

УДК 631.417.2:631.445.24:631.421.1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ДЛИТЕЛЬНОГО СТАЦИОНАРНОГО ОПЫТА И ЕЕ ЦЕЛИННЫХ АНАЛОГОВ

© 2022 г. Н. Е. Завьялова^{1,*}, М. Т. Васбиева¹, Д. С. Фомин¹

¹Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ул. Культуры, 12, с. Лобаново, Пермский р-н, Пермский край 614532, Россия

*E-mail: nezavyalova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2021 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Изучили элементный состав и структуру гуминовых кислот пахотной дерново-подзолистой тяжело-суглинистой почвы и провели сравнение с целинными аналогами (смешанный лес, злаково-разнотравный луг) и залежью. Установлено, что насыщение полевого севооборота бобовыми культурами до 42.9% позволило повысить долю алифатических группировок в структуре гуминовых кислот почвы (отмечено максимальное соотношение $H : C = 1.67$). Ведение 5-польного зернового севооборота способствовало повышению доли устойчивых ароматических структур и обеднению структуры гуминовых кислот азотом (отмечено минимальное соотношение $H : C = 1.20$ и максимальное $C : N = 16.2$). Наибольшее содержание кислородсодержащих групп определено в составе гуминовых кислот залежной почвы ($C : O = 0.95$). По результатам ИК-фурье спектроскопии ароматические структуры были более интенсивно выражены в спектрах гуминовых кислот почвы типичного севооборота и бессменных посевов ячменя.

Ключевые слова: элементный анализ, атомные отношения, гуминовые кислоты, ИК-спектроскопия, севообороты, залежь, бессменный посев культур.

DOI: 10.31857/S0002188122090149

ВВЕДЕНИЕ

Доминирующая парадигма второй половины XX века содержала утверждение, что преобладающая часть почвенного органического вещества (ПОВ) представлена гуминовыми веществами – высокомолекулярными, обогащенными гетероциклическим азотом, стабильными полимерами с ароматическим ядром и обширной алифатической периферией, которые и придают ПОВ многообразию и специфичность его свойств и функций, а соотношение $C_{ГК} : C_{ФК}$ отражает качество ПОВ [1–3]. Эти представления противоречат современным исследованиям, проведенным российскими и зарубежными учеными в начале XXI века. Новую информацию о природе образования, составе и строении гуминовых веществ дают инструментальные методы анализа (инфракрасная фурье-спектроскопия, масс-спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, электронное микроскопирование и др.) [4–6].

Предложена трехслойная модель ПОВ, в которой предусматривается самосборка биомолекул амфифильного органического вещества (ОВ) в супрамолекулярные агрегаты, упорядоченные невалентными взаимодействиями на химически активных поверхностях минеральных частиц [7–9]. Многослойная модель гораздо лучше объясняет присущие ПОВ стабильность и доступность к биодegradации, чем полимерная концепция [10, 11].

Основным критерием определения гуминовых веществ, по мнению Международного общества по гуминовым веществам (IHSS) и Американского общества почвоведов, на сегодняшний день по-прежнему является растворимость в щелочах [12]. Разная растворимость гуминовых веществ в кислотно-щелочных средах положена в основу их деления на гуминовые кислоты, фульвокислоты и неэкстрагируемый остаток (гумин).

Среди гуминовых веществ особое значение имеют гуминовые кислоты (ГК), так как они про-

являют высокую функциональную активность, определяют специфику водных, физических, химических и тепловых свойств почвы. Их состав и структура зависят от условий почвообразования и изменяются при антропогенном воздействии на почву [3, 13].

Цель работы – выявить влияние различных приемов землепользования на элементный состав и структуру гуминовых кислот пахотной почвы и провести сравнение с целинными аналогами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проведено в условиях длительного стационарного опыта, заложенного в 1977 г. на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве. Варианты опыта: 1 – ячмень, бессменный посев, 2 – зерновой 5-польный севооборот (0% бобовых культур) (ячмень–рожь озимая–пшеница яровая–ячмень–овес), 3 – полевой 7-польный севооборот (типичный, 28.6% бобовых культур) (унавоженный чистый пар–рожь озимая–пшеница яровая с подсевом клевера–клевер 1-го года пользования (г.п.)–клевер 2-го г.п.–ячмень–овес), 4 – полевой 7-польный севооборот (42.9% бобовых культур) (сидеральный пар (клевер 1-го г.п.)–рожь озимая–пшеница яровая с подсевом клевера–клевер 1-го г.п.–клевер 2-го г.п.–ячмень–овес с подсевом клевера, 5 – залежь. Представленные варианты изучали без применения минеральных удобрений. На момент закладки опыта почва имела следующие агрохимические показатели: pH_{KCl} 5.2–5.3, гидролитическая кислотность – 2.1–2.3, сумма поглощенных оснований – 14.0–15.5 смоль (экв)/кг, содержание органического углерода по Тюрину – 1.10–1.12%, подвижного фосфора – 225–240, подвижного калия 196–204 мг/кг (по Кирсанову). Почвенные образцы для исследования отбирали осенью 2018 г. из 2-х несмежных повторений в слое 0–20 см.

Для выявления процессов трансформации органического вещества пахотные почвы сравнивали с целинными аналогами под смешанным лесом и злаково-разнотравным лугом. Лес – смешанный хвойно-широколиственный с богатым травяным покровом. В древостое широко представлены береза, осина, реже клен, из хвойных – ель, пихта, сосна. Хорошо развит 2-й ярус и подлесок из рябины, липы, ольхи, черемухи и др. В напочвенном покрове преобладают кисличные, кислично-папоротниковые и разнотравно-злаково-папоротниковые растительные сообщества. Толщина лесной подстилки под пологом смешанного леса составляет ≈ 3 см. Видовой состав травостоя естественного злаково-разнотравного

луга: 62.0 – злаковые, 13.5 – бобовые, 24.5% – разнотравье. Почвенные образцы под смешанным лесом отбирали в слое 3–20 см.

