

УДК 631.417.2:631.442.4:631.5

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ПАХОТНЫХ ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЛЫВАНИИ КУЛЬТУР В СЕВООБОРОТЕ И БЕССМЕННО

Б.П. БОННЧАН*, В.А. КОНЧИЦ, В.А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии и кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности)

В работе рассматриваются качественные изменения гумусовых кислот пахотных черноземных почв Бэлцкой степи (Республика Молдова) в длительных опытах НИИ полевых культур (г.Бэлц) в трех севооборотах с разным насыщением пропашными культурами (40, 50 и 60%) по удобренному фону и в бессменных посевах озимой пшеницы, кукурузы на зерно, а также залежи и в бессменном черном нару на удобренном и неудобренном фонах. В исследованиях использованы методы ИК-спектроскопии и элементного анализа состава гумусовых кислот с графостатистической обработкой его результатов.

Для изучения органического вещества почвы применяется исключительно широкая гамма методов исследований. Среди них важное место принадлежит физико-химическим методам, в частности ИК-спектроскопии и элементному анализу состава препаратов гумусовых кислот. Использованием последних для характеристики качественных изменений органического вещества почвы под воздействием земледельческих приемов в пределах разных типов почв подтверждена их пригод-

ность и высокая информативность [2—7]. Имеется реальная возможность применения результатов, полученных этими методами, в качестве диагностических параметров гумусового состояния почвы для оценки агрономических и экологических последствий человеческой деятельности.

В настоящей работе впервые приводятся результаты изучения качественного состава гумусовых кислот пахотных черноземных почв Республики Молдова в длительных опытах НИИПК

* НИИ полевых культур (г.Бэлц, Республика Молдова)

(г.Бэлц) по севооборотам и бес-
сменным культурам с использо-
ванием методов ИК-спектроскопии
и элементного анализа состава
кислот с графостатистической
обработкой данных по ван Кре-
велену [8]. В предыдущей работе
[1] изложены результаты исследо-
ваний качественных изменений
гумусовых кислот почв этих опы-
тов с использованием деривато-
графического метода.

Методика

В длительном опыте, заложен-
ном в 1962 г. Н.И. Лебедевым,
изучаются 8 10-польных севообо-
ротов с разной степенью насы-
щенности пропашными культурами
(от 40 до 70%). Повторность
опыта — 3-кратная. Площадь
опытных делянок 283 м².

С 1965 г. параллельные исследо-
вания ведутся в бессменном чер-
ном пару, а также в бессменных
культурах озимой пшеницы и ку-
курузы на удобренном и на не-
удобренном фонах. Нормы при-

менения удобрений и агротехни-
ка возделывания культур — об-
щепринятые (рекомендованные)
для Республики Молдова. Пло-
щадь опытных делянок для бес-
сменных культур и черного
пара — 450 м², без повторений.

С 1984 г. восстановлены делян-
ки залежи на удобренном и не-
удобренном фонах. Почвенные
образцы для экстрагирования гу-
мусовых кислот отбирали из па-
хотного слоя (0—20 см) в следую-
щих вариантах длительного опы-
та:

— залежь, бессменные черные
пар, озимая пшеница, кукуруза на
зерно на фоне без удобрений и с
удобрениями (8 вариантов);

— севообороты с 40, 50 и 60%
пропашных культур, удобренный
фон (3 варианта).

Состав культур в севооборотах
с разным уровнем насыщенности
пропашными культурами, а так-
же дозы органических и мине-
ральных удобрений приведены в
табл. 1—2.

Таблица 1

Состав культур (%) в севооборотах с разным уровнем насыщенности
пропашными культурами

% про- пашных культур в сево- обороте	Черный пар	Много- летние травы	Одно- летние травы	Оз. зерно- вые. колосо- вые	Сахар- ная свекла	Подсол- нечник	Кукуру- за на зерно	Куку- руза на силос	Горох
40	—	30	—	30	10	10	10	10	—
50	10	—	—	30	—	10	30	10	10
60	—	—	10	30	30	—	20	10	—

Препараты гумусовых кислот
выделяли предельным извлечени-
ем без разделения на гуминовые
и фульвокислоты по разработан-
ной и описанной ранее методике

[5]. Для освобождения от избыт-
ка солей проводили диализ, кото-
рый заканчивали при значении
удельной электропроводности
1,02—2,94 x 10⁻⁵ Ом x см⁻¹.

Ежегодные дозы минеральных и органических удобрений в севооборотах и бессеменных посевах длительных опытов (в среднем за 1962—1991 гг.)

Показатель	Севообороты, % пропашных			Бессеменные посевы и пар		
	40	50	60	черный пар	оз.пшеница	кукуруза на зерно
Навоз, т/га	4,8	0,7	9,2	11,0	11,0	11,0
Минеральные удобрения, кг д.в./га:						
N	42,3	36,6	63,6	54,2	69,6	54,2
P	58,0	57,2	78,6	79,6	60,8	79,6
K	33,9	30,3	48,6	31,5	47,3	31,5

ИК-спектры гумусовых кислот чернозема обыкновенного были сняты методом таблетирования с КВг на спектрофотометре «Спекорд-М80» (ГДР) в диапазоне волновых чисел 4000—400 см⁻¹. Элементный анализ был выполнен на автоматическом С, Н, N-анализаторе «Хитачи» (Япония).

