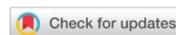


УДК 631.417.2:631.445.24

DOI: 10.19047/0136-1694-2022-111-97-115



Ссылки для цитирования:

Завьялова Н.Е., Васбиева М.Т., Ямалтдинова В.Р., Шляпина Я.В. Характеристика гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы при длительном воздействии разных систем удобрения // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2022. Вып. 111. С. 97-115. DOI: 10.19047/0136-1694-2022-111-97-115

Cite this article as:

Zavyalova N.E., Vasbieva M.T., Yamaltdinova V.R., Shlyapina Ya.V., Characteristics of humic acids in sod-podzolic soil under long-term exposure to different fertilization systems, Dokuchaev Soil Bulletin, 2022, V. 111, pp. 97-115, DOI: 10.19047/0136-1694-2022-111-97-115

Характеристика гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы при длительном воздействии разных систем удобрения

© 2022 г. Н. Е. Завьялова*, М. Т. Васбиева**,
В. Р. Ямалтдинова, Я. В. Шляпина

*Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
614532, Пермский край, Пермский район,
с. Лобаново, ул. Культуры, 12, Россия,*

* <https://orcid.org/0000-0003-4005-8998>, e-mail: nezavyalova@gmail.com,

** <https://orcid.org/0000-0003-4048-6319>, e-mail: vasbievamt15@gmail.com.

*Поступила в редакцию 05.03.2022, после доработки 25.07.2022,
принята к публикации 27.09.2022*

Резюме: В условиях длительного стационарного опыта изучены элементный состав и структура гуминовых кислот дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы Предуралья при длительном применении органической, минеральной и органоминеральной систем удобрения. Минеральные удобрения способствовали формированию гуминовых кислот с повышенным содержанием алифатических компонентов, отношением Н : С = 1.45 и высокой степенью окисленности ($\omega = 0.41$). Низкое содержание азота в гуминовых кислотах (от 2.0 до 2.6 ат. %), при различных системах удобрения связано, прежде всего, с его низким содержанием в растительной биомассе возделываемых в севообороте

культур. Органическая система удобрения привела к обогащению структурных агрегатов гуминовых кислот ароматическими группами и азотом. Высокая интенсивность поглощения группы $>C=O$ карбоновых кислот в области 1717 см^{-1} и двойных связей углеродных атомов при 1627 см^{-1} подтверждает это положение. Наибольшее количество карбоксильных групп в своем составе имеют гуминовые кислоты варианта “навоз 10 т/га” и “навоз 5 т/га + экв. NPK”. Наиболее слабо колебания группы $>C=O$ карбоновых кислот выражены в гуминовых кислотах почвы при минеральной системе удобрения. Варианты с органоминеральной системой удобрения занимают промежуточное положение по содержанию в гуминовых кислотах основных конституционных элементов. По данным термографического анализа при длительном применении минеральных удобрений отношение потери массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области (Z) около 0,9, т. е. в структуре гуминовых кислот увеличивается доля компонентов алифатической природы, по сравнению с таковой в неудобренной или унавоженной почвой.

Ключевые слова: минеральные и органические удобрения, элементный состав гуминовых кислот, инфракрасные спектры, термогравиметрия.

Characteristics of humic acids in sod-podzolic soil under long-term exposure to different fertilization systems

© 2022 N. E. Zavyalova*, M. T. Vasbieva,
V. R. Yamaltdinova, Ya. V. Shlyapina

*Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences,
12 Kul'tury Str., Lobanovo village, Permskii raion,
Permskii krai 614532, Russian Federation,*

*<https://orcid.org/0000-0003-4005-8998>, e-mail: nezavyalova@gmail.com,

**<https://orcid.org/0000-0003-4048-6319>, e-mail: vasbievamt15@gmail.com.

Received 05.03.2022, Revised 25.07.2022, Accepted 27.09.2022

Abstract: The elemental composition and structure of humic acids in the soddy-podzolic heavy loamy soil of the Cis-Urals were studied during long-term application of organic, mineral and organo-mineral fertilizers under conditions of a long-term stationary experiment. Mineral fertilizers contributed to the formation of humic acids with increased content of aliphatic components, the ratio H : C = 1.45 and a high degree of oxidation ($\omega = 0.41$). The low content of nitrogen in humic acids (from 2.0 to 2.6 at.%), with

various fertilizer systems, is primarily due to its low content in the plant biomass of crops cultivated in crop rotation. The organic fertilizer system resulted in the enrichment of the structural aggregates of humic acids with aromatic groups and nitrogen. The high intensity of absorption of the $>C=O$ group of carboxylic acids in the region of 1717 cm^{-1} and double bonds of carbon atoms at 1627 cm^{-1} confirms this position. Humic acids of the “manure 10 t/ha” and “manure 5 t/ha + equiv. NPK” have the largest number of carboxyl groups in their composition. The vibrations of the $>C=O$ group of carboxylic acids are most weakly expressed in soil humic acids with a mineral fertilizer system. Organo-mineral fertilizer system demonstrates intermediate results in terms of the content of the main constitutional elements in humic acids. Mineral fertilizers application reduces the amount and thermal stability of the structural components of humic acids, thereby contributing to the degradation of the most stable part of macromolecule, which can lead to the loss of potential soil fertility. The use of mineral fertilizers on sod-podzolic heavy loamy soil led to the enrichment of humic acids with aliphatic fragments, and of organic ones – increased the content of stable components of aromatic nature, but lowered their thermal stability. According to thermographic analysis the ratio of weight loss in the low-temperature zone and the weight loss in the high-temperature zone (Z) during long-term use of mineral fertilizers is 0.9, i. e. the proportion of components of aliphatic nature in the structure of humic acids increases in comparison with unfertilized or manure fertilized soil.