Препараты гуминовых кислот выделены по классической методике Российской школы почвоведов, которая отличается от рекомендаций Международного гуминового общества (IHSS) [14] тем, что почву экстрагируют щелочью не менее 3-х раз на обычном воздухе, анализируют объединенный экстракт. Элементный состав гуминовых кислот определяли на CHN – элементном анализаторе фирмы “Perkin–Elmer” (США), количество кислорода вычисляли по разности (все расчеты приведены на обеззоленные препараты); ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (фирма “Bruker”, Германия) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} при спектральном разрешении 2 cm^{-1} . Обработку спектров проводили с помощью пакета прикладных программ OPUS.

Исследования проводили в IV агроклиматическом районе Пермского края. В физико-географическом отношении район находится в подзоне южной тайги и хвойно-широколиственных лесов [15]. В соответствии с почвенно-экологическим районированием территория Пермского края относится к Вятско-Камской почвенной провинции. Климат умеренно-континентальный с холодной, продолжительной, снежной зимой и теплым коротким летом. Сумма средних суточных температур $>10^{\circ}C$ составляет 1700–1900 $^{\circ}C$. Длительность периода активной вегетации с температурой выше $10^{\circ}C$ в среднем составляет 115 сут, с температурой $>15^{\circ}C$ – 60 сут. Район относится к зоне достаточного увлажнения: ГТК = 1.4, осадков за год выпадает 470–500 мм, испаряемость с поверхности почвы составляет ≈ 340 мм. Число дней со снежным покровом в среднем составляет 176 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью исследованных почв является низкое содержание углерода в верхних слоях: под смешанным лесом – 2.69, злаково-разнотравным лугом – 1.25, в пахотной почве – 1.01–1.47% (в зависимости от варианта опыта), кислая реакция среды (рН 4.2, 4.8 и 4.8–5.5 соответственно) (табл. 1). Обогащенность почвы азотом под опытом – средняя и высокая, отношение валовых количеств C : N составляло 8.3–9.4, под смешанным лесом соотношение – 10.1, под лугом – 8.4 [17].

Изученные почвы в соответствии с ориентировочной шкалой обогащенности почвы микрофлорой соответствовали грациям “очень бед-

Таблица 1. Агрохимические свойства и экофизиологические показатели состояния микробного сообщества дерново-подзолистой почвы при различном землепользовании

Тип землепользования	C _{орг} , %	pH _{KCl}	S	H _T	Ca	Mg	P ₂ O ₅	K ₂ O	N _{общ}	C _{микр}	СИД
			смоль(экв)/кг				мг/кг			мкг/г	мкг С-СО ₂ /г/час
Ячмень – бессменный посев	1.01	5.1	22.5	3.1	18.6	2.0	440	212	1078	413	10.3
Зерновой севооборот (0% бобовых)	1.07	5.2	20.1	3.2	17.9	3.6	420	188	1295	189	5.2
Типичный севооборот (28.6% бобовых)	1.47	5.5	21.5	3.0	17.2	3.2	537	322	1729	316	8.3
Севооборот (42.9% бобовых)	1.21	4.9	21.7	3.5	18.2	2.9	314	219	1430	257	5.1
Залежь	1.36	4.8	19.8	4.8	17.2	2.8	473	247	1550	440	10.9
Смешанный лес	2.69	4.2	20.0	6.4	12.0	3.2	168	177	2660	1236	30.9
Злаково-разнотравный луг	1.25	4.8	21.2	2.2	13.9	2.5	290	175	1490	571	14.3
HCP ₀₅	0.19	0.2	F _Ф < F _T	0.4	1.2	F _Ф < F _T	58	34	110	130	1.2

ной” и “бедной” [18]. Целинная почва характеризовалась минимальным содержанием всех видов микроорганизмов [19]. Содержание углерода микробной биомассы (C_{микр}) варьировало от 189 в зерновом севообороте до 1236 мкг/г почвы под смешанным лесом. Максимальную величину субстрат-индуцированного дыхания (СИД) зафиксировали при исследовании почвы под смешанным лесом – 30.9 мкг С-СО₂/г/ч [20].

Для получения информации о строении супрамолекулярных агрегатов гуминовых кислот, наличии основных конституционных элементов в их структурных фрагментах и направлении трансформации органического вещества под действием природных и антропогенных факторов использован метод элементного анализа. Выражение результатов элементного анализа в атомных процентах дает информацию о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами в ходе почвообразования. Соотношения Н : С, О : С и С : N характеризуют направление процессов трансформации гуминовых кислот при антропогенном воздействии на почву. Соотношение Н : С определяет степень обогащенности структуры ГК ароматическими фрагментами, О : С – степень окисленности, С : N отражает роль азотсодержащих компонентов в построении гуминовых кислот [13, 21].

В пахотной почве длительного стационарного опыта, где изучали различные приемы земледелия, выявлено низкое содержание углерода в структуре ГК почвы севооборота с насыщением бобовыми культурами до 42.8% (2 поля

клевера в севообороте и люпин) – 28.35 ат.%. (табл. 2) и высокое содержание водорода – 47.43 ат.%. В этом варианте отмечено максимальное отношение Н : С, равное 1.67 (рис. 1), указавшее на преобладание алифатических группировок в структуре ГК [22, 23].

Преобладание процессов минерализации органического вещества над накоплением гуминовых веществ отмечено в почве зернового севооборота и под бессменным посевом ячменя, где убыль углерода за 41 год ведения опыта составила 7–9% от исходного уровня при закладке опыта. В этих условиях при деструкции органического материала наиболее быстро отщеплялись алифатические группировки и оставались ароматические структурные фрагменты с более высоким содержанием углерода. Для этих вариантов выявлено более низкое отношение Н : С, которое составляло 1.20–1.28 и свидетельствовало о повышении доли ароматических структур в гуминовых кислотах при истощении почвы углеродом и элементами питания. Высокая степень окисленности (W = 0.23) ГК в варианте зернового севооборота указывала на глубину гумификации органического вещества [1, 21].

