

АГРОХИМИЯ  
И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.445.2:631.417

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ  
ЦЕЛИННОЙ И ПАХОТНОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ  
ПОЧВЫ ПРЕДУРАЛЬЯ

© 2021 г. Н. Е. Завьялова<sup>а</sup>, \*, М. Т. Васбиева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
ул. Культуры, 12, с. Лобаново, Пермский край, 614532 Россия

\*e-mail: nezavyalova@gmail.com

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Изучен элементный состав и структура гуминовых кислот целинной и пахотной дерново-подзолистой почвы (Eutric Albic Retisols (Abruptic, Loamic, Cutanic)). Исследования проведены в Пермском крае на стационарных участках под смешанным лесом и в длительном опыте, заложенном в 1978 г. Содержание углерода в гуминовых кислотах дерново-подзолистой почвы варьировало от 30.7 до 34.6, водорода – 43.3–47.3, кислорода – 18.0–19.7 и азота – 2.1–2.6 ат. %. Установлено, что гуминовые кислоты целинной дерново-подзолистой почвы имели максимальное отношение Н : С (1.54), которое свидетельствует о преобладании алифатических структур. Внесение в почву возрастающих доз минеральных удобрений привело к увеличению доли ароматических структур с наибольшим содержанием углерода в составе гуминовых кислот, в варианте N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub> отношение Н : С составило 1.25. Здесь отмечена максимальная степень окисленности гуминовых кислот (–0.15). ИК-Фурье-спектры гуминовых кислот, выделенных из почвы длительного стационарного опыта, имели полосы поглощения карбоксильных, гидроксильных, метильных, метиленовых, метоксильных и других групп в широком диапазоне длин волн, но отличались от спектра гуминовых кислот целинной почвы интенсивностью валентных колебаний группировок. Значительно интенсивнее проявились колебания группы С=О ароматических колец в области 1605–1670 см<sup>-1</sup>, что подтверждает данные элементного состава о большем содержании ароматических фрагментов в гуминовых кислотах пахотной, чем целинной почвы.

*Ключевые слова:* элементный анализ, атомные отношения, степень окисленности гуминовых кислот, ИК-спектроскопия, минеральные удобрения

DOI: 10.31857/S0032180X21100142

ВВЕДЕНИЕ

Ранее считалось, что органическое вещество почвы состоит из стабильных и уникальных в химическом отношении соединений. Органическое вещество почвы подвергается непрерывному разрушению, создавая континуум более или менее разложившихся материалов разного размера, состава и структуры [19, 20].

Гуминовые кислоты (ГК) являются агрономически ценной фракцией органического вещества, так как проявляют 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 [10, 16].

Использование современных методов спектроскопического анализа, в частности методов

ядерного магнитного резонанса, позволило более детально охарактеризовать химический состав гуминовых веществ в почвах. Ученые пришли к выводу, что гуминовые вещества и ГК, в частности, не являются гетерополимерами, а представляют собой “супрамолекулярные ассоциации самособирающихся гетерогенных и относительно небольших молекул, образующихся в результате дегградации и разложения мертвого биологического материала” [22]. Формирование супрамолекулярных агрегатов обеспечивается невалентными взаимодействиями (ароматические π-π и гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и водородные связи) [7, 14, 15, 21–23].

Основным критерием определения гуминовых веществ по мнению Международного общества по гуминовым веществам (IHSS) и Американского общества почвоведов на сегодняшний день яв-

ляется растворимость в щелочах [17]. Разная растворимость гуминовых веществ в кислотных средах положена в основу их деления на ГК, фульвокислоты и неэкстрагируемый остаток (гумин).