ИК-спектроскопия

Неудобренный фон. Спектры гумусовых кислот почв во всех рассматриваемых вариантах опыта сходны между собой.

В спектре гумусовых кислот залежи бессеменной в диапазоне 4000—400 см⁻¹ фиксируются полосы поглощения адсорбционной влаги (3360 см⁻¹), малоинтенсивные полосы поглощения, обусловленные собственно органической частью гумусовых кислот (1600, 1380 и 1020 см⁻¹), и 3 малоинтенсивные полосы поглощения, обусловленные минеральными компонентами (680, 580 и 460 см⁻¹). Полоса поглощения 1600 см⁻¹ — сложная и может быть вызвана колебаниями карбоксилат-ионов и соединениями, содержащими

аминогруппы (амидные полосы поглощения). Полоса поглощения 1380 см⁻¹ тоже сложная и может быть вызвана деформационными колебаниями метильных групп и кислотного карбонила. Полоса поглощения 1020 см⁻¹ свойственна соединениям углеводного типа, содержащим ОН-группы, т.е. кислородсодержащим соединениям. Из этих 3 полос поглощения в спектре гумусовых кислот залежи наиболее интенсивной является последняя, вторая по интенсивности — полоса при 1600 см⁻¹ (рис. 1).

В спектре гумусовых кислот бессеменного черного пара наблюдались некоторые изменения. Полосы поглощения валентных колебаний СН₃- и СН₂-групп практически отсутствуют, что может свидетельствовать о меньшем содержании алифатических группировок. В области 2000—400 см⁻¹ сохраняется тот же набор полос (1580, 1380 и 1020 см⁻¹), однако соотношение интенсивностей этих полос заметно изменяется: наиболее интенсивной является полоса поглощения 1580 см⁻¹, вто-

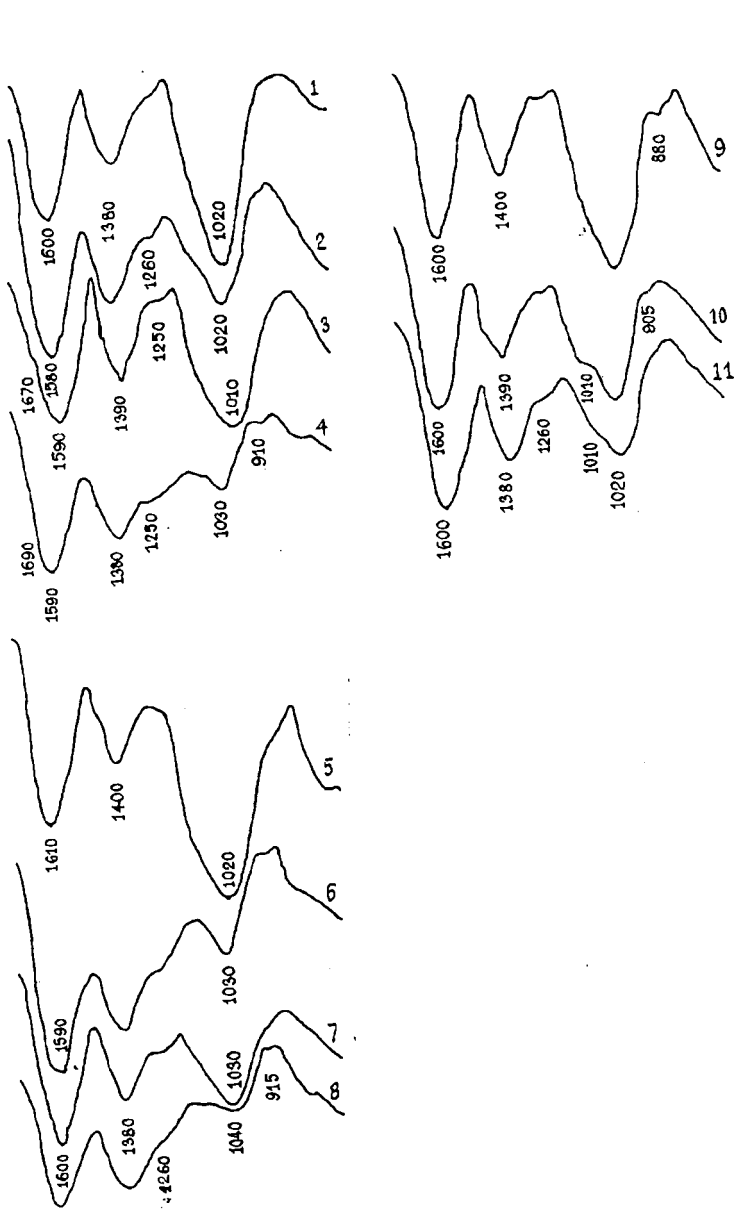


Рис. 1. ИК-спектры гумусовых кислот черноземной почвы Болыкой степи (слой 0-20 см) в разных вариантах длительного опыта. По неудобренному фону: 1 — залежь; 2, 3, 4 — соответственно бессеменные черный пар, озимая пшеница, кукуруза на зерно. По удобренному фону: 5 — залежь; 6, 7, 8 — соответственно бессеменные черный пар, озимая пшеница, кукуруза на зерно; 9, 10, 11 — севообороты соответственно с 40, 50 и 60% пропашных культур.