Наиболее широкое отношение С : N, равное 16.2, выявлено в ГК почвы варианта зернового севооборота и показало, что они обеднены азотом, т.к. формировались из бедных азотом растительных остатков зерновых культур [13]. ГК залежной почвы характеризовались минимальным содержанием водорода, максимальным – кислорода. Отношение О : С гуминовых кислот рассмотрен-

Таблица 2. Элементный состав гуминовых кислот длительного опыта с различными приемами землепользования

Вариант	Содержание, %					Атомные отношения			Степень окисленности (<i>W</i>)
	C	H	O	N	S	H:C	O:C	C:N	
Ячмень – бессменный посев	48.56	5.17	41.36	4.18	0.76	1.28	0.64	13.5	–0.001
	33.36	42.65	21.33	2.47	0.20				
Зерновой севооборот (0% бобовых)	46.60	4.67	44.60	3.36	0.48	1.20	0.72	16.2	0.23
	33.47	40.29	24.05	2.07	0.13				
Типичный севооборот (28.6% бобовых)	49.59	5.64	39.97	3.94	0.86	1.37	0.61	14.7	–0.16
	32.84	44.85	19.87	2.24	0.22				
Севооборот (42.9% бобовых)	43.93	6.12	45.15	3.79	1.03	1.67	0.77	13.5	0.13
	28.35	47.43	21.87	2.10	0.25				
Залежь	40.34	4.57	50.86	3.67	0.58	1.36	0.95	12.8	0.53
	29.50	40.13	27.92	2.30	0.16				
Смешанный лес	47.91	6.21	41.32	3.79	0.79	1.56	0.66	14.4	–0.26
	30.51	47.48	19.75	2.07	0.19				
Злаково-разнотравный луг	49.11	5.83	40.02	4.22	0.84	1.43	0.61	13.6	–0.20
	32.07	45.73	19.62	2.36	0.21				

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

ных вариантов опыта возрастало с уменьшением антропогенной нагрузки на почву и было максимальным в ГК залежи – 0.95. Окисленность гуминовых кислот (*W*) варьировала в зависимости от типа землепользования в интервале от –0.26 до +0.53. Максимальное содержание кислородсодержащих групп определено в составе ГК залежной почвы. Высокая степень окисленности ГК, положительный знак этого показателя могут служить свидетельством наиболее благоприятных условий гумификации органического вещества в почве залежи [24–26].

Данные элементного анализа ГК целинной дерново-подзолистой почвы под лесом и лугом свидетельствовали о том, что в условиях промывного режима, пониженного содержания обменных оснований из обогащенных целлюлозо-лигнинным комплексом растительных остатков с низким содержанием азота формировались гуминовые кислоты с пониженным содержанием углерода и азота в составе агрегатов ГК. Низкая микробиологическая активность приводила к уменьшению скорости минерализации органического материала – растительных остатков, что при-

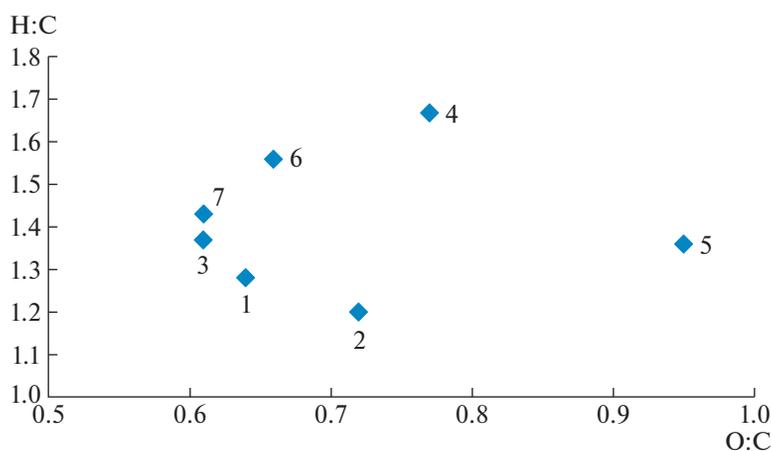


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений ГК дерново-подзолистой почвы в длительном опыте и естественных фитоценозах, варианты: 1 – бессменный посев ячменя, 2 – зерновой севооборот (0% бобовых), 3 – полевой 7-польный севооборот 28.6% бобовых, 4 – полевой 7-польный севооборот 42.9% бобовых, 5 – залежь, 6 – смешанный лес, 7 – злаково-разнотравный луг.