Keywords: mineral and organic fertilizers, elemental composition, infrared spectra, thermogravimetry.

ВВЕДЕНИЕ

По классической теории гумусообразования гуминовые вещества – это сложные природные соединения, образующиеся в процессе разложения и трансформации растительных остатков и остатков животного происхождения с образованием более устойчивых к биологическому разложению соединений ([Орлов, 1990](#)). Почвенные гуминовые вещества (ГВ) участвуют почти во всех биогеохимических процессах и функциях почв, поэтому их характеристика очень важна ([Mohinuzzaman et al., 2020](#)). Их изучение может помочь решить важные научные и практические вопросы современного земледелия. Несмотря на длительный период изучения ГВ, их структура до сих пор рассматривается только гипотетически, дискуссия об их природе продолжается. Гуминовые ве-

щества – это гетерополимеры с ароматической центральной частью и совокупностью алифатических компонентов, образующих периферическую часть или супрамолекулярные ассамблеи ([Иванов и др., 2017](#)). По новой концепции ГВ представляют собой “супрамолекулярные ассоциации самособирающихся гетерогенных и относительно небольших молекул, образующихся в результате деградации и разложения мертвого биологического материала” ([Baveye, Wander, 2019](#); [Kleber et al., 2007](#)). Эти органические фрагменты “непрерывно перерабатываются сообществом редуцентов в сторону меньшего размера молекул” ([Kleber, Lehmann, 2019](#)). Однако выдвинутая теория не дает достаточных оснований для окончательного решения вопроса об образовании, строении и свойствах и о самом существовании ГВ как отдельного класса природных соединений ([Olk et al., 2019](#)). Исследователи Русской школы почвоведов работают в основном в разрезе макромолекулярной природы ГВ, считая их важнейшим компонентом органического вещества почв. Чтобы изучить структуру и функциональные свойства органического вещества почвы, почвоведы уже более 200 лет проводят экстракцию щелочью фракций гуминовых и фульвокислот почвы ([Olk et al., 2019](#)). Среди компонентов органического вещества гуминовые кислоты характеризуются наибольшей биологической устойчивостью. Их состав и структура зависят от условий почвообразования и изменяются при антропогенном воздействии на почву ([Орлов, 1974](#); [Stepanov, 2008](#)). ГВ являются устойчивыми почвенными образованиями, изменение их структурного состояния наблюдается только при длительном воздействии на почву антропогенных факторов, в частности удобрений. Длительные стационарные опыты являются своеобразным полигоном для изучения влияния органических и минеральных удобрений на органическое вещество почвы. В Пермском НИИСХ – филиале ПФИЦ УрО РАН имеются полевые опыты длительностью 45–54 года, которые заложены на дерново-подзолистой почве, составляющей около 70% площадей пашни в регионе исследования. Для изучения состава и структуры гуминовых кислот наиболее доступными и информативными на сегодняшний день являются методы элементного анализа, инфракрасной спектроскопии и термографического анализа, позволяющие не только

подтвердить принадлежность изучаемых почвенных образований к классу гуминовых кислот, но и дать информацию об их строении и свойствах.

Цель работы – выявить влияние минеральной, органической и органоминеральной систем удобрения почвы на структуру и свойства гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на препаратах гуминовых кислот (ГК), выделенных из дерново-подзолистой почвы (Eutric Albic Retisols (Abruptic, Loamic, Cutanic)) длительного стационарного опыта, заложенного в 1971 г. на опытном поле Пермского НИИСХ – филиала ПФИЦ УрО РАН. Использовали почвенные образцы пахотного (0–20 см) слоя, отобранные в конце шестой ротации севооборота после уборки овса в следующих вариантах: 1 – без удобрений (контроль); 2 – навоз 10 т/га в год; 3 – NPK эквивалентно 10 т/га навоза; 4 – навоз 5 т/га + NPK эквивалентно 5 т/га навоза; 5 – навоз 10 т/га + NPK эквивалентно 10 т/га навоза. Севооборот восьмипольный: чистый пар, озимая рожь, пшеница с подсевом клевера, клевер 1-го года пользования, клевер 2-го года пользования, ячмень, картофель, овес. Навоз КРС вносили в севообороте в два приема: под рожь и картофель. Минеральные удобрения, рассчитанные по эквивалентному содержанию в навозе, распределяли, в зависимости от количества, под озимую рожь, пшеницу, ячмень, картофель и овес. Клевер не удобряли, учитывали последствие. За пять ротаций севооборота с навозом при насыщенности пашни 10 т/га в год в почву поступило N – 1 400, P – 950, K – 2 070 кг/га ($N_{35}P_{25}K_{50}$ в год). Солома в опыте после уборки отчуждалась. Формы удобрений – аммонийная селитра или мочевины, двойной или простой суперфосфат, калий хлористый.