рая по интенсивности — полоса поглощения 1020 см^{-1} . Таким образом, в составе гумусовых кислот бесменного черного пара уменьшается доля соединений углеводного типа. Кроме того, в их спектре появляется малоинтенсивная полоса поглощения 1260 см^{-1} (эфирные группировки), которая отсутствовала в спектре гумусовых кислот залежи (см. рис. 1).

При бесменном возделывании озимой пшеницы также наблюдается ряд структурных особенностей гумусовых кислот. В их спектре снова появляются малоинтенсивные полосы поглощения CH_3 - и CH_2 -групп (2930 и 2860 см^{-1}), т.е. в составе этих гумусовых кислот содержание данных группировок выше, чем в предшествующем варианте. В диапазоне 2000 — 400 см^{-1} опять-таки наблюдаются 3 основные полосы поглощения 1590 , 1390 и 1010 см^{-1} , однако интенсивность первой и последней полос практически одинакова, в то время как полоса поглощения 1390 см^{-1} все-таки остается наименее интенсивной. Кроме того, в спектре гумусовых кислот этого варианта имеется достаточно четкое плечо при 1670 см^{-1} и малоинтенсивная полоса при 1250 см^{-1} .

Наиболее существенные изменения в спектре гумусовых кислот отмечены при бесменном возделывании кукурузы на зерно. Полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп имеют меньшую интенсивность, чем в вариантах «залежь» и «озимая пшеница». В диапазоне 2000 — 400 см^{-1} фиксируются те же 3 основные полосы поглощения (1590 ,

1380 и 1030 см^{-1}), однако в данном случае наиболее интенсивной является первая полоса поглощения, а наименее интенсивной — третья, т.е. происходят заметное обеднение гумусовых кислот соединениями углеводного типа и обогащение кислородсодержащими соединениями кислотного типа. Кроме того, в спектре гумусовых кислот еще более четко проявляются плечо при 1690 см^{-1} и полоса 1250 см^{-1} , появляются и малоинтенсивные полосы поглощения 1110 см^{-1} и 910 см^{-1} . Таким образом, можно предположить, что выявленный более разнородный структурный состав гумусовых кислот в варианте «кукуруза на зерно» по сравнению с вариантами «залежь» и «озимая пшеница» определяется особенностями технологии бесменного возделывания кукурузы.

О влиянии различных агротехнических приемов на структурный состав гумусовых кислот в какой-то мере можно судить по приведенным интенсивностям трех основных полос поглощения (табл. 3).

На основе значений отношения приведенных интенсивностей можно предположить, что гумусовые кислоты бесменной залежи содержат больше соединений углеводного типа и этим существенно отличаются от гумусовых кислот последующих вариантов. Наиболее резкое обеднение гумусовых кислот соединениями углеводного типа вызывает бесменное возделывание кукурузы на зерно, наименьшее — бесменное возделывание озимой пшеницы. Бесменный черный пар по этому

Отношение приведенных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах гумусовых кислот пахотного слоя черноземной почвы в длительном опыте НИИПК по севооборотам и бесменным культурам (1993 г.)

Вариант	1020 см^{-1}	1020 см^{-1}	1020 см^{-1}	Z*
	1260 см^{-1}	1390 см^{-1}	1600 см^{-1}	
<i>Бесменные культуры</i>				
<i>неудобренный фон</i>				
Залежь	—	2,24	1,04	0,26
Пар	4,86	1,22	0,58	0,24
Оз.пшеница	6,93	1,51	0,88	0,34
Кукуруза на зерно	1,83	0,71	0,44	0,43
<i>удобренный фон</i>				
Залежь	—	2,81	1,24	0,51
Пар	1,22	0,64	0,38	0,36
Оз.пшеница	3,6	1,15	0,52	0,46
Кукуруза на зерно	1,05	0,46	0,25	0,36
<i>Севообороты, удобренный фон</i>				
40% пропашных + 30% многол.трав (№ 5)	28,44	2,06	1,02	0,38
50% пропашных + 10% черный пар (№ 2)	—	1,02	0,43	0,25
60% пропашных (№ 4)	1,32	0,46	0,24	0,33

*Z — отношение суммы потерь в массе гумусовых кислот при t° до 400°C к сумме потерь в массе при t° свыше 400°C для термогравиметрического анализа.

показателю занимает промежуточное положение.