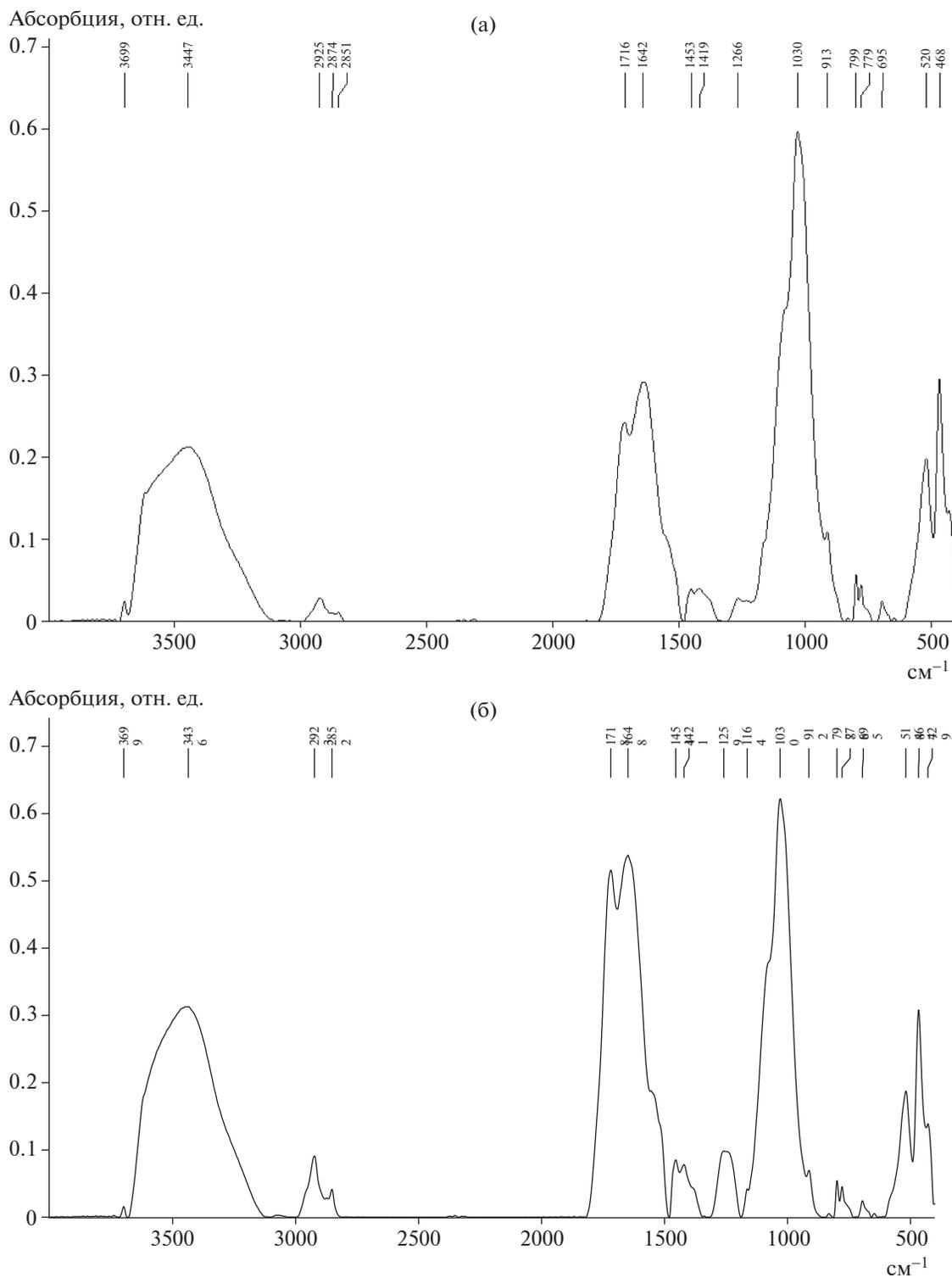


Рис. 2. Инфракрасный спектр гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы: (а) — под смешанным лесом, (б) — под разнотравно-злаковым лугом.

водило к увеличению доли алифатических группировок, отношение Н : С составляло 1.43–1.56.

Проведенное исследование показало, что гуминовые кислоты, выделенные препаративно из

пахотной почвы длительного стационарного опыта и ее целинных аналогов, по содержанию конституционных элементов (С, Н, N, O) соответствовали средним показателям для класса гу-