Цель исследований — выявить влияние длительного применения минеральных удобрений на элементный состав и структуру ГК пахотной почвы и провести сравнение с целинным аналогом.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали дерново-подзолистую тяжелосуглинистую почву (Eutric Albic Retisols (Abruptic, Loamic, Cutanic)) полевого стационарного опыта, заложенного в 1978 г. на опытном поле Пермского НИИСХ ПФИЦ УрО РАН, и естественной экосистемы — под смешанным лесом. В стационарном опыте выбрали варианты: контроль (без удобрений),  $N_{60}P_{60}K_{60}$ ,  $N_{90}P_{90}K_{90}$ ,  $N_{150}P_{150}K_{150}$ .

Севооборот полевой восьмипольный с чередованием культур: чистый пар, озимая рожь, картофель, пшеница, клевер первого года пользования, клевер второго года пользования, ячмень, овес. Минеральные удобрения вносили под зерновые культуры и картофель, на клевере изучали последствие. За время проведения опыта внесено удобрений при дозе  $N_{60}P_{60}K_{60}$  — по 1560 кг д. в.,  $N_{90}P_{90}K_{90}$  — по 2340 кг д. в. и  $N_{150}P_{150}K_{150}$  — по 3900 кг д. в. НРК. Общая площадь делянки 120 м<sup>2</sup>, учетная 76.4 м<sup>2</sup>. Размещение вариантов рендомизированное.

Почвенные образцы отбирали в конце пятой ротации севооборота после уборки овса в слое 0–20 см с двух повторений в пяти точках на каждой делянке, под смешанным лесом — в слое 3–20 см. Смешанный почвенный образец составляли квартованием из индивидуальных проб. Препараты ГК выделяли по классической методике российской школы почвоведов, которая отличается от рекомендаций Международного гуминового общества (IHSS) [25] тем, что почву экстрагируют щелочью не менее трех раз на обычном воздухе, анализируют объединенный экстракт. Элементный состав ГК определяли на СНН-элементном анализаторе Perkin-Elmer (США) в шестикратной повторности. Количество кислорода вычисляли по разности (все расчеты приведены на обеззоленные препараты); ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex-80v (Bruker, Германия) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> при спектральном разрешении 2 см<sup>-1</sup>. Обработку спектров проводили с помощью пакета прикладных программ OPUS.

Характерной особенностью исследуемых почв является низкое содержание углерода в верхних слоях — под смешанным лесом — 1.57%, в пахотной почве — 1.04–1.25% (в зависимости от вари-

анта опыта), кислая реакция среды (рН 4.2 и 4.5–5.1 соответственно). Обогащенность почвы азотом под опытом средняя и высокая. Отношение валовых количеств С : N составляет 7.1–9.3, под смешанным лесом — 5.9. Изучаемые почвы по ориентировочной шкале обогащенности почвы микрофлорой соответствуют грациям “очень бедные” и “бедные” [6]. Целинная почва характеризовалась минимальным содержанием всех видов микроорганизмов. Оценка состояния микробного сообщества целинной и пахотной дерново-подзолистых почв позволила установить, что в условиях достаточной обеспеченности элементами минерального питания сохранность органического вещества почвы улучшается, так как процессы микробного разложения стойких соединений углерода подавлены [4]. Содержание углерода микробной биомассы варьировало в вариантах опыта от 290 на контроле до 366 мкг/г почвы при  $N_{150}P_{150}K_{150}$ . Интенсивность субстратиндуцированного дыхания (СИД) увеличивалась при внесении минеральных удобрений в возрастающих дозах. Максимальную величину СИД (9.12) зафиксировали при применении  $N_{150}P_{150}K_{150}$ , что превышало СИД в контроле в 1.3 раза [5].