Агрохимические свойства изучаемой дерново-подзолистой почвы при длительном применении различных систем удобрения изложены ранее ([Ямалтдинова и др., 2020](#)). Препаративное выделение ГК осуществляли 3-кратным экстрагированием 0.1 н раствором NaOH из декальцированной почвы. Для очистки от илистой фракции применяли коагулятор Na_2SO_4 и центрифугирова-

ние. Из раствора ГВ, очищенного от минеральных примесей, ГК осаждали подкислением 10%-ым раствором HCl до pH 2–3. Для дальнейшей очистки препаратов проводили их двухкратное пересаживание. Повторность выделений препаратов двухкратная. Препараты высушивали при температуре 40 °С. Элементный состав ГК определяли на CHN – элементном анализаторе фирмы “Perkin – Elmer” (США), количество кислорода вычисляли по разности (все расчеты приведены на обеззоленную и безводную навеску, зольность препаратов составляла 8–12%). Повторность определения структурных элементов ГК –шестикратная. ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (фирмы “Bruker”, Германия) в диапазоне 4 000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹. Обработку спектров проводили с помощью пакета прикладных программ OPUS. Термический анализ препаратов гуминовых кислот проводили на приборе Q1500Д (производство ВНР). Вес навески образца 40–50 мг. Скорость поднятия температуры 10°С/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид Al (Al₂O₃). Анализ проводили в интервале от комнатной температуры до 1000°С. Повторность снятия ИК-спектров и кривых дифференциального термического анализа – трехкратная. Коэффициент Z рассчитывали как отношение потери массы вещества в низкомолекулярной области к потере массы в высокомолекулярной области ([Шевцова и др., 2020](#)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) выделены из дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы с низким содержанием гумуса (2.08–2.34%) и общего азота (0.12–0.16%), рН_{KCl} 4.7–5.2, в зависимости от вариантов опыта. Слабокислой реакцией среды (рН_{KCl} 5.2) и максимальным содержанием гумуса характеризовалась почва варианта “навоз 10 т/га”.

Для изучения строения ГК, наличия в их составе основных конституционных элементов и направления трансформации органического вещества под действием различных систем удобрения нами использован метод элементного анализа.

Длительное применение органических удобрений (насыщенность пашни навозом по 10 т/га в год) способствовало форми-

рованию ГК с повышенным содержанием ароматических структурных фрагментов с более высоким содержанием углерода (36.9 ат. %), чем в других вариантах длительного опыта (табл. 1). Для этого варианта выявлено более низкое значение отношения $N : C$, которое составило 1.07, и минимальная степень окисленности структурных фрагментов ($\omega = 0.05$) (рис. 1). В унавоженной почве агрегаты ГК более обогащены азотом, атомное отношение $C : N$ минимально и составляет 13.9.

При минеральной системе удобрения (НРК экв. 10 т навоза) ГК характеризуются низким содержанием углерода и повышенным – водорода, структурой со значительно большим количеством алифатических групп, отношение $N : C$ составляет 1.45, степень окисленности – 0.07.

ГК варианта без удобрений наиболее окислены ($\omega = 0.41$), слабо обуглерожены (30.4 ат. %), характеризуются невысоким содержанием азота (2.1 ат. %). Отношение $N : C$ равно 1.34 указывает на преобладание алифатических фрагментов в структуре ГК этого варианта.

Низкое содержание азота в ГК при различных системах удобрения, которое изменяется от 2.0 до 2.6 ат. %, связано, прежде всего, с его низким содержанием в растительной биомассе и условиями ее трансформации в почве в климатических условиях Предуралья. В почву поступают в основном пожнивно-корневые остатки зерновых культур, обедненные азотом и другими элементами питания, доля многолетних бобовых трав не превышает 25%, при этом травостой отчуждается. Дерново-подзолистые почвы Предуралья характеризуются низкой биологической активностью, кислой реакцией среды и другими неблагоприятными факторами гумусообразования ([Завьялова и др., 2020](#)).

Варианты с органоминеральной системой удобрения занимают промежуточное положение по содержанию основных конституционных элементов, составляющих ГК, трансформация органического вещества протекает в направлении образования ГК с преобладанием в их структуре группировок, обогащенных атомами водорода, атомное отношение $N : C$ варьирует в интервале 1.29–1.36.

