляют выделение  $\text{H}_2\text{O}$  и двуокиси углерода как основных парниковых газов. Дегидратация гуминовых кислот из слоя 0–10 см происходит в два этапа. Основная масса воды выделяется до  $430^\circ\text{C}$  с максимумом при  $250^\circ\text{C}$  и небольшим плечом при  $390^\circ\text{C}$  [1]. Незначительная часть воды выделяется в высокотемпературной области с максимумом при  $500^\circ\text{C}$ , и еще меньшее количество — при  $650$  и  $730^\circ\text{C}$ . Гуминовые кислоты из слоя 10–20 см также характеризуются выделением основной массы воды в этой же области с максимумом при  $250^\circ\text{C}$ , однако на кривой выделения воды появляется низкотемпературный эффект при  $130^\circ\text{C}$  (в виде плеча) и исчезает плечо при  $390^\circ\text{C}$ . В высокотемпературной области имеется только один эффект дегидратации при  $520^\circ\text{C}$ .

Таким образом, поверхностная обработка на 8–10 см удаляет из гуминовых кислот слоя 0–10 см структурные фрагменты, ответственные за низкотемпературную дегидратацию (при  $130^\circ\text{C}$ ), и образует ответственные за дегидратацию при  $390^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о некотором увеличении разветвленности гуминовых кислот, об отрыве мостиковых, слабо связанных структур, обладающих незначительной термостойкостью в результате поверхностной обработки.

Обработка на 20–22 см. Дегидратация гуминовых кислот из слоя 0–10 см имеет в основном такой же характер, как и в вышерассмотренном случае. Основная масса воды выделяется до  $450^\circ\text{C}$  с максимумом при  $270^\circ\text{C}$ . В низкотемпературной области на кривой дегидратации имеются два плеча при  $110$  и  $150^\circ\text{C}$ , а также плечо при  $330^\circ\text{C}$ . В высокотемпературной области дегидратация проходит в результате одного процесса с максимумом при  $540^\circ\text{C}$ . Дегидратация гуминовых кислот из слоя 10–20 см также протекает в два этапа. Основная масса воды выделяется до  $450^\circ\text{C}$  в результате одного процесса, который отмечается на кривой дегидратации достаточно узким и интенсивным эффектом с максимумом при  $250^\circ\text{C}$ . В низкотемпературной области сохраняется лишь одно плечо при  $110^\circ\text{C}$ , а эффект в виде плеча при  $330^\circ\text{C}$  исчезает. В высокотемпературной области сохраняется эффект при  $520^\circ\text{C}$ .

Таким образом, влияние обработки на 20–22 см на дегидратацию гуминовых кислот такое же, как и при поверхностной обработке. Однако более глубокая обработка способствует уменьшению температуры дегидратации основной массы воды на  $20^\circ\text{C}$ , т.е. уменьшает термостабильность фрагментов гуминовых кислот, из которых при пиролизе выделяется вода.

## *Декарбоксилирование*

Поверхностная обработка. Декарбоксилирование гуминовых кислот обоих вариантов заканчивается в основном при достижении  $450^\circ\text{C}$ . В результате поверхностной обработки выделение  $\text{CO}_2$  из гуминовых кислот слоя 0–10 см характеризуется двумя эффектами при температурах  $220$  и  $320^\circ\text{C}$  [1]. В высокотемпературной области отмечаются малоинтенсивные эффекты при  $550$  и  $650^\circ\text{C}$ . Из гуминовых кислот слоя 10–20 см  $\text{CO}_2$  выделяется в основном при  $310^\circ\text{C}$ , эффект при  $220^\circ\text{C}$  выражен в виде слабоинтенсивного плеча. В высокотемпературной области остается только один малоинтенсивный эффект при  $600^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате поверхностной обработки в гуминовых кислотах слоя 0–10 см появляются структурные фрагменты, которые претерпевают декарбонизацию при более низких температурах.

Обработка на 20–22 см. Основная масса  $\text{CO}_2$  из гуминовых кислот слоя 0–10 см выделяется в результате одного процесса с максимумом при  $310^\circ\text{C}$ . В высокотемпературной области имеется еще один малоинтенсивный эффект при  $540^\circ\text{C}$ . Гуминовые кислоты слоя 10–20 см претерпевают декарбонизацию от  $250$  до  $320^\circ\text{C}$  без четко выраженного максимума. Кроме того, в результате обработки появляется плечо при  $390^\circ\text{C}$ . В высокотемпературной области декарбонизация происходит от  $490$  до  $590^\circ\text{C}$ , также без четко выраженного максимума.