Исследования проводили в IV агроклиматическом районе Пермского края. В физико-географическом отношении район находится в подзоне южной тайги и хвойно-широколиственных лесов [1]. В соответствии с почвенно-экологическим районированием территория Пермского края относится к Вятско-Камской почвенной провинции [3]. Климат умеренно-континентальный с холодной, продолжительной, снежной зимой и теплым коротким летом. Сумма средних суточных температур >10°C составляет 1700–1900°C. Длительность периода активной вегетации с температурой >10°C в среднем 115 дней, с температурой >15°C — 60 дней. Район относится к зоне достаточного увлажнения: ГТК 1.4, осадков за год выпадает 470–500 мм, испаряемость с поверхности почвы составляет около 340 мм. Число дней со снежным покровом в среднем составляет 176 [1, 8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые ГК по содержанию конституционных элементов (С, Н, N, O) соответствуют средним показателям [10] для класса дерново-подзолистых почв (табл. 1). Формирование ГК в целинной почве под смешанным лесом проходит со значительным участием алифатических структур меньшей степени гумификации органического вещества, чем в пахотной почве длительного опыта. В ГК почвы под смешанным лесом наблюдали наименьшее количество атомов углерода и наибольшее — атомов водорода соот-

**Таблица 1.** Элементный состав, атомные отношения и степень окисленности (*W*) гуминовых кислот пахотной и целинной дерново-подзолистой почвы

Вариант	Содержание, %				Атомные отношения			<i>W</i>
	С	Н	О	Н	Н : С	О : С	С : N	
Без удобрений	<u>37.44</u>	<u>4.39</u>	<u>28.36</u>	<u>3.28</u>	1.41	0.57	13.29	-0.27
	32.70	46.07	18.59	2.46				
N <sub>60</sub> P <sub>60</sub> K <sub>60</sub>	<u>35.17</u>	<u>4.11</u>	<u>25.63</u>	<u>3.06</u>	1.40	0.55	13.41	-0.31
	33.00	46.26	18.05	2.46				
N <sub>90</sub> P <sub>90</sub> K <sub>90</sub>	<u>40.62</u>	<u>4.64</u>	<u>29.49</u>	<u>3.71</u>	1.37	0.54	12.77	-0.28
	33.34	45.74	18.14	2.61				
N <sub>150</sub> P <sub>150</sub> K <sub>150</sub>	<u>39.31</u>	<u>4.10</u>	<u>28.92</u>	<u>3.05</u>	1.25	0.55	15.03	-0.15
	34.56	43.26	19.08	2.30				
Лес смешанный	<u>23.28</u>	<u>3.02</u>	<u>20.08</u>	<u>1.84</u>	1.54	0.64	14.92	-0.26
	30.73	47.33	19.70	2.06				
HCP <sub>05</sub>	2.1	0.2	1.7	0.3				

Примечание. Над чертой – массовая доля, под чертой – атомная доля (все расчеты приведены на обеззоленные препараты). HCP<sub>05</sub> представлена для массовой доли.

ветственно. Здесь отмечено максимальное отношение Н : С (1.54).

В пахотной почве исследуемые ГК имели свои особенности, их состав зависел от применяемых доз удобрений. Отмечено достоверное увеличение содержания углерода в супрамолекулярных агрегатах ГК с увеличением дозы минерального удобрения от 32.70 на контроле до 34.56 ат. % при максимальной дозе NPK. Изменения в содержании водорода и азота имели обратную тенденцию. Процесс трансформации органического вещества при внесении минеральных удобрений сопровождался окислением ГК, содержание в них кислорода увеличивалось от 18.59 в варианте без удобрений до 19.08 ат. % при N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub>. Во всех вариантах отношение Н : С > 1, что свидетельствует о преобладании алифатических фрагментов в структуре ГК. Отмечена тенденция уменьшения отношения Н : С в составе ГК с увеличением дозы NPK. ГК почвы в варианте N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub> имели наибольшее содержание углерода среди исследуемых вариантов опыта и наименьшее водорода. Полученное соотношение Н : С в ГК этого варианта указывает на большую долю ароматических фрагментов в их структуре по сравнению с другими вариантами длительного стационарного опыта (рис. 1).

Количество азота в составе ГК целинной почвы и почвы длительного стационарного опыта варьировало от 2.06 до 2.61 ат. %. Наименьшее содержание азота наблюдали в ГК целинной почвы. В почве длительного стационарного опыта ГК в варианте N<sub>90</sub>P<sub>90</sub>K<sub>90</sub> более насыщены азотом, чем в других вариантах, и характеризовались самым узким отношением С : N 12.77.