Таблица 1. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы
Table 1. The elemental composition of humic acids in sod-podzolic soil

Вариант	Содержание, %					Атомные отношения			Степень окисленности, (ω)
	С	Н	О	Ν	S	Н : С	О : С	С : Ν	
Контроль (без удобрений)	$\frac{42.0}{30.4}$	$\frac{4.7}{40.6}$	$\frac{48.9}{26.6}$	$\frac{3.4}{2.1}$	$\frac{1.0}{0.3}$	1.34	0.87	14.3	0.41
Навоз 10 т/га	$\frac{51.7}{36.9}$	$\frac{4.6}{39.5}$	$\frac{38.7}{20.7}$	$\frac{4.3}{2.6}$	$\frac{0.7}{0.2}$	1.07	0.56	13.9	0.05
ΝPK экв. 10 т навоза	$\frac{44.9}{30.5}$	$\frac{5.4}{44.1}$	$\frac{45.3}{23.1}$	$\frac{3.4}{2.0}$	$\frac{1.0}{0.2}$	1.45	0.76	15.3	0.07
Навоз 5 т+ΝPK экв. навозу	$\frac{46.0}{32.3}$	$\frac{5.0}{41.8}$	$\frac{45.1}{23.7}$	$\frac{3.4}{2.0}$	$\frac{0.5}{0.1}$	1.29	0.74	15.8	0.18
Навоз 10 т + ΝPK экв. навозу	$\frac{42.6}{30.4}$	$\frac{4.8}{41.2}$	$\frac{48.9}{26.2}$	$\frac{3.2}{2.0}$	$\frac{0.5}{0.1}$	1.36	0.86	15.6	0.37

Примечание. Над чертой – массовая доля, под чертой – атомная доля (все расчеты приведены на обеззоленные безводные препараты).

Note. Mass fraction above the line, atomic fraction below the line (all calculations are performed for anhydrous ash-free preparations).

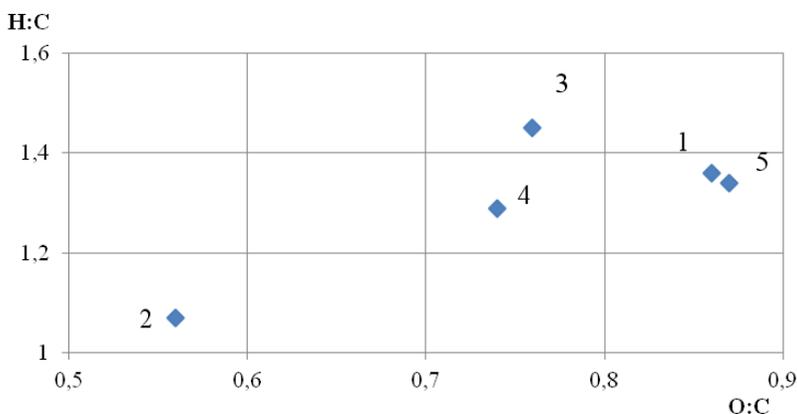


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений ГК дерново-подзолистой почвы в длительном опыте: 1 – контроль (без удобрений), 2 – навоз 10 т/га, 3 – NPK экв. 10 т навоза, 4 – навоз 5 т/га + экв. NPK, 5 – навоз 10 т/га + экв. NPK.

Fig. 1. Diagram of atomic ratios of humic acids in sod-podzolic soil in long-term experiment: 1 – control (without fertilizer); 2 – 10 t/ha manure; 3 – NPK eq. 10 t manure; 4 – 5 t/ha + NPK eq.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет идентифицировать атомные группировки, дает информацию о типе связей и элементах структуры ГК (Орлов, 1990; Старых и др., 2019; Шевцова и др., 2019). ГК почвы длительного стационарного опыта имеют полосы поглощения в диапазоне длины волны от 500 до 3 500 см⁻¹ (рис. 2). Изучаемые системы удобрения оказали слабое влияние на наличие наиболее характерных атомных группировок и интенсивность полос их поглощения. Полоса поглощения при 3 436–3 465 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями групп ОН, связанных межмолекулярными водородными связями. Поглощение в данной области максимально для ГК варианта “навоз 10 т/га”, минимально для почвы контрольного варианта.

На ИК-спектрах полосы поглощения в области 2 927 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями С–Н метильных (СН₃) и метиленовых (СН₂) группировок.