Удобренный фон. ИК-спектры гумусовых кислот бесменной залежи на удобренном и неудобренном фонах практически идентичны. На удобренном фоне в ИК-спектре гумусовых кислот в диапазоне $2000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ имеются 3 полосы поглощения (1610 , 1400 и 1020 см^{-1}) и 3 полосы поглощения, обусловленные минеральными компонентами (700 , 560 и 450 см^{-1}). По интенсивности полосы поглощения, обусловленные собственно органическими компонентами гумусовых кислот, располагаются в той же последо-

вательности, что и в соответствующем варианте на неудобренном фоне: $1020 \text{ см}^{-1} > 1610 \text{ см}^{-1} > 1400 \text{ см}^{-1}$. Однако в спектре гумусовых кислот бесменной залежи на удобренном фоне практически отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп.

Бесменный черный пар на удобренном фоне вызывает почти такие же структурные изменения, как и на неудобренном. Полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп полностью отсутствуют. В диапазоне $2000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ присутствуют те же 3 полосы поглощения (1590 ,

1380 и 1030 см^{-1}), однако по интенсивности они располагаются в другой по сравнению с вариантом «залежь», прямо противоположной последовательности, а именно: $1590 \text{ см}^{-1} > 1380 \text{ см}^{-1} > 1030 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что уменьшение интенсивности полосы поглощения 1030 см^{-1} в гумусовых кислотах черного пара на удобренном фоне существенно большее, чем в соответствующем варианте на неудобренном фоне, т.е. обеднение гумусовых кислот соединениями углеводного типа при внесении удобрений происходит более интенсивно, чем на неудобренном фоне. Кроме того, в спектре гумусовых кислот черного пара на удобренном фоне, как и на неудобренном, появляется полоса поглощения 1260 см^{-1} , причем ее интенсивность несколько больше, чем на неудобренном фоне.

Структурные изменения гумусовых кислот при бессменном возделывании озимой пшеницы на удобренном фоне подобны отмечаемым на неудобренном фоне, однако внесение удобрений все же в данном случае влияло на эти изменения. Валентные колебания CH_3 - и CH_2 -групп хотя и проявляются в спектре гумусовых кислот данного варианта, однако в меньшей степени, чем в случае неудобренного фона. В диапазоне 2000—400 см^{-1} сохраняются те же полосы поглощения (1600, 1380 и 1030 см^{-1}), однако по интенсивности они располагаются в несколько иной последовательности: $1600 \text{ см}^{-1} > 1030 \text{ см}^{-1} > 1380 \text{ см}^{-1}$. Если на неудобренном фоне интенсивность полос поглощения 1590 и 1010 см^{-1} в спектре

гумусовых кислот данного варианта была одинаковой, то на удобренном — интенсивность полосы 1030 см^{-1} все-таки меньше интенсивности полосы 1600 см^{-1} , т.е. на удобренном фоне обеднение гумусовых кислот соединениями углеводного типа происходит более интенсивно, чем на неудобренном. В спектре гумусовых кислот данного варианта также присутствует малоинтенсивная полоса поглощения 1260 см^{-1} , однако отсутствует плечо 1670 см^{-1} , наблюдаемое в случае неудобренного фона.

Отмечаемые существенные структурные изменения гумусовых кислот в варианте «кукуруза на зерно» на неудобренном фоне при внесении удобрений проявляются в еще большей мере. По структурным изменениям гумусовых кислот влияние бессменного возделывания кукурузы на зерно очень сходно с влиянием черного пара. Валентные колебания CH_3 и CH_2 -групп полностью отсутствуют, хотя в данном варианте на неудобренном фоне эти полосы поглощения незначительной интенсивности все-таки имелись.

В диапазоне 2000—400 см^{-1} бессменное возделывание кукурузы на удобренном фоне привело к таким же структурным изменениям гумусовых кислот, как и в случае неудобренного фона и варианта «черный пар» на удобренном фоне. По интенсивности полосы поглощения в этих трех вариантах располагаются в одинаковой последовательности, а именно: $1600 \text{ см}^{-1} > 1380 \text{ см}^{-1} > 1040 \text{ см}^{-1}$. Однако следует отметить, что бессменное возделывание кукурузы

на зерно на удобренном фоне способствует более сильному обеднению гумусовых кислот соединениями углеводного типа, чем на неудобренном. В спектре гумусовых кислот данного варианта так же, как и в аналогичном варианте на неудобренном фоне, присутствуют малоинтенсивные полосы поглощения 1260, 1120 и 915 см^{-1} , однако отсутствует плечо при 1690 см^{-1} . Таким образом, бесменное возделывание кукурузы на зерно на обоих фонах удобрения вызывает наиболее заметные структурные изменения гумусовых кислот, в результате которых гумусовые кислоты становятся более разнородными по структурному составу.