Процесс гумификации сопровождается повышением степени окисленности ГК. ГК изучаемых

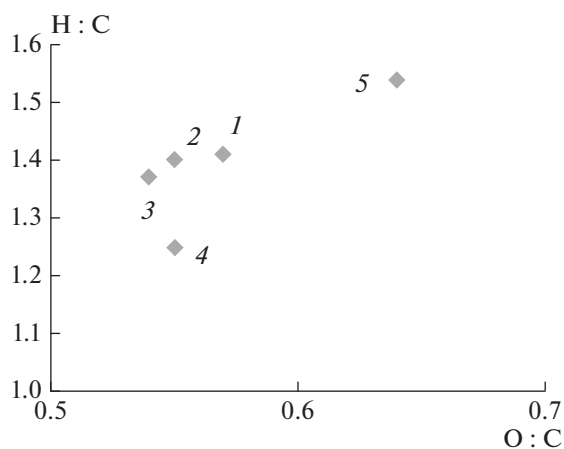
дерново-подзолистых почв имели восстановленный характер (-0.15...-0.31). Степень окисленности ГК целинной почвы и пахотной почвы контрольного варианта длительного опыта была на одном уровне. Отмечено увеличение степени окисленности при длительном внесении минеральных удобрений в дозе N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub>.

Трансформация органического вещества в варианте без удобрений протекала в направлении образования ГК с преобладанием алифатических структур, что свидетельствует о слабой степени гумификации растительных остатков.

Таким образом, в почвенно-климатических условиях Предуралья формируются ГК с преобладанием в их составе алифатических структур. Внесение в почву возрастающих доз минеральных удобрений увеличивает интенсивность процессов минерализации гуминовых веществ и способствует накоплению в составе супрамолекулярных агрегатов ГК ароматических структур с наибольшим содержанием углерода. В этом же ряду нарастает обогащенность ГК кислородом, повышается относительная степень окисленности [2, 9, 10].

Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность идентифицировать атомные группировки, дает информацию о типе связей и элементах структуры “молекулярных ансамблей” ГК. Совокупность и интенсивность полос поглощения позволяют судить о роли ароматических и алифатических фрагментов в структуре ГК [11–13, 18, 24].

Анализ ИК-Фурье спектров показал, что исследуемые ГК имели полосы поглощения в широком диапазоне длины волн от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Целинная почва под лесом характеризовалась на-



**Рис. 1.** Диаграмма атомных отношений ГК дерново-подзолистой почвы длительного опыта и смешанного леса: 1 – без удобрений, 2 –  $N_{60}P_{60}K_{60}$ , 3 –  $N_{90}P_{90}K_{90}$ , 4 –  $N_{150}P_{150}K_{150}$ , 5 – лес смешанный.

личием слабых полос поглощения при 2960, 2925, 2874 и 2861  $cm^{-1}$ , которые обусловлены валентными колебаниями С–Н метильных ( $CH_3$ ) и метиленовых ( $CH_2$ ) группировок (рис. 2). Спектры ГК целинной почвы имели среднюю интенсивность поглощения в области 3380–3390  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о наличии в составе исследуемого вещества гидроксильных групп ОН, связанных межмолекулярными водородными связями. Полосу средней интенсивности в области 1630–1650  $cm^{-1}$  можно отнести к колебаниям амидной группы. Валентные колебания в области 1716 и 1286  $cm^{-1}$  связаны с наличием кислородсодержащих функциональных групп – карбоксильных групп ( $>C=O$  карбоновых кислот). Интенсивная полоса поглощения в области 1030  $cm^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, связанных с первичными атомами углерода. На незначительное присутствие ароматических колец в молекулах ГК указывают полосы поглощения при 1605–1670  $cm^{-1}$ , которые обусловлены валентными колебаниями сопряженных двойных связей углеродных атомов. Полоса слабой интенсивности в области 1642  $cm^{-1}$  свидетельствует о наличии ароматических связей в составе молекулы ГК. О высокой степени замещения бензольных колец можно судить по отсутствию выраженной полосы в области 3030  $cm^{-1}$ . Полученные результаты ИК-Фурье спектров говорят о том, что супрамолекулярные агрегаты ГК целинной дерново-подзолистой почвы характеризуются небольшим количеством ароматических фрагментов и значительно большим участием в их молекулах алифатических структур, что свидетельствует о низкой степени гумификации органического вещества.