#### *Выделение жидких и твердых продуктов*

Поверхностная обработка. Выделение жидких и твердых продуктов из гуминовых кислот слоя 0–10 см начинается при  $150^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $600^\circ\text{C}$ , достигая максимума при  $420^\circ\text{C}$  [1]. Кроме того, на кривой выделения находится еще один малоинтенсивный эффект при  $650^\circ\text{C}$ . Из гуминовых кислот слоя 10–20 см жидкие и твердые продукты выделяются от  $50$  до  $600^\circ\text{C}$ , достигая максимума при  $44$ – $490^\circ\text{C}$ . Кроме того, в гуминовых кислотах слоя 10–20 см появляются структурные фрагменты, ответственные за выход жидких и твердых продуктов при  $120^\circ\text{C}$  (малоинтенсивный эффект) и исчезают таковые, дающие эффект при  $650^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате поверхностной обработки, во-первых, максимальная температура выхода жидких и твердых продуктов уменьшается от  $440$ – $490$  (слой 10–20 см) до  $420^\circ\text{C}$  (слой 0–10 см); во-вторых, из гуминовых кислот слоя 0–10 см удаляются низкотемпературные фрагменты ( $120^\circ\text{C}$ ), и наоборот, появляются высокотемпературные ( $650^\circ\text{C}$ ).

Обработка на 20–22 см. Основная масса жидких и твердых продуктов из гуминовых кислот слоя 0–10 см выделяется от  $100$  до  $600^\circ\text{C}$ , достигая максимума при  $470^\circ\text{C}$ . В гуминовых кислотах слоя 10–20 см этот процесс достигает максимума при более низкой температуре ( $410^\circ\text{C}$ ), однако при этом остается плечо при  $460^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате обработки на 20–22 см, наоборот, температура максимального выхода жидких и твердых продуктов в гуминовых кислотах слоя 0–10 см на  $60^\circ\text{C}$  выше, чем в гуминовых кислотах слоя 10–20 см.

#### *Выделение неароматических соединений*

Поверхностная обработка. Основное количество неароматических соединений из гуминовых кислот слоя 0–10 см наблюдается в диапазоне от  $150$  до  $600^\circ\text{C}$  с максимумом при  $400^\circ\text{C}$  [1]. В высокотемпературной области на кривой выделения имеется еще один пик — при  $680^\circ\text{C}$  — незначительной интенсивности. Из гуминовых кислот слоя 10–20 см неароматические соединения выделяются в диапазоне температур от  $50$  до  $600^\circ\text{C}$ . Основным максимумом отмечается при  $430^\circ\text{C}$ , а имеется плечо при  $500^\circ\text{C}$ , которое отсутствовало на кривой выделения неароматических соединений из гуминовых кислот слоя 8–10 см. Кроме того, в гуминовых кислотах слоя 10–20 см есть структурные фрагменты, которые выделяются при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате поверхностной обработки удаляются из гуминовых кислот слоя 0–10 см малотермоустойчивые компоненты, выделяющиеся при

температуре 120°C, а также более высокотемпературные фрагменты, выделяющиеся при 500°C, которые входят в состав гуминовых кислот слоя 10–20 см. Однако в гуминовых кислотах слоя 0–10 см появляются высокотемпературные фрагменты, выделяющиеся при 680°C.

Обработка на 20–22 см. Основная масса неароматических фрагментов из гуминовых кислот слоя 0–10 см выделяется от 100 до 600°C, достигая максимума при 460°C. Кроме того, на кривой выделения отмечается еще один малоинтенсивный эффект при 650°C. Из гуминовых кислот слоя 10–20 см неароматические компоненты выделяются при тех же температурах, но максимум достигается при более низкой температуре (430°C). Однако в гуминовых кислотах слоя 10–20 см присутствуют низкотемпературные фрагменты, выделяющиеся при 250°C, и высокотемпературные, выделяющиеся при 560°C.