На основе значений отношения приведенных интенсивностей полос поглощения 1600, 1390 и 1020 см^{-1} (см. табл. 3) можно предположить, что гумусовые кислоты залежи бесменной на удобренном фоне в большей мере, чем в остальных вариантах, содержат в своем составе соединения углеводного типа, что характерно и для неудобренного фона. Во всех последующих вариантах происходит обеднение гумусовых кислот соединениями углеводного типа, причем интенсивность воздействия вариантов на этот процесс сохраняется такой же, как и в случае неудобренного фона: кукуруза на зерно > черный пар > озимая пшеница. Однако следует отметить, что на удобренном фоне этот процесс во всех вариантах происходит более интенсивно, о чем свидетельствует более существенное уменьшение отношения интенсивностей.

В севооборотах с различной степенью насыщения пропашными культурами и различным количеством вносимых органических удобрений поведение гумусовых кислот несколько отличается от такового при бесменном возделывании культур.

Спектр гумусовых кислот севооборота с 40% пропашных культур (30% многолетних трав) очень сходен с наблюдаемыми в вариантах залежи бесменной на обоих фонах удобрения. В диапазоне 4000—2000 см^{-1} проявляются полосы поглощения адсорбционной влаги (3420 см^{-1}) и малоинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп (2930 и 2860 см^{-1}).

В диапазоне 2000-400 см^{-1} в спектре фиксируются 3 основные полосы поглощения собственно органической части гумусовых кислот (1600, 1400 и 1020 см^{-1}) и малоинтенсивные полосы поглощения, обусловленные минеральными компонентами (880, 690, 580 и 450 см^{-1}).

По интенсивности полосы поглощения органических компонентов располагаются в такой же последовательности, как и в варианте «залежь» на обоих фонах, т.е. 1020 см^{-1} > 1600 см^{-1} > 1400 см^{-1} . Из этого следует, что гумусовые кислоты севооборота с 40% пропашных культур так же, как и гумусовые кислоты вариантов «залежь», обогащены структурными компонентами углеводного типа.

Увеличение доли пропашных культур до 50%, введение в севооборот 10% черного пара и изъятие органических удобрений вызывают структурные изменения гуму-

совых кислот, сходные с таковыми при выращивании бессменной озимой пшеницы на обоих фонах. В спектре гумусовых кислот сохраняются полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 - групп, но несколько меньшей интенсивности. В диапазоне 2000—400 см^{-1} присутствуют 3 основные полосы поглощения (1600, 1390 и 1020 см^{-1}) и, кроме этого, добавляются достаточно четкие и малоинтенсивные полосы поглощения 1110 и 905 см^{-1} . При этом по интенсивности основные полосы поглощения располагаются в такой же последовательности, что и в варианте «озимая пшеница на неудобренном фоне»: 1600 $\text{см}^{-1} \approx 1020 \text{ см}^{-1} > 1390 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, в данном варианте происходят такие же структурные изменения гумусовых кислот, что и при бессменном возделывании озимой пшеницы на неудобренном фоне.

Наиболее заметные структурные изменения гумусовых кислот происходят в севообороте с 60% пропашных культур на фоне совместного применения органических и минеральных удобрений. По своему характеру они сходны с таковыми у гумусовых кислот при бессменном возделывании кукурузы на зерно на обоих фонах. В спектре гумусовых кислот в данном варианте отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 - групп, что характерно и для гумусовых кислот при бессменном возделывании кукурузы на зерно. В диапазоне 2000—400 см^{-1} сохраняются те же полосы поглощения (1600, 1380 и 1020 см^{-1}), однако по интен-

сивности они располагаются следующим образом: 1600 $\text{см}^{-1} > > 1020 \text{ см}^{-1} \approx 1380 \text{ см}^{-1}$, что в большей мере соответствует гумусовым кислотам при бессменном возделывании кукурузы на зерно на неудобренном фоне.

Достаточно рельефно на характер структурных изменений гумусовых кислот при увеличении в севообороте доли пропашных культур указывает отношение приведенных интенсивностей полос поглощения 1600, 1390, 1260 и 1020 см^{-1} (см. табл. 3).

На основе этих данных можно предположить, что с увеличением в севообороте доли пропашных культур усиливается обеднение гумусовых кислот структурными компонентами углеводного типа. Следует также отметить, что по выраженности структурных изменений гумусовых кислот севооборот с 50% пропашных культур более всего соответствует варианту «бессменная пшеница», а севооборот с 60% пропашных культур — варианту «бессменная кукуруза на зерно» на обоих фонах.

Элементный состав

Неудобренный фон. В анализируемых гумусовых кислотах содержание водорода колебалось по вариантам в пределах 38,7—44,0%, углерода — 30,6—36,2, азота — 1,50—2,72, кислорода — 21,8—23,9% (табл. 4).