ИК-Фурье-спектры ГК, выделенные из почвы длительного стационарного опыта, характеризовались аналогичным набором полос с ГК целинной почвы, но отличались интенсивностью валентных колебаний группировок и зависели от дозы вносимых удобрений (рис. 3). Следует отметить более интенсивное поглощение  $>C=O$ -группы карбоновых кислот в области поглощения 1700–1720  $cm^{-1}$  на всех спектрах ГК пахотной почвы опыта. Максимальное поглощение отмечено для ГК варианта  $N_{150}P_{150}K_{150}$ . В спектрах почвы различных вариантов длительного стационарного опыта значительно интенсивнее проявились колебания группы  $C=O$  ароматических колец в области 1605–1670  $cm^{-1}$ , что указывает на большую степень гумификации органического вещества в пахотной почве, чем в целинной. Наличие интенсивных полос поглощения при 3394 и 2927  $cm^{-1}$  обусловлено ассиметричными валентными колебаниями С–Н метильных ( $CH_3$ ) и метиленовых ( $CH_2$ ) группировок. Наличие этих групп подтверждается полосой поглощения в области 1382–1450  $cm^{-1}$ . Полоса поглощения при 1400–1470  $cm^{-1}$  может быть отнесена к деформационным колебаниям связи С–Н в группах  $CH_2$ . Полосы поглощения с максимумом при 1200–1280  $cm^{-1}$  обусловлены колебаниями связи С–О простых эфиров и им подобных соединений. Возможно, это вызвано ассиметричными валентными колебаниями в группах С–О–С. Симметричным валентным колебаниям в этой группе соответствуют полосы 1030  $cm^{-1}$ . Судя по интенсивности полос поглощения, ГК варианта  $N_{150}P_{150}K_{150}$  характеризуется большим количеством ароматических компонентов в составе супрамолекулярных агрегатов по сравнению с ГК целинной почвы и почвы контрольного варианта опыта.

Таким образом, чем больше доза минеральных удобрений (NPK), тем интенсивнее идут процессы минерализации свежего органического вещества, в составе ГК увеличивается доля ароматических структур, это подтверждают данные элементного анализа (отношение Н : С в ГК варианта  $N_{150}P_{150}K_{150}$  составило 1.25) и ИК-спектроскопии (более интенсивные колебания группы  $C=O$  ароматических колец в области 1605–1670  $cm^{-1}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ГК целинной дерново-подзолистой почвы имели максимальное отношение Н : С (1.54), что свидетельствует о формировании супрамолекулярных агрегатов со значительным участием в их строении алифатических структур низкой степени гумификации органического вещества. Это подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии. Возделывание сельскохозяйственных куль-