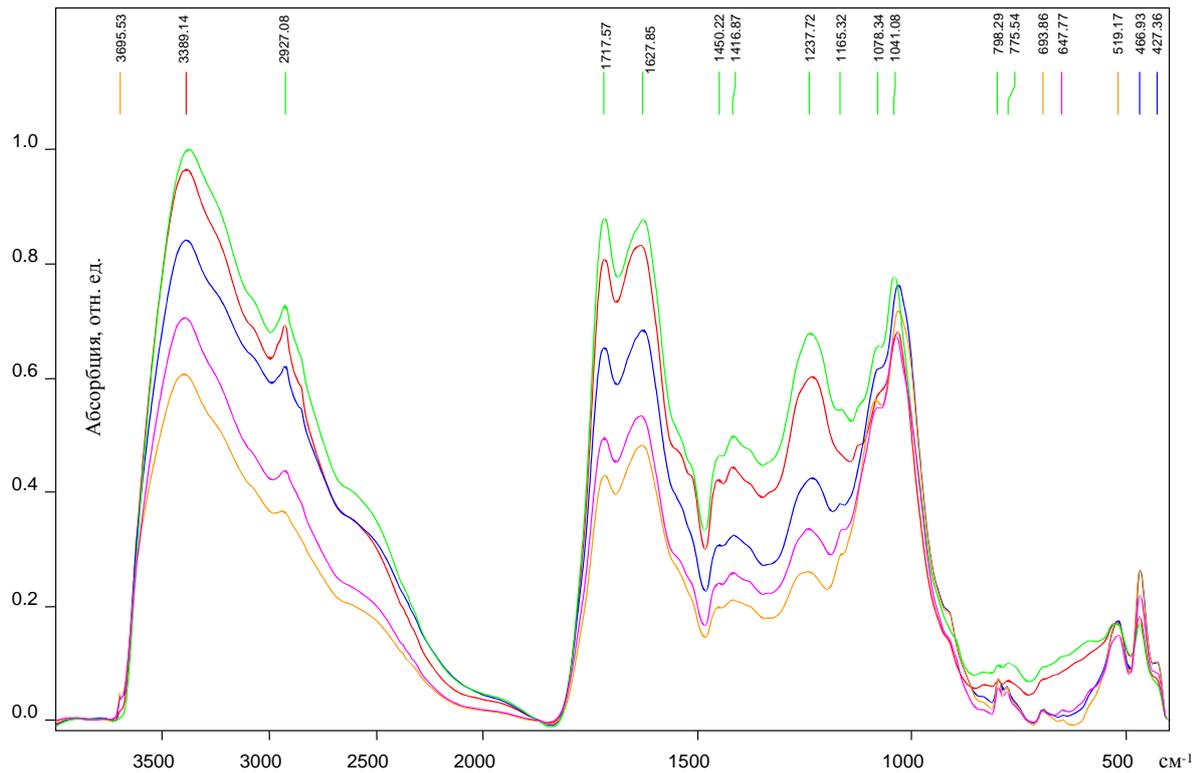


Рис. 2. Инфракрасные спектры гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы. Синий – контроль (без удобрений), красный – навоз 10 т/га, розовый – NPK экв. 10 т навоза, зеленый – навоз 5 т/га + экв. NPK, коричневый – навоз 10 т/га + экв. NPK.

Fig. 2. Infrared spectra of humic acids of sod-podzolic soil. Blue colour – control (no fertiliser); red – 10 t/ha manure; pink – NPK eq. 10 t of manure; green – 5 t/ha + NPK eq.; brown – 10 t/ha + NPK eq.

Наиболее интенсивно эти полосы проявились в спектрах ГК вариантов “навоз 10 т/га” и “навоз 5 т/га + экв. NPK”, что свидетельствует о наличии в структуре этих кислот достаточного количества концевых метильных групп. Эта полоса значительно слабее в варианте “навоз 10 т/га + экв. NPK”, что может быть вызвано уменьшением в структуре ГК содержания метильных и метиленовых группировок в результате деструкции органического вещества. Наличие вышеуказанных групп подтверждено деформационными колебаниями связи C–H в группах CH_2 в области $1450\text{--}1416\text{ см}^{-1}$.

В области волновых чисел $1717\text{--}1627\text{ см}^{-1}$ четко проявляются полосы поглощения, присутствующие у препаратов ГК всех изучаемых вариантов опыта. Они могут быть обусловлены наличием карбоксилат-ионов и деформационными колебаниями NH_2 амидов (полоса Амид II). Полоса 1717 см^{-1} обусловлена колебаниями группы $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот ([Орлов, 1990](#)). Судя по интенсивности этой полосы, наибольшее количество карбоксильных групп в своем составе имеют ГК варианта “навоз 10 т/га” и “навоз 5 т/га + экв. NPK”. Наиболее слабо колебания группы $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот выражены в ГК почвы при исключительно минеральной системе удобрения. На незначительное участие ароматических колец указывает полоса поглощения в области 1627 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями сопряженных двойных связей углеродных атомов ($\text{C}=\text{C}$) ароматических структур в ГК. Наиболее выражена эта полоса в ИК-спектре варианта при длительном внесении навоза и в варианте “навоз 5 т/га+экв. NPK”. Слабо проявляется данная полоса при минеральной системе удобрения и в варианте “навоз 10 т/га + экв. NPK”. В области волновых чисел $1237\text{--}500\text{ см}^{-1}$ трактовка полос поглощения доста-

точно затруднительна. В этой области могут проявляться кислородсодержащие группировки различной природы (спирты, эфиры, фенолы), то есть группы ОН. Можно предположить, что в пределах волновых чисел $1\ 237\text{--}1\ 000\ \text{см}^{-1}$ полосы поглощения обусловлены кислородсодержащими группировками ГК. Результаты ИК-спектроскопии указывают на принадлежность исследуемых препаратов к особому классу природных соединений – гуминовым кислотам. Длительное применение органической системы удобрения дерново-подзолистой почвы сопровождалось формированием в составе макромолекул ГК большого количества ароматических групп, по сравнению с другими изучаемыми вариантами. Более высокая интенсивность поглощения группы >C=O карбоновых кислот в области $1\ 717\ \text{см}^{-1}$ и двойных связей углеродных атомов при $1\ 627\ \text{см}^{-1}$ подтверждает это положение.

Результаты термографического анализа препаратов гумусовых веществ позволили условно выделить долю участия фрагментов различной термостабильности в составе ГК. В ходе пиролиза ГК происходит расщепление углеродного скелета, отщепление функциональных групп и другие превращения как исходных веществ, так и продуктов их взаимодействия ([Орлов, 1974](#)). Для количественной оценки участия структурных фрагментов разной устойчивости в построении агрегатов ГК использовали коэффициент Z – отношение потери массы вещества в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области ([Шевцова и др., 2020](#)).