В гумусовых кислотах бессменной залежи было наибольшим содержание азота (2,72%), наименьшим — кислорода (21,8%), в результате чего они характеризуются наименьшими атомным отношением O/C и степенью окислен-

Элементный состав гумусовых кислот (ат.% на сухое беззольное вещество) почв в разных вариантах длительного опыта НИИПК

Вариант	Зола, %	H	C	N	O	H/C	O/C	N/C	ω
<i>Бессменные культуры</i>									
<i>Неудобренный фон</i>									
Залежь	35,8	41,0	34,5	2,72	21,8	1,19	0,63	0,079	0,075
Черный пар	25,5	41,7	33,2	1,74	23,4	1,26	0,70	0,052	0,154
Оз.пшеница	28,6	44,0	30,6	1,50	23,9	1,44	0,78	0,049	0,124
Кукуруза на зерно	12,9	38,7	36,2	2,37	22,7	1,07	0,63	0,065	0,185
<i>Удобренный фон (NPK + навоз)</i>									
Залежь	39,9	42,9	29,3	2,43	25,4	1,46	0,87	0,083	0,270
Черный пар	18,1	41,0	34,5	2,01	22,5	1,19	0,65	0,058	0,116
Оз.пшеница	19,2	40,1	33,4	1,95	24,6	1,20	0,74	0,058	0,272
Кукуруза на зерно	19,3	39,4	35,7	2,24	22,7	1,10	0,64	0,063	0,168
<i>Севообороты, удобренный фон</i>									
40% пропашных + 30% многолетних трав (№ 5)	32,4	44,0	30,9	1,56	23,5	1,42	0,76	0,050	0,097
50% пропашных + 10% черный пар (№ 2)	22,7	44,3	29,6	2,03	24,1	1,50	0,81	0,069	0,132
60% пропашных (№ 4)	20,1	39,0	33,2	2,31	25,5	1,17	0,77	0,070	0,361

ности. Для этих кислот характерно также наиболее высокое отношение N/C, что свидетельствует о большей, чем в других вариантах, их насыщенности азотсодержащими компонентами.

В гумусовых кислотах бессменного черного пара и бессменной озимой пшеницы по сравнению с таковыми залежи отмечается увеличение содержания водорода (41,7 и 44,0% против 41,0%), уменьшение содержания углерода (33,2 и 30,6% против 34,5%) и азота (1,74 и 1,50% против 2,72%). Это соответственно приводит к тому, что атомное отношение H/C увеличивается с 1,19 (залежь) до 1,26 (черный пар) и 1,44 (озимая

пшеница), атомное отношение O/C возрастает соответственно с 0,63 до 0,70 и 0,78, а атомное отношение N/C уменьшается с 0,079 до 0,052 и 0,049. Таким образом, в результате воздействия бессменного черного пара и бессменного возделывания озимой пшеницы на неудобренном фоне гумусовые кислоты чернотема приобретает более алифатический характер, становятся более окисленными и обедненными азотсодержащими структурными компонентами по сравнению с таковыми в варианте «бессменная залежь».

Бессменное возделывание кукурузы на зерно вызывает несколько иные изменения элементного

состава гумусовых кислот. В них в сравнении с кислотами варианта «залежь» происходит заметное уменьшение содержания водорода (с 41,0 до 38,7%), увеличение содержания углерода (с 34,5 до 36,2%) и содержания кислорода (с 21,8 до 22,7%), а также небольшое уменьшение содержания азота (с 2,72 до 2,37%). В результате таких изменений элементного состава гумусовые кислоты при бесменном возделывании кукурузы на зерно характеризуются таким же атомным отношением О/С, что и в варианте «залежь», однако при этом они становятся более окисленными (степень окисления 0,185 против 0,075) и имеют в своем составе меньше алифатических компонентов (Н/С 1,07 по сравнению с 1,19 в варианте «залежь»).

Таким образом, на основе данных об элементном составе гумусовых кислот и результатов его графостатистического анализа можно сделать вывод, что бесменное возделывание кукурузы на зерно вызывает изменения в элементном составе, иногда прямо противоположные происходящим в вариантах бесменного пара и бесменного возделывания озимой пшеницы (содержание углерода и водорода). Согласно данным графостатистического анализа основными процессами трансформации гумусовых кислот при бесменном возделывании озимой пшеницы и в бесменном черном пару на удобренном фоне являются карбоксилирование и гидратация, выраженная в большей (озимая пшеница) или меньшей (черный пар) мере (рис. 2). В случае бесменного возделывания кукурузы трансформа-

ция гумусовых кислот может происходить путем сочетания в равной мере карбоксилирования и дегидратации.

Удобренный фон. Содержание элементов в гумусовых кислотах на удобренном фоне колебалось по вариантам: водорода — в пределах 39,4—42,9%, углерода — 29,3—35,7, азота — 1,95—2,43, кислорода — 22,5—25,4% (см. табл. 4). Сразу следует отметить, что гумусовые кислоты бесменной залежи на удобренном и неудобренном фонах существенно различаются по содержанию структурных элементов. На удобренном фоне они характеризуются своего рода экстремальными значениями всех показателей. По

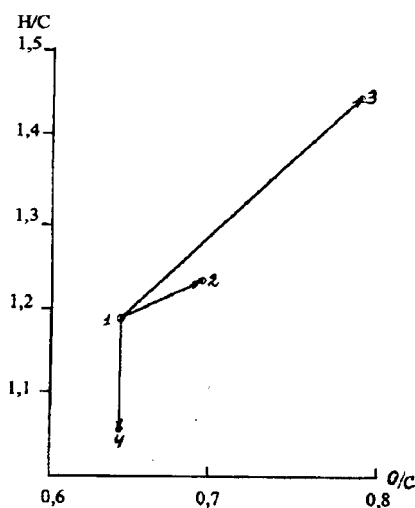


Рис. 2. Диаграмма атомных соотношений Н/С—О/С для гумусовых кислот пахотной удобряемой черноземной почвы в разных вариантах длительного опыта.