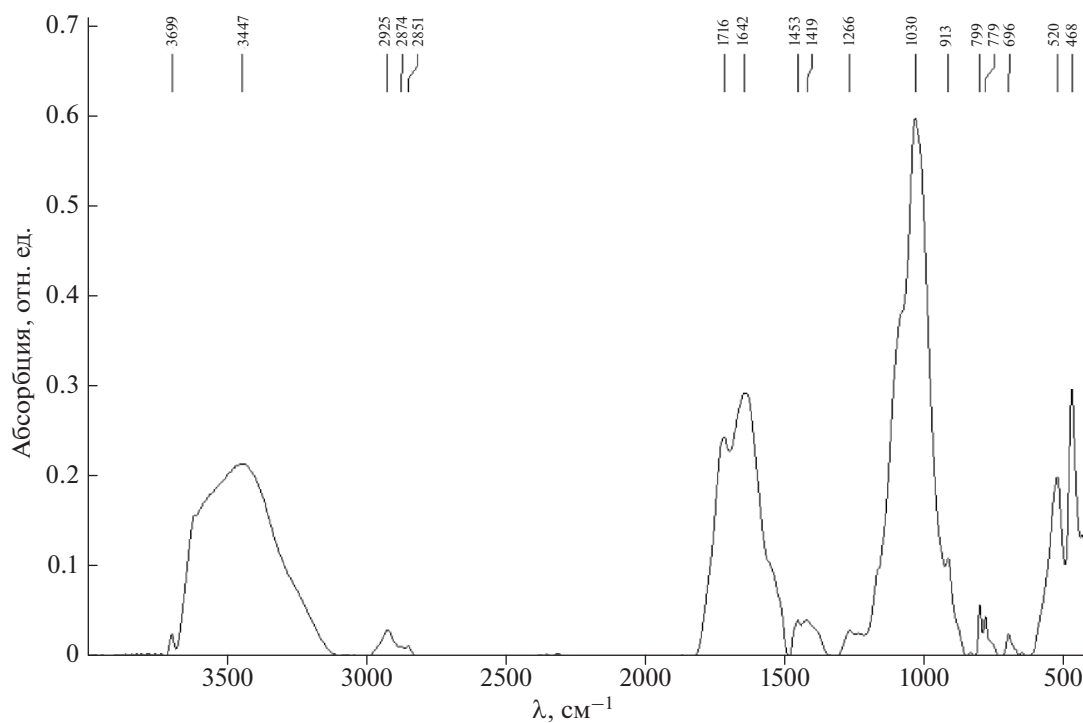


Рис. 2. ИК-спектры ГК дерново-подзолистой почвы под смешанным лесом.