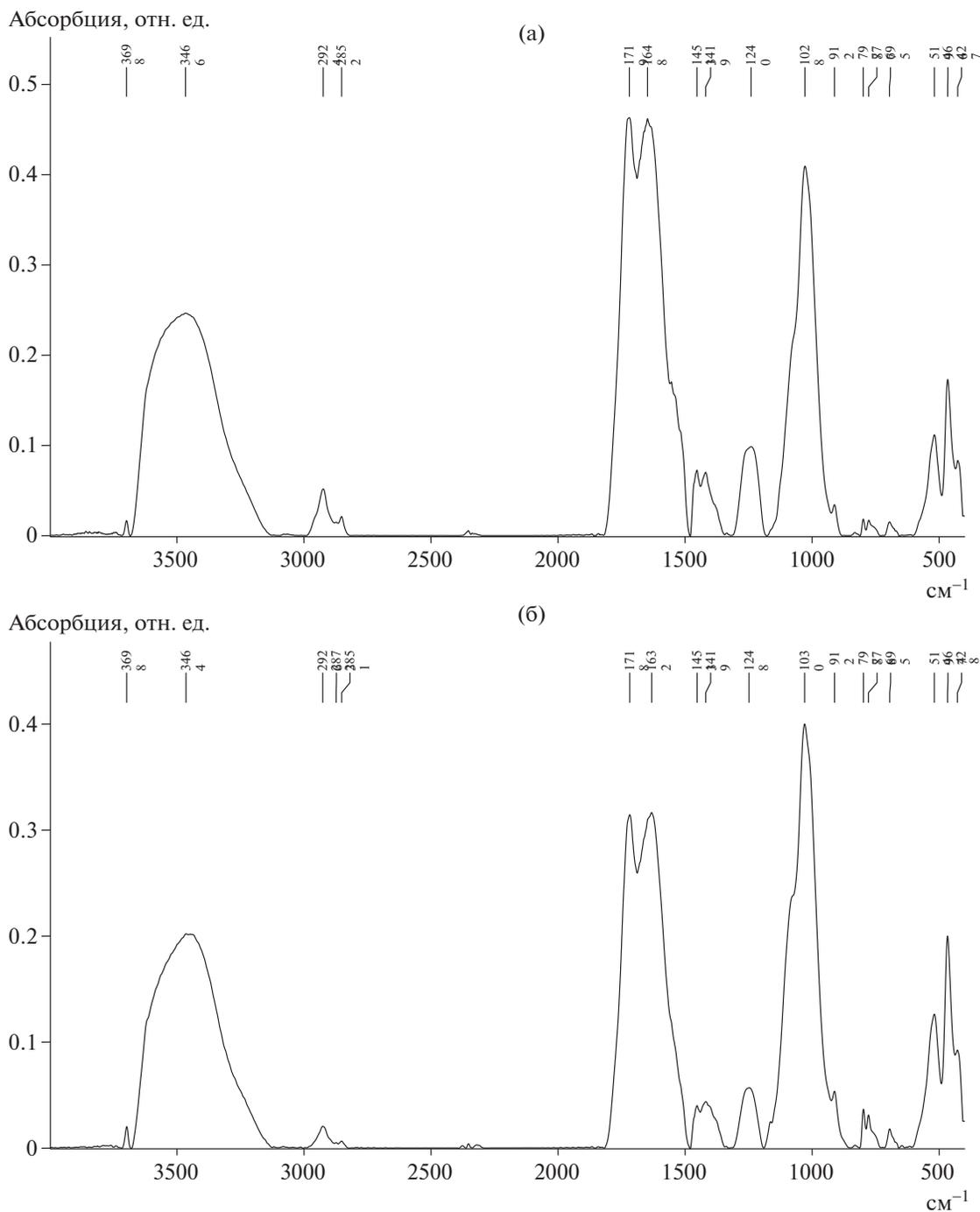


Рис. 3. Инфракрасный спектр гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы: (а) — под бессменным посевом ячменя, (б) — при возделывании культур в зерновом севообороте (бобовых культур 0%), (в) — при возделывании культур в полевом типичном севообороте (бобовых культур 28.6%), (г) — при возделывании культур в полевом 7-польном севообороте (бобовых культур 42.8%).

миновых кислот дерново-подзолистых почв. В структуре гуминовых кислот преобладали алифатические фрагменты, отношение С : Н составляло 1.20–1.67. Сходство ГК пахотных и целинных почв обусловлено практически одинаковым набором факторов образования: почвы, растений, влаги, тепла, микроорганизмов, различия —

качественным составом поступавшего в почву органического материала и его количества, различной интенсивностью антропогенного воздействия и случайностью сочетания факторов [1].

Инфракрасная спектроскопия является обязательным и важнейшим диагностическим методом исследования гумусовых веществ. Метод позво-

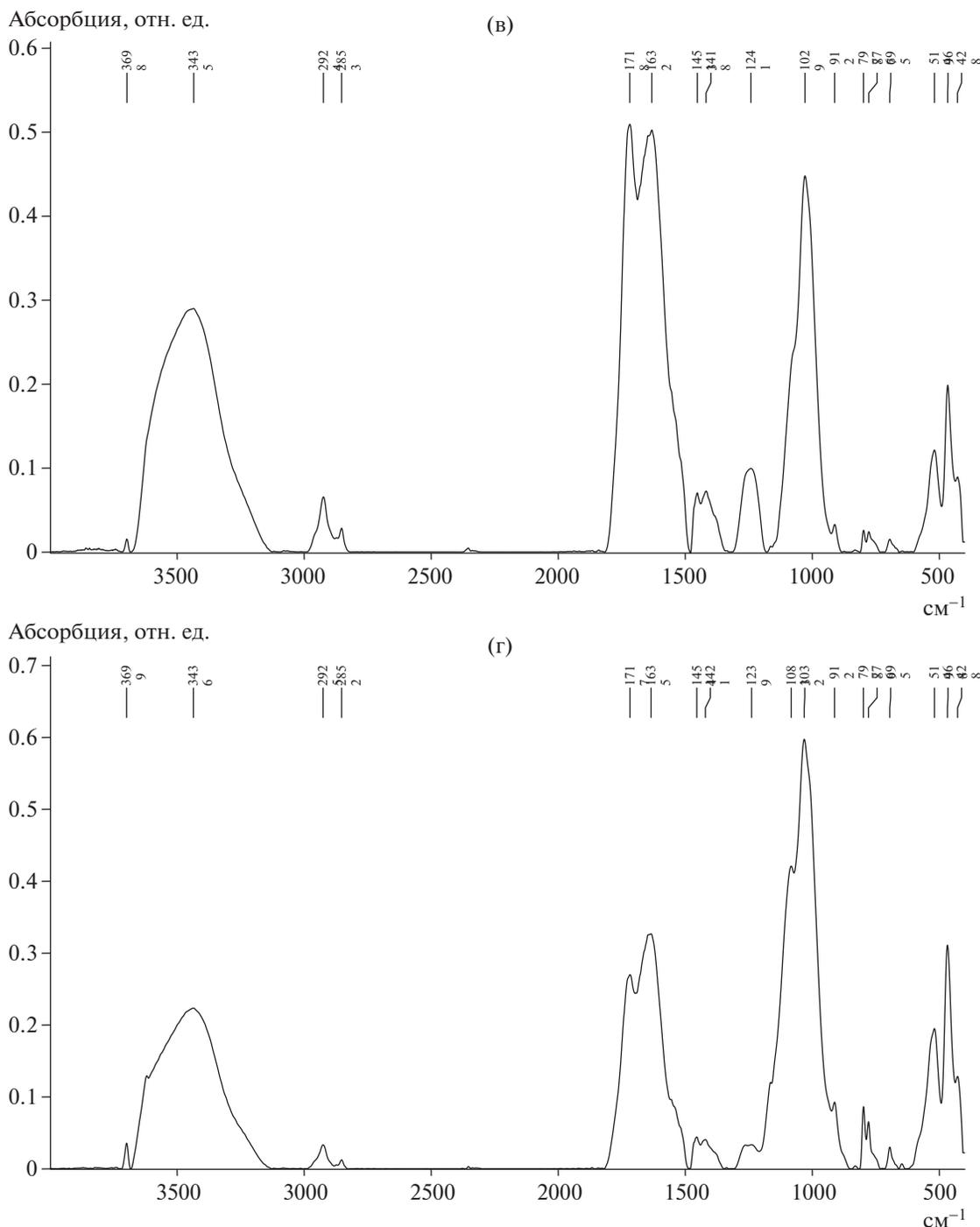


Рис. 3. Окончание.