Следовательно, в результате обработки на 20–22 см максимальная температура выделения неароматических структур из гуминовых кислот слоя 0–10 см повышается на 30°C, и в их составе исчезают низкотемпературные фрагменты (250°C) и высокотемпературные (при 560°C), но появляются, как и в случае поверхностной обработки, более термостойкие компоненты, выделяющиеся при 650°C.

### *Выделение ароматических соединений*

Поверхностная обработка. Выделение ароматических соединений из гуминовых кислот слоя 0–10 см происходит от 200 до 800°C. Основная масса ароматических соединений выделяется от 200 до 600°C с максимумом при 430°C. В высокотемпературной области на кривой выделения имеются еще два малоинтенсивных пика с максимумом при 660 и 780°C. Из гуминовых кислот слоя 10–20 см ароматические соединения выделяются от 50 до 700°C, причем максимум выделения приходится на 500°C, т.е. температура максимального выделения на 70° больше, чем в случае гуминовых кислот слоя 0–10 см. Кроме того, на кривой выделения ароматических соединений из слоя 10–20 см отсутствуют высокотемпературные эффекты, наблюдающиеся в случае гуминовых кислот слоя 0–10 см.

Следовательно, в результате поверхностной обработки уменьшилась термостабильность фрагментов гуминовых кислот, ответственных за выделение основной массы ароматических соединений, а также появилось незначительное количество более термоустойчивых фрагментов (эффекты при 660 и 780°C).

Обработка на 20–22 см. Из гуминовых кислот слоя 0–10 см ароматические соединения выделяются при температуре от 200 до 800°C. Максимальная скорость выделения достигается при 460°C, однако на кривой выделения присутствуют еще два высокотемпературных эффекта незначительной эффективности при 620 и 700°C. В гуминовых кислотах слоя 10–20 см произошли существенные изменения. Ароматические соединения из данных гуминовых кислот выделяются при тех же температурах, однако на кривой выделения отмечаются два четких, равной интенсивности эффекта при 400 и 460°C. Кроме того, отсутствуют высокотемпературные эффекты от 600 до 800°C.

Таким образом, обработка на 20–22 см способствовала появлению в гуминовых кислотах слоя 10–20 см менее термостойких фрагментов, ответственных за выделение ароматических соединений при 400°C, наряду с теми, которые выделяются при 460°C. Это существенно отличает обработку на 20–22 см от поверхностной. Од-

нако данная обработка, так же, как и поверхностная, способствовала и удалению из гуминовых кислот слоя 10–20 см термоустойчивых фрагментов, ответственных за выделение ароматических соединений при температуре от 600 до 800°, присутствующих в гуминовых кислотах слоя 0–10 см.

В составе пиролизатов всех ГК независимо от вида обработки количество газообразных продуктов почти в 2 раза превышает количество жидких и твердых (отношение количества газообразных продуктов к жидким и твердым колеблется в пределах 1,65–2,31). Газообразные продукты в основном состоят из примерно равных количеств  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , содержание метана во всех случаях незначительное (не превышает 2%) (табл. 2). В составе жидких и твердых продуктов преобладают неароматические соединения, количество которых почти в 2 раза больше, чем ароматических (отношение количества неароматических соединений к ароматическим колеблется — 1,56–2,07).

Поверхностная обработка способствует уменьшению в составе газообразных продуктов пиролиза ГК слоя 10–20 см  $\text{CO}_2$  (на 4,05),  $\text{H}_2\text{O}$  (на 0,3%) и  $\text{CH}_4$  (на 0,11%) и некоторому увеличению  $\text{CO}$  (на 0,3%) по сравнению с содержанием указанных соединений в продуктах пиролиза ГК слоя 0–10 см, в результате чего суммарное количество газообразных продуктов уменьшается на 3,1%.

В случае жидких и твердых продуктов поверхностная обработка способствует увеличению их выхода при пиролизе ГК слоя 10–20 см (на 3,1%), причем в основном — за счет ароматических соединений (на 2,4%) табл. 2.