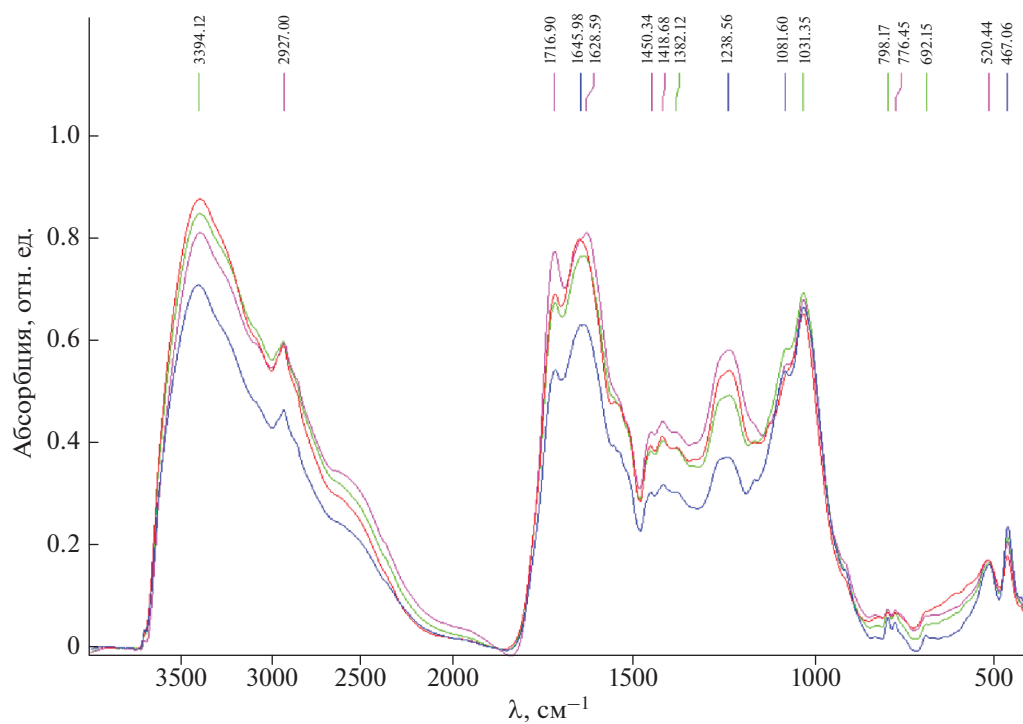


Рис. 3. ИК-спектры ГК дерново-подзолистой почвы длительного опыта: 1 – без удобрений (зеленый), 2 – N<sub>60</sub>P<sub>60</sub>K<sub>60</sub> (синий), 3 – N<sub>90</sub>P<sub>90</sub>K<sub>90</sub> (красный), 4 – N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub> (розовый).

тур в полевом восьмипольном севообороте в сочетании с длительным внесением минеральных удобрений  $N_{150}P_{150}K_{150}$  привело к усложнению структуры ГК почвы. ГК характеризовались наименьшим отношением  $N : C$  (1.25), что указывает на большую долю ароматических фрагментов в их составе. Отмечена максимальная степень окисленности ГК (-0.15) при внесении НРК по 150 кг д. в./га. В ИК-Фурье-спектрах почвы различных вариантов длительного стационарного опыта значительно интенсивнее проявились колебания группы  $C=O$  ароматических колец в области 1605–1670  $cm^{-1}$ , что подтверждает данные элементного состава о более высоком содержании ароматических фрагментов в ГК пахотной, чем целинной почвы.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроклиматические ресурсы Пермской области / Под ред. Е.В. Григорчук. Л.: Гидрометеоздат, 1979. 156 с.
2. Гасанова Е.С., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е. Изменение элементного состава гуминовых кислот чернозема, выщелоченного под влиянием удобрений и мелиоранта на примере культур топинамбура и озимой пшеницы // *Агрехимия*. 2018. № 11. С. 27–32. <https://doi.org/10.1134/S0002188118110042>
3. 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.
4. Завьялова Н.Е., Ковалевская Н.П., Шаравин Д.Ю. Влияние длительного применения минеральных удобрений на экофизиологические показатели микробоценозов дерново-подзолистой почвы Предуралья // *Агрехимия*. 2020. № 1. С. 3–8. <https://doi.org/10.31857/S0002188120010147>
5. Завьялова Н.Е., Широких И.Г., Косолапова А.И., Широких А.А. Микробная трансформация органического вещества дерново-подзолистой почвы Предуралья при различном использовании и внесении минеральных удобрений // *Теоретическая и прикладная экология*. 2019. № 1. С. 100–111. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2019-1-102-110>
6. Звягинцев Д.Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей // *Почвоведение*. 1978. № 6. С. 48–54.
7. Иванов А.Л., Когут Б.М., Семенов В.М., Тюрина Оберландер М., Ваксман Шанбахер Н. // *Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева*. 2017. Вып. 90. С. 3–38. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-3-38>
8. Кортаев Н.Я. Почвы Пермской области. Пермь: Кн. изд-во, 1962. 278 с.
9. Мильхеев Е.Ю., Цыбенков Ю.Б. Элементный состав гуминовых кислот дерновых лесных и луговых почв Селенгигского дельтового района (Западное Забайкалье) // *Вестник СВФУ*. 2018. № 1. С. 13–19. <https://doi.org/10.25587/SVFU.2018.63.10532>
10. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск ун-та, 1990. 325 с.
11. Панкратов К.Г., Щелоков В.И., Сазонов Ю.Г. Обзор современных методов исследования гуминовых кислот // *Плодородие*. 2005. № 4. С. 19–24.
12. 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. <https://doi.org/10.24411/0235-2516-2019-109999021>
13. Шевицова Л.К., Черников В.А., Сычев В.Г., Беличенко М.В., Рухович О.В., Иванова О.И. Влияние длительного применения удобрений на состав, свойства и структурные характеристики гумусовых кислот основных типов почв. Сообщение 1 // *Агрехимия*. 2019. № 10. С. 3–15. <https://doi.org/10.1134/S0002188119100120>
14. 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. in Environ. Sci*. 2019. V. 7. P. 1–6. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>
15. 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 // *Eurasian Soil Science*. 2020. V. 53. P. 1066–1078. <https://doi.org/10.1134/S1064229320080086>
16. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. Structure of humic acids in zonal soils from  $^{13}C$ -NMR data // *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. P. 976–983. <https://doi.org/10.1134/S1064229311090043>
17. 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>
18. Larionova A.A., Zolotareva B.N., Kvitkina A.K., Kudryarov V.N., Kolyagin Y.G., Kaganov V.V. Composition of structural fragments and the mineralization rate of organic matter in zonal soils // *Eurasian Soil Science*. 2015. V. 48. P. 1110–1119. <https://doi.org/10.1134/S1064229315100063>
19. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68.
20. 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 // *Sci. Total Environ*. 2020. V. 720. № 137395. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137395>
21. 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. P. 217–232.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>
22. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humus substances: A novel understanding of humus chemistry and implications soil science // *Adv. Agronomy.* 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)
23. *Semenov V.M., Tulina A.S., Semenova N.A., Ivannikova L.A.* Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: a review // *Eurasian Soil Science.* 2013. V. 46. № 4. P. 355–368.  
<https://doi.org/10.1134/S106422931304011X>
24. *Stepanov A.A.* Specificity of humic substances extracted from fissures and genetic horizons of peat-podzolic soil // *Eurasian Soil Science.* 2008. V. 41. P. 837–843.  
<https://doi.org/10.1134/S106422930808005X>
25. *Swift R.S.* Organic matter characterization (chap 35) // *Methods of soil analysis.* Madison, 1996. Part 3. P. 1018–1020.