Обозначения те же, что на рис. 1.

сравнению с остальными вариантами на удобренном фоне гумусовые кислоты залежи имеют в своем составе наибольшее количество водорода (42,9%), кислорода (25,4%), азота (2,43%) и наименьшее — углерода (29,3%). В результате кислоты этого варианта отличаются наибольшими значениями атомных отношений Н/С (1,46), О/С (0,87), N/С (0,083) и степени окисленности, т.е. они имеют в своем составе наибольшее по сравнению с остальными вариантами на удобренном фоне и вариантом «залежь» на неудобренном фоне количество алифатических, азот- и кислородсодержащих структурных группировок.

Во всех остальных вариантах на удобренном фоне происходит более или менее закономерное изменение элементного состава гумусовых кислот и атомных отношений. Содержание водорода постепенно уменьшается в ряду: залежь — черный пар — озимая пшеница — кукуруза на зерно (с 42,9 до 39,4%), т.е. в данном ряду происходит усиление воздействия на гумусовые кислоты.

Иначе изменяется по вариантам количество углерода, хотя во всех случаях его содержание в гумусовых кислотах увеличивается. Наибольшее количество углерода содержится в гумусовых кислотах при бессменном возделывании кукурузы (до 35,7%), несколько меньшее — в черном пару (до 34,5%) и еще меньше — при бессменном возделывании озимой пшеницы.

Содержание кислорода и азота в гумусовых кислотах уменьшается во всех вариантах. При возде-

львании озимой пшеницы происходит наиболее заметное уменьшение содержания азота (до 1,95% при 2,43% в варианте «залежь»), и наименее заметное уменьшение кислорода (соответственно до 24,6 и 25,4%). При возделывании кукурузы, напротив, в большей мере уменьшается количество кислорода и в меньшей мере — азота.

Таким образом, во всех вариантах на удобренном фоне по сравнению с неудобренным происходит изменение элементного состава гумусовых кислот, причем в общем случае гумусовые кислоты становятся менее окисленными и содержат в своем составе меньшее количество алифатических структур, а также азот- и кислородсодержащих группировок, т.е. на удобренном фоне наблюдаются изменения, в определенной мере противоположные тем, что отмечались для неудобренного фона. Пожалуй, только возделывание кукурузы на зерно вызывает более или менее однотипные изменения на обоих фонах.

Графостатистический анализ элементного состава гумусовых кислот еще нагляднее показывает однотипность изменений, вызванных бессменным возделыванием культур на удобренном фоне. Трансформация гумусовых кислот во всех вариантах происходит в результате практически одного процесса — дегидратации (рис. 3).

Удобрения по-разному влияют на элементный состав гумусовых кислот различных вариантов, о чем свидетельствует диаграмма атомных отношений Н/С~О/С

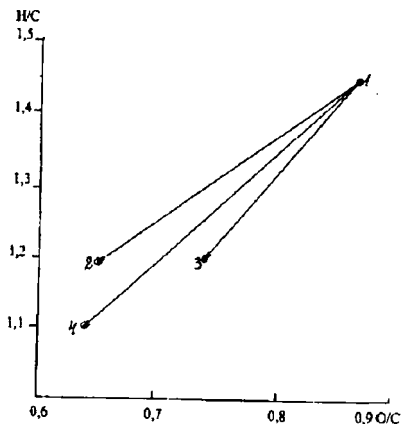


Рис. 3. Диаграмма атомных отношений $N/C—O/C$ для гумусовых кислот пахотной удобряемой черноземной почвы в разных вариантах длительного опыта.

1 — залежь; 2, 3, 4 — бессменный черный пар, озимая пшеница, кукуруза на зерно.

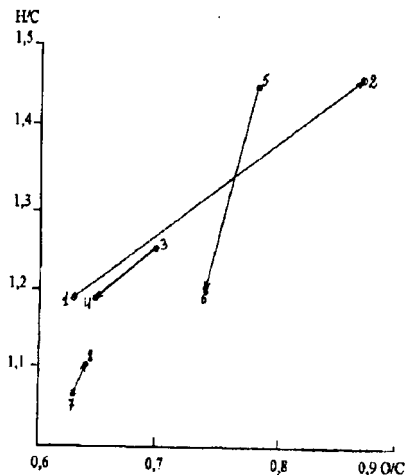


Рис. 4. Диаграмма атомных отношений $N/C—O/C$ для гумусовых кислот пахотной черноземной почвы в разных вариантах длительного опыта.