Наиболее богаты температурными эффектами ГК контрольного варианта. При их термодеструкции в низкотемпературной области ($200\text{--}400\ \text{°C}$) происходит разрушение трех структурных компонентов, достигающих максимальной скорости при 220 , 290 и $400\ \text{°C}$ (табл. 2).

Здесь происходит термическое разрушение боковых алифатических цепочек, отщепление функциональных групп и частичное окисление образовавшихся продуктов, т. е. происходит разрушение структурных компонентов, входящих в состав периферической части макромолекул ГК ([Шевцова и др., 2020](#)).

Таблица 2. Термографическая характеристика гуминовых кислот
Table 2. Thermographic characteristics of humic acids

Вариант	Температура эффекта, °С Потеря массы, % от общей							Z
	адсорбционная влага	низкотемпературная область (200–400 °С)			высокотемпературная область (>400 °С)			
Контроль (без удобрений)	<u>80</u> 23.8	<u>220</u> 11.9	<u>290</u> 11.9	<u>400</u> 8.3	<u>540</u> 19.0	<u>600</u> 15.5	<u>660</u> 7.1	0.772
Навоз 10 т/га	<u>70</u> 16.7	<u>220</u> 11.1	<u>285</u> 13.9	<u>370</u> 9.7	<u>505</u> 34.7	<u>575</u> 9.7		0.782
НРК экв. 10 т навоза	<u>60</u> 18.6	<u>200</u> 8.6	<u>291</u> 14.3	<u>385</u> 11.4	<u>495</u> 40.0			0.858
Навоз 10 т + НРК экв. навозу	<u>70</u> 17.1	<u>215</u> 25.8			<u>515</u> 28.6	<u>565</u> 15.7		0.806

Разрушение структурных компонентов в высокотемпературной области также происходит в результате трех реакций, достигающих максимальной скорости при 540, 600 и 660 °С. В этой области происходит разрушение более устойчивых алифатических цепей, предположительно соединяющих между собой ароматические кольца, отщепление более устойчивых функциональных групп, а также отдельных гетероциклов и ароматических колец. Выше 600 °С может происходить деструкция конденсированной ароматики, выделение углерода и его окисление ([Орлов, 1974](#); [Шевцова и др., 2020](#)).

Отношение потери массы в низкотемпературной области к таковой в высокотемпературной (Z) = 0.77, т. е. в составе ГК данного варианта преобладают более термоустойчивые структурные компоненты, предположительно ароматической природы.

Разрушение структурных фрагментов ГК унавоженной почвы (вариант “навоз 10 т/га”) в интервале температур 200–400 °С происходит также в процессе трех реакций, но при этом наблюдается суммарное увеличение потери массы с 32.1% (вариант “без удобрений”) до 34.7% и уменьшение термостабильности наиболее термоустойчивого компонента, предположительно алифатической природы, до 370 °С.

В высокотемпературной области (>400 °С) внесение навоза также изменяет термические свойства ГК. Возрастает однородность супрамолекулярных агрегатов, фиксируется только два экзотермических эффекта. При этом суммарная потеря массы в высокотемпературной области увеличивается до 44.4%. Несмотря на эти изменения, в термических свойствах ГК под влиянием навоза отношение потерь масс в низкотемпературной и высокотемпературной областях практически не отличается от неудобряемой почвы, Z = 0.78. Унавоживание дерново-подзолистой почвы способствует обогащению ГК структурными фрагментами алифатической природы и приводит к накоплению ароматических группировок в структуре ГК.

Под влиянием минеральных удобрений в низкотемпературной области (200–400 °С) происходят такие же изменения в структуре ГК, как и в варианте “навоз 10 т/га в год”: разрушение структурных компонентов в низкотемпературной области происходит в

результате трех реакций, достигающих максимальной скорости при 200, 290 и 385 °С, – однако в высокотемпературной области (>400 °С) наблюдаются отличия. В этом интервале температур зафиксирован только один термоэффект, скорость разрушения которого достигает максимальной величины при 495 °С (потеря массы 40%). Таким образом, применение минеральных удобрений уменьшает количество и термоустойчивость структурных компонентов ГК, способствуя тем самым деградации их наиболее устойчивой части, что может привести к потере потенциального плодородия почвы. Показатель Z равен 0.86, т. е. в структуре ГК увеличивается доля компонентов алифатической природы, по сравнению с неудобренной или унавоженной почвой.