ляет идентифицировать атомные группировки, дает информацию о типе связей и элементах структуры молекул гуминовых кислот [13, 25]. Совокупность и интенсивность полос поглощения позволяют судить о роли ароматических и алифатических фрагментов в структуре гуминовых кислот. При сравнительном изучении спектров было выявлено, что гуминовые кислоты из разных типов почв имели однотипные ИК-спек-

тры, что позволило говорить об общем принципе их построения. ИК-спектры используют как характерный диагностический признак гуминовых кислот, позволяют выявить и некоторые особенности, связанные с условиями их образования [27–29].

Инфракрасные спектры препаратов гуминовых кислот почвы под смешанным лесом и злако-

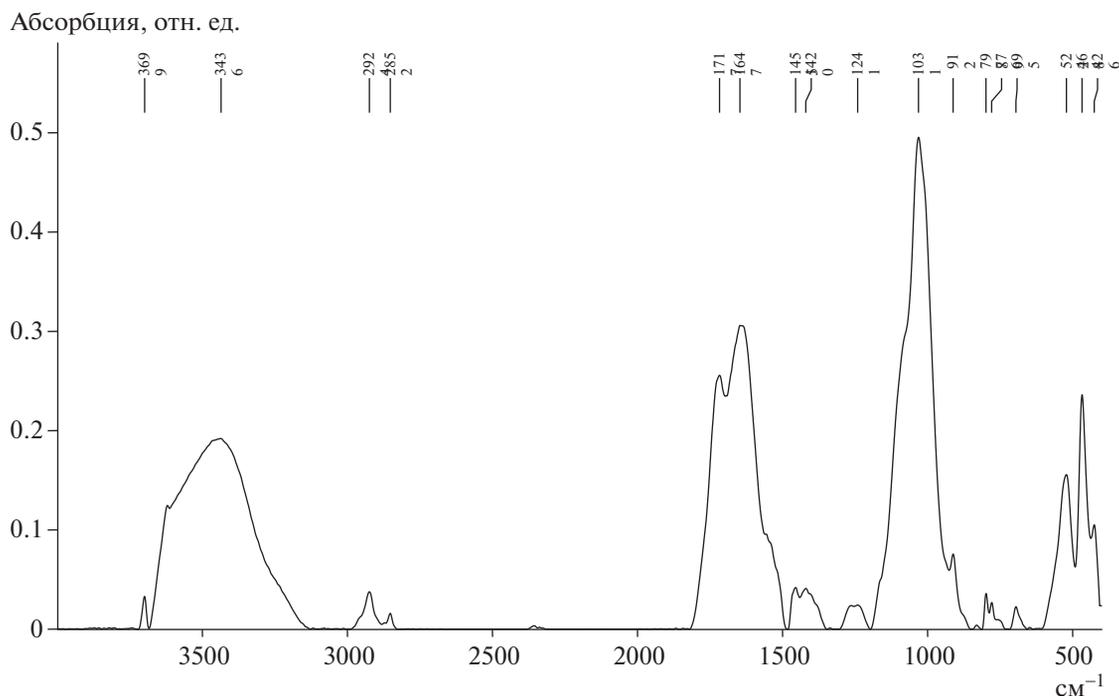


Рис. 4. Инфракрасный спектр гуминовых кислот залежной почвы.

во-разнотравным лугом были типичными для дерново-подзолистых почв (рис. 2). Они характеризуются бóльшим набором полос поглощения. Полосы поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями С–Н метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группировок. Более сильное поглощение в этой области отмечено в спектре ГК почвы злаково-разнотравного луга, что указывало на большее количество в их структуре алифатических компонентов сравнительно низкой молекулярной массы, чем в ГК под смешанным лесом. Широкая полоса поглощения в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ответственна за водородные связи. Интенсивное поглощение в области $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ обусловлено колебаниями групп $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот.

На присутствие ароматических группировок в агрегатах ГК указывала полоса поглощения при $1605\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями сопряженных двойных связей углеродных атомов. Полоса (плечо) в области 1510 см^{-1} свидетельствовала о наличии ароматических $\text{C}=\text{C}$ -связей в составе макромолекулы, однако интенсивность ее была слабой. Поглощение в области $1400\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ может быть отнесено к деформационным колебаниям связи С–Н в группах CH_2 . Полосы поглощения с максимумом при $1200\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями связи С–О простых эфиров и им подобных соедине-

ний. Возможно, поглощение в этой области вызвано ассиметричными валентными колебаниями в группах С–О–С, что подтверждалось характерными симметричными колебаниями этой группы в области 1030 см^{-1} .

Исследованные гуминовые кислоты почвы длительного стационарного опыта имели полосы поглощения в широком диапазоне длины волны от 500 до 4000 см^{-1} . Изученные приемы земледельческого использования оказали слабое влияние на наличие наиболее характерных атомных группировок и интенсивность полос поглощения, обусловленную колебаниями этих групп (рис. 3, 4). Интенсивная полоса поглощения при $3436\text{--}3465\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями групп ОН, связанных межмолекулярными водородными связями. Поглощение в данной области было максимальным для гуминовых кислот типичного севооборота и минимальным для почвы залежи. Полосы поглощения ($2929\text{--}2924$ и $2849\text{--}2875\text{ см}^{-1}$) обусловлены валентными колебаниями С–Н метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группировок. Наиболее интенсивно эти полосы поглощения проявились в спектрах гуминовых кислот типичного севооборота, что свидетельствовало о наличии в структуре этих кислот достаточного количества концевых метильных групп. Интенсивность этой полосы незначительна и практически одинакова для ГК зернового севооборота и

севооборота с высоким содержанием бобовых, что могло быть вызвано разрушением алифатических структур и, следовательно, уменьшением содержания в них метильных и метиленовых группировок. В случае гуминовых кислот типичного севооборота отметили обратное, т.е. интенсивность поглощения этих полос возрастала из-за увеличения содержания в них алифатических группировок. Наличие вышеуказанных групп подтверждено полосами поглощения в области 1454–1418 см^{-1} .