Обозначения те же, что на рис. 1.

(рис. 4). По этому признаку варианты четко подразделяются на 2 группы, одна из которых представлена бессменными черным паром и озимой пшеницей, а вторая — залежью и бессменной кукурузой на зерно. В 1-й группе применение удобрений вызывает трансформацию элементного состава гумусовых кислот посредством их дегидратации с большим (озимая пшеница) или меньшим (черный пар) карбоксилированием. При этом степень выраженности процессов трансформации заметно больше при бессменном возделывании озимой пшеницы. Во 2-й группе на удобренном фоне трансформация элементного состава гумусовых кислот происхо-

дит за счет противоположных процессов, т.е. гидратации (кукуруза) и гидратации с карбоксилированием (залежь), причем в первом случае процесс гидратации характеризуется малой интенсивностью, т.е. применение удобрений вносит лишь незначительный вклад в общий процесс трансформации. В варианте «залежь» внесение удобрений вызывает достаточно резкое изменение элементного состава гумусовых кислот.

Что касается поведения гумусовых кислот в севооборотах с различной долей пропашных культур, то здесь следует отметить следующее. Элементный состав гумусовых кислот севооборота с 40% пропашных культур и 30% много-

летних трав по всем показателям практически идентичен таковому в варианте бессменного возделывания озимой пшеницы на неудобренном фоне (табл. 4). Увеличение доли пропашных культур до 50% и включение в севооборот 10% черного пара мало повлияло на элементный состав гумусовых кислот, отмечено только уменьшение содержания углерода (с 30,9 до 29,6%) и увеличение содержания азота (с 1,56 до 2,03%), а также степени окисленности (с 0,097 до 0,132).

Таким образом, увеличение доли пропашных культур до 50% и введение в севооборот черного пара вызывают практически такие же изменения в элементном составе гумусовых кислот (кроме азота), к каким приводит бессменное возделывание озимой пшеницы на неудобренном фоне по сравнению с вариантом «залежь».

Дальнейшее увеличение в севообороте доли пропашных культур (60%) вызывает уже заметные изменения элементного состава гумусовых кислот. В них заметно снижается содержание водорода (до 39,0%), но повышается содержание углерода (до 33,2%), азота (до 2,31%), кислорода (до 25,5%) и степени окисленности (до 0,361), что приводит к соответствующему изменению атомного отношения Н/С (уменьшается до 1,17). Примерно такое же воздействие на состав гумусовых кислот оказывает бессменное возделывание кукурузы на зерно на обоих фонах, т.е. гумусовые кислоты становятся более окисленными и имеют в своем составе меньше алифатических структур.

По данным графостатистичес-

кого анализа элементного состава при увеличении доли пропашных культур с 40 до 50% и включении в севооборот 10% черного пара общим процессом, вызывающим изменение элементного состава гумусовых кислот, является гидратация, что характерно для вариантов бессменного выращивания озимой пшеницы и черного пара на неудобренном фоне (рис. 5). Таким же образом влияет на элементный состав гумусовых кислот внесение удобрений в вариантах «залежь» и «кукуруза на зерно» (см. рис.4). При дальнейшем увеличении в севообороте доли пропашных культур (до

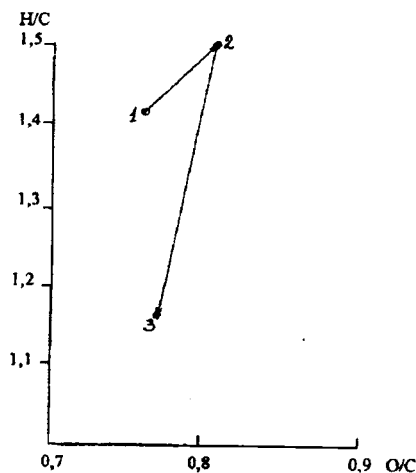


Рис. 5. Диаграмма атомных отношений Н/С-О/С для гумусовых кислот пахотной черноземной почвы в вариантах севооборотов с разным насыщением пропашными культурами.

1, 2, 3 — 40, 50 и 60% пропашных культур.

Влияние различных факторов техногенеза на изменение качественного состава гумусовых кислот выщелоченного чернозема. — Докл. ТСХА, 1995, вып. 226, с. 136—142. — 6. Черников В.А. Комплексная оценка гумусового состояния почв. — Изв. ТСХА,

1987, вып. 6, с. 83—94. — 7. Черников В.А. Оценка гумусового состояния почв с термодинамических и кинетических позиций. — Изв. ТСХА, 1988, вып. , с. — 8. Van Krevelen D.W. — Fuel, 1950, vol. 29, N 12, p. 101—112.

Статья поступила 28 января 1998 г.

SUMMARY

Qualitative changes in humic acids extracted from arable chernozem soil of Beltsy steppe (Moldova Republic) in long-term experiments with crop rotations and permanent crops using infra-red spectroscopy and analysis of element composition with grapho-statistical processing of the results according to the method suggested by van Krevelen are considered in the article.