Иной характер термодеструкции наблюдается для ГК почвы варианта “навоз 10 т/га + НРК экв. 10 т/га навоза”. В низкотемпературной области проявляется только одна термическая реакция, достигающая максимальной скорости при 215 °С. Это свидетельствует о том, что алифатические структурные фрагменты представлены близкими по термоустойчивости компонентами. Более стабильная часть молекул ГК состоит из двух групп компонентов, которые по содержанию и термоустойчивости близки к таковым в ГК варианта “навоз 10 т/га”. Низкая термостабильность структурных агрегатов способствует более высокой биологической и химической активности гумусовых соединений, т. е. повышению эффективного плодородия почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкое качество растительной биомассы, поступающей в почву, тяжелый гранулометрический состав, кислая реакция среды, промывной водный режим, низкая биологическая активность и другие факторы способствовали образованию ГК с высокой долей алифатических фрагментов, обедненных углеродом и азотом. Длительное применение органической системы удобрения дерново-подзолистой почвы сопровождалось формированием ГК с более высоким содержанием углерода, узким соотношением Н : С (1.07), что свидетельствует о наличии в составе макромолекул ГК большого количества ароматических групп, по сравнению с другими изучаемыми вариантами. Высокая интенсивность поглоще-

ния группы $>C=O$ карбоновых кислот в области 1717 см^{-1} и двойных связей углеродных атомов при 1627 см^{-1} подтверждает это положение. По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии минеральная система удобрения привела к образованию ГК с преобладанием структурных фрагментов алифатической природы, отношение Н : С составляет 1.45, интенсивность колебания группы $>C=O$ карбоновых кислот и группы $C=C$ ароматических структур в спектрах варианта “НРК экв. 10 т навоза” минимальна. Результаты дифференциально-термического анализа препаратов гумусовых веществ также позволяют заключить, что применение минеральных удобрений на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве привело к обогащению гуминовых кислот алифатическими фрагментами, а органических – увеличило содержание стабильных компонентов ароматической природы, но понизило их термостабильность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Завьялова Н.Е., Широких И.Г., Ямалтдинова В.Р.* Микробиологическое состояние дерново-подзолистой почвы Предуралья при длительном применении органических и минеральных удобрений // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 151–159. DOI: [10.25750/1995-4301-2020-1-151-159](https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-1-151-159).
2. *Иванов А.Л., Козут Б.М., Семенов В.М., Тюрина Оберландер М., Ваксман Шанбахер Н.* Развитие учения о гумусе и почвенном органическом веществе: от Тюрина и Ваксмана до наших дней // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 3–38. DOI: [10.19047/0136-1694-2017-90-3-38](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-3-38).
3. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
4. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 333 с.
5. *Старых С.Э., Куприянов А.Н., Белопухов С.Л., Мазиров М.А.* Изучение влияния длительного применения удобрений на органическое вещество дерново-подзолистой почвы методом ИК-спектроскопии // Агрехимический вестник. 2019. № 2. С. 17–22. DOI: [10.24411/0235-2516-2019-109999021](https://doi.org/10.24411/0235-2516-2019-109999021).
6. *Шевцова Л.К., Черников В.А., Беличенко М.В., Рухович О.В., Иванова О.И.* Термическая характеристика и применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования изменений свойств и структуры гуминовых кислот почв под влиянием удобрений.

- Сообщение 2 // *Агрохимия*. 2020. № 11. С. 3–13. DOI: [10.31857/S0002188120110095](https://doi.org/10.31857/S0002188120110095).
7. *Шевцова Л.К., Черников В.В., Сычев В.Г., Беличенко М.В., Рухович О.В., Иванова О.И.* Влияние длительного применения на состав, свойства и структурные характеристики гумусовых кислот основных типов почв. Сообщение 1 // *Агрохимия*. 2019. № 10. С. 3–15. DOI: [10.1134/S0002188119100120](https://doi.org/10.1134/S0002188119100120).
8. *Ямалтдинова В.Р., Васбиева М.Т., Фомин Д.С.* Влияние систем удобрений на агрохимические показатели и накопление тяжелых металлов в почве и яровой пшенице (*Triticum Aestivum* L.) // *Проблемы агрохимии и экологии*. 2020. № 3. С. 39–43. DOI: [10.26178/AE.2020.78.61.004](https://doi.org/10.26178/AE.2020.78.61.004).
9. *Baveye P.C., Wander M.* The (bio) chemistry of soil humus and humic substances: why is the “new view” still considered novel after more than 80 years? // *Frontiers in Environmental Science*. 2019. Vol. 7 (27). P. 1–6. DOI: [10.3389/fenvs.2019.00027](https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027).
10. *Kleber M., Lehmann J.* Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48. P. 207–216. DOI: [10.2134/jeq2019.01.0036](https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036).
11. *Kleber M., Sollins P., Sutton R.* A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces // *Biogeochem.* 2007. Vol. 85. P. 9–24.
12. *Mohinuzzaman M., Yuan J., Yang X., Senesi N., Li S.-L., Ellam R.M., Mostofa K.M.G., Liu C.-Q.* Insights into solubility of soil humic substances and their fluorescence characterisation in three characteristic soils // *Science Total Environment*. 2020. Vol. 720. No. 137395. P. 1–14. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.137395](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137395).
13. *Olk D.C., Bloom P.R., Nobili M. De, Chen Y., McKnight D.M., Wells M.J.M., Weber J.* Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected studies and applications // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48 (6). P. 1633–1643.
14. *Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M.* Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48 (2). P. 217–232. DOI: [10.2134/jeq2019.02.0041](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041).
15. *Stepanov A.A.* Specificity of humic substances extracted from fissures and genetic horizons of peat-podzolic soil // *Eurasian Soil Science*. 2008. Vol. 41. P. 837–843. DOI: [10.1134/S106422930808005X](https://doi.org/10.1134/S106422930808005X).