Т а б л и ц а 2

**Структурно-групповой состав гуминовых кислот, %**

Продукты пиролиза	Поверхностная обработка на 8–10 см		Вспашка на 20–22 см	
	0–10	10–20	0–10	10–20
Сумма газообразных продуктов, в т.ч.	65,4	62,3	69,8	63,5
$\text{CO}_2$	20,5	16,5	22,7	18,6
$\text{CO}$	22,7	23,0	18,2	20,7
$\text{H}_2\text{O}$	18,8	18,5	25,0	20,8
$\text{CH}_4$	1,58	1,47	1,82	1,54
Сумма жидких + твердых, в т.ч. соединений	34,6	37,7	30,2	36,5
неароматических	22,3	23,0	20,2	24,6
ароматических	12,3	14,7	10,0	11,9
Соотношение газообразных и жидких продуктов	1,89	1,65	2,31	1,74
Соотношение неароматических и ароматических соединений	1,81	1,56	2,02	2,07

Вспашка на 20–22 см вызывает такие же изменения в составе продуктов пиролиза ГК слоя 10–20 см по сравнению с ГК слоя 0–10 см, что и поверхностная обработка, но отмеченные изменения выражены в большей мере. Количество газообразных продуктов уменьшается на 6,3%, что в два раза больше, чем после поверхностной обработки. Это уменьшение происходит за счет снижения количества  $\text{CO}_2$  (на 4,1%) и  $\text{H}_2\text{O}$  (на 4,2%), но при одновременном увеличении выхода  $\text{CO}$  (на 2,5%), что существенно отличает воздействие вспашки на 20–22 см от поверхностной обработки. В составе жидких и твердых продуктов пиролиза также происходят однотипные изменения, но опять-таки выраженные в большей мере. Суммарное количество жидких и твердых продуктов возрастает на 6,3%, в то время как после поверхностной обработки — лишь на 3,1%. В результате отношение газообразных продуктов к сумме жидких и твердых уменьшается от 2,31 для ГК слоя 0–10 см до 1,74 в ГК слоя 10–20 см (при поверхностной обработке это отношение уменьшается от 1,89 до 1,65). Увеличение количества жидких и твердых продуктов в ГК слоя 10–20 см происходит в основном за счет неароматических продуктов (на 4,2%), что существенно отличает влияние обработки на 20–22 см от поверхностной, для которой характерно увеличение жидких и твердых продуктов за счет ароматических соединений (на 2,4%). В результате обработка на 20–22 см вызывает даже некоторое увеличение отношения неароматических продуктов к ароматическим (с 2,02 до 2,07).

Более четко различное влияние поверхностной обработки и обработки на 20–22 см проявляется при сравнении усредненных по слою 0–20 см данных о выходе продуктов пиролиза гуминовых кислот (табл. 3). Обработка на 20–22 см способствует увеличению выхода газообразных и соответствующему уменьшению количества жидких и твердых продуктов, что, естественно, увеличивает отношение количества газообразных продуктов к количеству жидких и твердых от 1,77 до 2,00. Это может служить указанием на увеличение общей лабильности гуминовых кислот вследствие более глубокой обработки почвы. Увеличение количества газообразных продуктов пиролиза гуминовых кислот после глубокой обработки происходит за счет увеличения выхода  $\text{CO}_2$  (на 2,2%),  $\text{H}_2\text{O}$  (на 4,2%) и в незначительной мере —  $\text{CH}_4$  (на 0,15%), при одновременном уменьшении количества  $\text{CO}$  (на 3,4%).

Учитывая тот факт, что  $\text{CO}_2$  выделяется при декарбоксилировании алифатических кислот, входящих в состав функционально-замещенных алифатических мостиков,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетокислот, ароматических моно- и дикарбоновых кислот, можно предположить, что обработка на 20–22 см способствует увеличению содержания в составе гуминовых кислот именно таких структурных фрагментов, т.е. в общем увеличении алифатической природы гуминовых кислот, их большей разветвленности (табл. 3).

Это предположение подтверждается также увеличением в составе газообразных продуктов  $\text{H}_2\text{O}$ , которая может происходить за счет гидроксильных групп карбоксиллов, находящихся в орто-положении на ароматических ядрах, либо за счет гидроксильных карбоксильных групп на близкорасположенных ароматических ядрах.

Уменьшение количества жидких и твердых продуктов гуминовых кислот после обработки на 20–22 см происходит за счет уменьшения количества ароматических соединений (на 2,5%), в результате чего отношение количества неароматических соединений к ароматическим увеличивается от 1,68 до 2,04.