В области 1800–1300 см^{-1} наиболее четкими и интенсивными были полосы поглощения 1718–1719 и 1632–1647 см^{-1} , присутствующие у гуминовых кислот всех вариантов. Они могли быть обусловлены наличием карбоксилат-ионов и деформационными колебаниями NH_2 -амидов (полоса Амид II). Полоса 1719–1717 см^{-1} обусловлена колебаниями $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот [13]. Судя по степени выраженности этой полосы, наибольшее количество карбоксильных групп в своем составе имели гуминовые кислоты вариантов “типичный севооборот” и “бессменный ячмень”. Наиболее слабо колебания группы $>\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот были выражены в гуминовых кислотах почвы севооборота с высоким (42.8%) насыщением бобовыми культурами и в почве залежи. Остальные полосы поглощения могли быть связаны с деформационными колебаниями NH_2 -амидов (полосы Амид I и Амид II), т.е. соединений аминокислотного характера. По общему виду спектров можно предположить, что в составе гуминовых кислот исследованных вариантов присутствовали азотсодержащие структуры типа аминокислот. Полоса поглощения в области 1647–1632 см^{-1} была обусловлена валентными колебаниями группы $\text{C}=\text{C}$ ароматических структур в супрамолекулярных агрегатах гуминовых кислот. Наиболее интенсивно эта полоса проявилась на ИК-спектре типичного севооборота, наименее – на спектре гуминовых кислот залежной почвы.

В области волновых чисел 1300–500 см^{-1} трактовка полос поглощения достаточно затруднительна. В этой области могут проявляться кислородсодержащие группировки различной природы (спирты, эфиры, фенолы), т.е. группы OH. Можно предположить, что в пределах волновых чисел 1300–1000 см^{-1} полосы поглощения обусловлены кислородсодержащими группировками ГК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гуминовые кислоты, выделенные из пахотной почвы длительного опыта и ее целинных аналогов, по содержанию конституционных элементов (C, H, N, O, S) соответствовали средним показателям для класса гуминовых кислот дерново-подзолистых почв. Содержание углерода в ГК пахотной и целинной дерново-подзолистой почвы составило 28.3–33.5, водорода – 40.1–47.5, кислорода – 19.6–27.9, азота – 2.1–2.5 и серы – 0.1–0.2 ат.%. В структуре ГК преобладали алифатические фрагменты (соотношение $\text{H} : \text{C} = 1.20\text{--}1.67$). Различия ГК пахотных и целинных почв обусловлены качественным составом поступающего в почву органического материала, его количеством и интенсивностью антропогенного воздействия. Установлено, что насыщение полевого севооборота бобовыми культурами до 42.9% позволило повысить долю алифатических группировок в структуре гуминовых кислот почвы (отмечено максимальное соотношение $\text{H} : \text{C} = 1.67$). Ведение 5-польного зернового севооборота способствовало повышению доли устойчивых ароматических структур (отмечено минимальное соотношение $\text{H} : \text{C} = 1.20$), что свидетельствовало о преобладании процессов минерализации органического вещества над накоплением гуминовых веществ. Также в почве под зерновым севооборотом отмечено обеднение структуры ГК азотом (отмечено максимальное соотношение $\text{C} : \text{N} = 16.2$). Соотношение $\text{O} : \text{C}$ ГК в опыте возрастало с уменьшением антропогенной нагрузки на почву и было максимально в ГК залежи – 0.95. В почве залежи отмечена высокая степень окисленности гуминовых кислот ($W = +0.53$), что могло свидетельствовать о наиболее благоприятных условиях гумификации органического вещества.

Гуминовые кислоты, выделенные из почвы различных вариантов длительного опыта, имели однотипные ИК-спектры. По наличию полос поглощения в области 1718–1719 (колебания группы $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот) и 1632–1647 см^{-1} (валентные колебания сопряженных двойных связей) можно предположить, что в супрамолекулярных агрегатах присутствуют ароматические структуры, которые более интенсивно выражены в спектрах гуминовых кислот почвы в вариантах типичного севооборота и бессменного посева ячменя. Агрегаты гуминовых кислот почвы севооборота с высоким насыщением бобовыми и почвы под смешанным лесом имели более разветвленную структуру, по-видимому, они состоят из большого количества индивидуальных мономеров различной молекулярной массы с большим количеством алифатических группировок. Это подтвер-