REFERENCES

1. Zav'yalova N.E., Shirokikh I.G., Yamaltdinova V.R., Mikrobiologicheskoe sostoyanie dernovo-podzolistoy pochvy Predural'ya pri dlitel'nom primeneniі organicheskikh i mineral'nykh udobreniy (Microbiological status of the Pre-Urals sod-podzolic soil with long-term use of organic and mineral fertilizers), *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*, 2020, No. 1, pp. 151–159, DOI: [10.25750/1995-4301-2020-1-151-159](https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-1-151-159).
2. Ivanov A.L., vanov A.L., Kogut B.M., Semenov V.M., Turina Oberlander M., Waksman Schanbacher N., The Development of Theory on Humus and Soil Organic Matter: from Turin and Waksman to Present Days, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2017, Vol. 90, pp. 3–38, DOI: [10.19047/0136-1694-2017-90-3-38](https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-3-38).
3. Orlov D.S., *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* (Humic acids, soils and the general theory of humification), Moscow: Izd-vo MGU, 1990, 325 p.
4. Orlov D.S., *Gumusovye kisloty pochv* (Soil humic acids), Moscow: Izd-vo MGU, 1974, 333 p.
5. Starykh S.E., Kupriyanov A.N., Belopukhov S.L., Mazirov M.A., Izucheniye vliyaniya dlitel'nogo primeneniya udobreniy na organicheskoye veshchestvo dernovo-podzolistoy pochvy metodom IK-spektroskopii (Studying the effect of long-term application of fertilizers on organic matter of soddy-podzolic soil by the method of IR-spectroscopy), *Agrokhimicheskii vestnik*, 2019, No. 2, pp. 17–22, DOI: [10.24411/0235-2516-2019-109999021](https://doi.org/10.24411/0235-2516-2019-109999021).
6. Shevtsova L.K., Chernikov V.A., Belichenko M.V., Rukhovich O.V., Ivanova O.I. Termicheskaya kharakteristika i primeneniye piroliticheskoy mass-spektrometrii dlya issledovaniya izmeneniy svoystv i struktury guminovykh kislot pochv pod vliyaniem udobreniy. Soobshcheniye 2 (Thermal characteristics and application of pyrolytic mass spectrometry to study changes in the structure of humic acids under the influence of fertilizers. Message 2), *Agrokhimiya*, 2020, No. 11, pp. 3–13, DOI: [10.31857/S0002188120110095](https://doi.org/10.31857/S0002188120110095).
7. Shevtsova L.K., Chernikov V.V., Sychev V.G., Belichenko M.V., Rukhovich O.V., Ivanova O.I. Vliyaniye dlitel'nogo primeneniya na sostav, svoystva i strukturnyye kharakteristiki gumusovykh kislot osnovnykh tipov pochv. Soobshcheniye 1 (Effect of long-term application of fertilizers on the composition, properties and structural characteristics of humic acids in main soil types. Report 1), *Agrokhimiya*, 2019, No. 10, pp. 3–15, DOI: [10.1134/S0002188119100120](https://doi.org/10.1134/S0002188119100120).
8. Yamaltdinova V.R., Vasbieva M.T., Fomin D.S., Vliyaniye sistem udobreniy na agrokhimicheskie pokazateli i nakopleniye tyazhelykh metallov v

pochve i yarovoy pshenitse (*Triticum Aestivum* L.) (The influence of fertilizer systems on agrochemical indicators and the accumulation of heavy metals in soil and spring wheat (*Triticum aestivum* L.)), *Problemy agrokhimii i ekologii*, 2020, No. 3, pp. 39–43, DOI: [10.26178/AE.2020.78.61.004](https://doi.org/10.26178/AE.2020.78.61.004).

9. Baveye P.C., Wander M., The (bio) chemistry of soil humus and humic substances: why is the “new view” still considered novel after more than 80 years? *Frontiers in Environmental Science*, 2019, Vol. 7 (27), pp. 1–6, DOI: [10.3389/fenvs.2019.00027](https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027).

10. Kleber M., Lehmann J., Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48, pp. 207–216, DOI: [10.2134/jeq2019.01.0036](https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036).

11. Kleber M., Sollins P., Sutton R., A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces, *Biogeochem.*, 2007, Vol. 85, pp. 9–24.

12. Mohinuzzaman M., Yuan J., Yang X., Senesi N., Li S.-L., Ellam R.M., Mostofa K.M.G., Liu C.-Q., Insights into solubility of soil humic substances and their fluorescence characterisation in three characteristic soils, *Science Total Environment*, 2020, Vol. 720, No. 137395, pp. 1–14, DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.137395](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137395).

13. Olk D.C., Bloom P.R., Nobili M. De, Chen Y., McKnight D.M., Wells M.J.M., Weber J., Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected studies and applications, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48 (6), pp. 1633–1643.

14. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M., Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters, *J. Environ. Qual.*, 2019, Vol. 48 (2), pp. 217–232, DOI: [10.2134/jeq2019.02.0041](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041).

15. Stepanov A.A., Specificity of humic substances extracted from fissures and genetic horizons of peat-podzolic soil, *Eurasian Soil Science*, 2008, Vol. 41, pp. 837–843, DOI: [10.1134/S106422930808005X](https://doi.org/10.1134/S106422930808005X).