## Elemental Composition and Structure of Humic Acids of Integral and Arable Sod-Podzolic Soils of the Pre-Urals

N. E. Zavyalova<sup>1, \*</sup> and M. T. Vasbieva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Perm Research Institute of Agriculture of the Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Lobanovo, 614532 Russia*

*\*e-mail: nezavyalova@gmail.com*

We studied the elemental composition and structure of humic acids isolated from virgin and arable sod-podzolic soil (Eutric Albic Retisols (Abruptic, Loamic, Cutanic)). The studies were carried out in the Perm Krai on stationary sites under mixed forest and in the long-term experiment started in 1978. The content of carbon in the humic acids of the sod-podzolic soil varied from 30.7 to 34.6 of hydrogen – from 43.3 to 47.3, of oxygen – from 18.0 to 19.7, and of nitrogen – from 2.1 to 2.6%. It was found that humic acids of virgin sod-podzolic soil had a maximum H : C ratio (1.54), which indicates the predominance of aliphatic structures in their composition. The soil amendment by mineral fertilizers into the soil led to an increase in aromatic structures with the highest carbon content in the composition of humic acids; in the N<sub>150</sub>P<sub>150</sub>K<sub>150</sub> variant, the H : C ratio was 1.25. This variant shows the maximum oxidation state of humic acids (–0.15). The FTIR spectra of humic acids isolated from the soil of a long-term stationary experiment had absorption bands of carboxyl, hydroxyl, methyl, methylene, methoxyl, and other groups in a wide wavelength range, but differed from the spectrum of humic acids in virgin soil in the intensity of stretching vibrations of the groups. The vibrations of the C=O group of aromatic rings in the range of 1605–1670 cm<sup>–1</sup> was significantly more intense, which confirms the data on the elemental composition of a higher content of aromatic fragments in humic acids of arable soil than in virgin soil.

*Keywords:* elemental analysis, atomic relations, the degree of oxidation of humic acids, IR spectroscopy, mineral fertilizers