ждается интенсивным поглощением в области 2929–2849, 1400–1470 см⁻¹, вызванным валентными колебаниями метильных и метиленовых группировок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov V.M., Tulina A.S., Semenova N.A., Ivanikova L.A.* Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: a review // *Euras. Soil Sci.* 2013. Т. 46. № 4. С. 355–368. <https://doi.org/10.1134/S106422931304011X>
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 // *Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева.* 2017. № 90. С. 3–38. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-3-38>
3. *Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavisev A.V., Perminova I.V.* Structure of humic acids in zonal soils from ¹³C-NMR data // *Euras. Soil Sci.* 2011. V. 44. P. 976–983. <https://doi.org/10.1134/S1064229311090043>
4. *Kleber M., Johnson M.G.* Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment // *Adv. Agron.* 2010. V. 106. P. 77–142.
5. *Wershaw R.L.* Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification // *Sci. Investigat. Rep.* 2004–5121. Virginia: U.S. Geological Survey, Reston, 2004. 44 p.
6. *Козут Б.М., Семенов В.М.* Эволюция доминирующих парадигм в учении о гумусе и почвенном органическом веществе // *Агрохимия.* 2015. № 12. С. 3–19.
7. *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. V. 85. P. 9–24.
8. *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? // *Front. Environ. Sci.* 2019. V. 7 (27). P. 1–6. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>
9. *Kholodov V.A., Farkhodov Yu.R., Yaroslavtseva N.V., Aydiev A.Yu., Lazarev V.I., Ilyin B.S., Ivanov A.L., Kulikova N.A.* Thermolabile and thermostable organic matter of chernozems under different land uses // *Euras. Soil Sci.* 2020. V. 53. P. 1066–1078. <https://doi.org/10.1134/S1064229320080086>
10. *Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M., McKnight D.M., Chen Y., Fahrenhorst 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. V. 48 (2). P. 217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
11. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humus substances: A novel understanding of humus chemistry and implications soil science // *Adv. Agron.* 2002. V. 75. P. 57–134. [https://doi.org/10.1016/s0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/s0065-2113(02)75003-7)
12. *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. V. 48. P. 207–216. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>
13. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
14. *Swift R.S.* Organic matter characterization (chap 35) // *Methods of soil analysis madison, wi* // *Soil Sci. Soc. Amer.* 1996. Part 3. P. 1018–1020.
15. *Агроклиматические ресурсы Пермской области / Под ред. Е.В. Григорчук. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 156 с.*
16. *Еремченко О.З., Шестаков И.Е., Москвина Н.В.* Почвы и техногенные поверхностные образования урбанизированных территорий Пермского Прикамья. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2016. 252 с.
17. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
18. *Звягинцев Д.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М.* Биология почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. 445 с.
19. *Завьялова Н.Е., Широких И.Г., Васбиева М.Т., Фомин Д.С.* Влияние типов землепользования на прокариотные сообщества и стабилизацию органического вещества дерново-подзолистой почвы // *Почвоведение.* 2021. № 2. С. 232–239. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21020167>
20. *Завьялова Н.Е., Васбиева М.Т., Фомин Д.С.* Микробная биомасса, дыхательная активность и азотфиксация в дерново-подзолистой почве Предуралья при различном сельскохозяйственном использовании // *Почвоведение.* 2020. № 3. С. 372–378. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20030120>
21. *Гасанова Е.С., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е.* Изменение элементного состава гуминовых кислот чернозема выщелоченного под влиянием удобрений и мелиорантов на примере культур топинамбура и озимой пшеницы // *Агрохимия.* 2018. № 11. С. 27–32. <https://doi.org/10.1134/S0002188118110042>
22. *Мильхеев Е.Ю., Цыбенков Ю.Б.* Элементный состав гуминовых кислот дерновых лесных и луговых почв Селенгинского дельтового района (Западное Забайкалье) // *Вестн. СВФУ.* 2018. № 1. С. 13–19.
23. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 248 с.
24. *Горбов С.Н., Безуглова О.С.* Элементный состав гуминовых кислот почв урбанизированных территорий (на примере Ростова-на-Дону) // *Почвоведение.* 2013. № 11. С. 1316–1324. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13090025>
25. *Мотузова Г.В., Дерхам Х.М., Степанов А.А.* Сравнительная характеристика гуминовых кислот пахотных почв таежной, степной и полупустынной зон // *Почвоведение.* 2012. № 11. С. 1171–1180.
26. *Абакумов Е.В.* Элементный состав и структурные особенности гуминовых веществ молодых подзолов, формирующихся на отвалах песчаного карьера // *Почвоведение.* 2009. № 6. С. 666–673.

27. Старых С.Э., Курьянов А.Н., Белопухов С.Л., Мазиров М.А. Изучение влияния длительного применения удобрений на органическое вещество дерново-подзолистой почвы методом ИК-спектроскопии // *Агрохим. вестн.* 2019. № 2. С. 17–22. <https://doi.org/10.24411/0235-2516-2019-109999021>
28. 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 ос-
новных типов почв. *Сообщ. 1 // Агрохимия.* 2019. № 10. С. 3–15. <https://doi.org/10.1134/S0002188119100120>
29. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А., Дугаржав Ж., Исмагилов З.Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // *Химия тверд. топлива.* 2019. № 3. С. 19–25. <https://doi.org/10.1134/S0023117719030137>

Elemental Composition and Structure of Humic Acids in Sod-Podzolic Soil of a Long-Term Stationary Experiment and Its Virgin Analogs

N. E. Zavyalova^{a,#}, M. T. Vasbieva^a, and D. S. Fomin^a

^aPerm Federal Research Center of Ural Branch RAS
ul. Kultury 12, Perm region, Perm district, s. Lobanovo 614532, Russia

[#]E-mail: nezavyalova@gmail.com

The elemental composition and structure of humic acids of arable sod-podzolic heavy loamy soil were studied and compared with virgin analogues (mixed forest, grass-grass meadow) and fallow. It was found that the saturation of the field crop rotation with legumes up to 42.9% allowed to increase the proportion of aliphatic groupings in the structure of humic acids of the soil (the maximum ratio H : C = 1.67 was noted). Conducting a 5-field grain crop rotation contributed to an increase in the proportion of stable aromatic structures and depletion of the structure of humic acids with nitrogen (the minimum ratio H : C = 1.20 and the maximum C : N = 16.2 were noted). The highest content of oxygen-containing groups was determined in the composition of humic acids of fallow soil (C : O = 0.95). According to the results of IR-Fourier spectroscopy, aromatic structures were more intensely expressed in the spectra of humic acids of the soil of a typical crop rotation and permanent barley crops.

Key words: elemental analysis, atomic ratios, humic acids, IR-spectroscopy, crop rotations, fallow, permanent sowing of crops.