Следовательно, в результате обработки на 20–22 см усиливаются алифатическая природа гуминовых кислот и степень их разветвленности. Это может происхо-

## Структурно-групповой состав гуминовых кислот по усредненным данным, %

Продукты пиролиза	Поверхностная обработка на 8–10 см	Вспашка на 20–22 см
Сумма газообразных продуктов, в т.ч.	63,9	66,7
CO <sub>2</sub>	18,5	20,7
CO	22,9	19,5
H <sub>2</sub> O	18,7	22,9
CH <sub>4</sub>	1,53	1,68
Сумма жидких + твердых продуктов, в т.ч. соединений	36,2	33,4
неароматических	22,7	22,4
ароматических	13,5	11,0
Соотношение газообразных и жидких продуктов	1,77	2,00
Соотношение неароматических и ароматических соединений	1,68	2,04

дить при частичном переходе ароматических структур в алифатические компоненты в результате их разрыва и последующего окисления, что и приводит к увеличению содержания алифатических неароматических структур в гуминовых кислотах и выходу газообразных продуктов их пиролиза.

### Выводы

1. По данным элементного состава, при минимальной обработке гуминовые кислоты слоев 0–10 и 10–20 см содержат больше компонентов лабильной части по сравнению с их содержанием в гуминовых кислотах этих же слоев варианта вспашки на 20–22 см. При обработке на 20–22 см разрушаются лабильные части гуминовых кислот с относительным накоплением компонентов центральной (ядерной части), а компоненты лабильной части концентрируются в гуминовых кислотах слоя 20–30 см. При вспашке на 28–30 см перемещение верхнего, обогащенного азотом слоя, в нижний создает более благоприятные условия для его сохранения и накопления в гуминовых кислотах, в составе которых отмечено его наибольшее содержание.

2. По данным ИК-спектроскопии, при минимальной обработке гуминовые кислоты слоев 10–20 и 20–30 см характеризуются менее разветвленной алифатической частью по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 0–10 см. В гуминовых кислотах слоя 20–30 см отмечается наличие свободных карбоксильных групп. Все виды обработок способствуют переводу карбоксильных групп в солевую форму и увеличению

количества кислородсодержащих группировок в составе гуминовых кислот верхних горизонтов.

3. По данным пиролитической масс-спектрометрии, процесс суммарного выделения пиролизатов из гуминовых кислот слоя 0–10 см вспашки на 20–22 см происходит при более высоких температурах по сравнению с гуминовыми кислотами варианта поверхностной обработки. Термостабильность фрагментов гуминовых кислот в слое 10–20 см при вспашке на 20–22 см существенно меньше по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 0–10 см. В случае поверхностной обработки, такое явление не отмечается.

Более глубокая обработка способствует уменьшению температуры дегидратации и термостабильности фрагментов гуминовых кислот, ответственных за этот процесс. В гуминовых кислотах слоя 0–10 см поверхностной обработки декарбонизация происходит при более низких температурах по сравнению с гуминовыми кислотами слоя 10–20 см. Увеличивается разветвленность алифатических цепей в гуминовых кислотах верхнего слоя и уменьшается термостабильность фрагментов гуминовых кислот, ответственных за выделение основной массы ароматических соединений. В составе пиролизатов гуминовых кислот независимо от вида обработки количество газообразных продуктов почти в два раза превышает количество жидких и твердых. При этом в составе жидких и твердых продуктов преобладают неароматические соединения, количество которых почти в два раза больше, чем количество ароматических. Под влиянием более глубокой обработки увеличивается общая лабильность гуминовых кислот, усиливаются их алифатическая природа и степень их разветвленности.

Таким образом, поверхностная обработка в большей степени осуществляет защитные функции, заключающиеся в предохранении гуминовых кислот от деградации, и препятствует эмиссии парниковых газов.

### Библиографический список

1. Конциц В.А., Черников В.А., Пупонин А.И. Влияние различных способов и приемов обработки суглинистой дерново-подзолистой почвы на ее гумусовое состояние: Учебное пособие. М.: МСХА, 1990. 31с.
2. Пупонин А.И. Обработка почвы в интенсивном земледелии Нечерноземной зоны. М.: Колос, 1984. 184 с.
3. Орлов Д.С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот. Науч. докл. высш. школы. Сер. «Биол. науки». 1970. № 1. С. 5–20.
4. Орлов Д.С., Шульман Ю.А., Юхнин А.А. Инфракрасные спектры гумусовых кислот почв и таблица волновых чисел. Органическое вещество целинных и освоенных почв: Сб. науч. трудов. М.: Наука, 1972. С. 245–255.
5. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Черников В.А., Крымский Я.Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот // Известия ТСХА. 1976. Вып. 6. С. 193–208.
6. Черников В.А. Диагностика трансформации гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы методом пиролитической масс-спектрометрии // Доклады ВАСХНИЛ. 1981. № 6. С. 19–21.
7. Черников В.А. Структурно-групповой состав гумуса как показатель трансформации гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы // Почвоведение. 1984. № 5. С. 48–55.

# EFFECT OF DIFFERENT METHODS AND TECHNIQUES OF CULTIVATION OF SOD-PODZOLIC LOAMY SOIL ON THE STRUCTURE OF HUMIC ACIDS AND GREENHOUSE GASES EMISSION

V.A. CHERNIKOV, V.A. KONCHITS, A.I. PUPONIN

(Russian Timiryazev State Agrarian University)

*The effect of three types of cultivation (surface plowing to the depth of 8–10 cm, plowing to the depth of 20–22 cm, plowing to the depth of 28–30 cm) on the structure of the humic acids and greenhouse gases emission of sod-podzolic soil is considered in this work. On the basis of the data obtained from the elemental analysis, IR-spectroscopy and pyrolysis mass-spectrometry the authors revealed that all types of cultivation affect the composition and parameters of humic acids. Comparing humic acids of 0–10 cm and 10–20 cm layers under the type of cultivation to the depth of 8–10 cm with the humin acids of the same layers under the type of plowing to the depth of 20–22 cm, it should be specified that after minimal cultivation humic acids contain more components of the labile part whereas under the moldboard plowing degradation of this part takes place with the specific/fractional cumulation of the central, nuclear part. Considering average data of the elemental composition of the humic acids in 0–30 cm layer, it should be specified that in magnitude to the atomic H:C ratio the humin acids under the type of cultivation to the depth of 8–10 cm contain the maximum amount of the aliphatic components, the humic acids under the type of plowing to 20–22 cm do not differ greatly in this parameter, and humic acids under the type of plowing to 28–30 cm are characterized by more condensate/fused structure.*

*Their general lability, as well as the quantity of aliphatic and oxygen-containing groups in their composition is increasing under the influence of deeper cultivation. In the composition of the pyrolyzates of all humic acids regardless of the type of cultivation the amount of gaseous products almost two times more than the amount of liquid and solid products. The surface cultivation has more protective functions, which include protection of humic acids from degradation; it also prevents the emission of greenhouse gases.*

*Key words: sod-podzolic soil, different types of cultivation, structure of humic acids, elemental composition, infra-red (IR) spectroscopy, pyrolysis mass-spectroscopy, protective functions, emission of greenhouse gases.*

**Черников Владимир Александрович** — д. с.-х. н., проф. кафедры экологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (916) 509-01-43; e-mail: 4ernikov@mail.ru).

**Кончиц Владимир Александрович** — к. х. н., ст. науч. сотр. ВНИИА имени Д.Н. Прянишникова (127550, Москва, ул. Прянишникова, 31а; тел.: (499) 976-37-50).

**Пупонин Анатолий Иванович** — д. с.-х. н., академик РАСХН.

**Chernikov Vladimir Aleksandrovich** — Doctor of Agricultural Sciences, Professor of the Department of Ecology, Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya street, 49; tel.: +7 (916) 509-01-43; e-mail: 4ernikov@mail.ru).

**Konchits Vladimir Aleksandrovich** — PhD in Chemical Sciences, senior researcher, Pryanishnikov Research Institute for Agricultural Chemistry of the Russian Academy of Agricultural Sciences (127550, Moscow, Pryanishnikova Str., 31a; tel.: +7 (499) 976-37-50).

**Puponin Anatoliy Ivanovich** — Doctor of Agricultural Sciences, a member of the Russian Agricultural Academy of Sciences.