

ЯКІСТЬ ҐРУНТУ SOIL QUALITY

УДК 631.816:631.45:631.417.2

Трансформація гумусових речовин дерново-підзолистого ґрунту за тривалого внесення добрив

Є. В. Скрильник¹, О. М. Пузняк², А. М. Кутова^{1*}, К. С. Артем'єва¹,
В. П. Москаленко¹

¹ Національний науковий центр "Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського", Харків, Україна

² Волинська державна сільськогосподарська дослідна станція Інституту сільського господарства Західного Полісся, с. Рокині, Волинська область

*E-mail: kutova.ang@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ	АНОТАЦІЯ
Отримано 26.08.2022 Отримано після доопрацювання 08.09.2022 Затверджено до видання 13.10.2022 Доступно онлайн 01.12.2022	У статті висвітлено результати дослідження закономірностей трансформації гумусових речовин на різних рівнях їх структурної організації за тривалого внесення добрив на фоні вапнування дерново-підзолистого супіщаного ґрунту в умовах польового дослід у Західному Поліссі України. Виявили, що низький рівень вмісту хімічно активних органічних речовин у складі гумусу дерново-підзолистих ґрунтів, викликаний зональними особливостями гумусоутворення, може бути позитивно корегований шляхом удобрення. Тривале застосування органічних і мінеральних добрив інтенсифікує процес новоутворення гумінових кислот і формування їх рухомих форм — відношення $S_{гк1} / S_{фк1}$ становить 0,28 на контролі без добрив і 0,33–0,88 на варіантах удобрення на фоні вапнування. За органо-мінеральної системи удобрення утворюються найбільш сприятливі умови для гуміфікації органічних речовин, однак тип гумусу залишається фульватним — відношення $S_{гк} / S_{фк}$ становить 0,93 на контрольному варіанті і 0,41 — на фоні вапнування. Також системи удобрення впливали на перерозподіл полідисперсності гумінових кислот, що характеризувалося зменшенням гетерогенності складу гідрофобних молекулярних агрегатів. У широкому діапазоні від 1800 см ⁻¹ до 2500 см ⁻¹ виявлено зміну направленості лінії інтегрованого спектру гумінових кислот ґрунту на фоні CaCO ₃ зліва направо, що пов'язано зі зміною молекулярних параметрів. За результатами хроматографічного аналізу встановлено, що профілі молекулярного розподілу гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту відповідають класу гумусових речовин. Перша фракція характеризується асоціатами молекул більшого розміру полярного складу. Відновлення гумінових кислот відбувалося переважно за рахунок високомолекулярних структур, найбільш чутливих до застосування добрив.
Ключові слова: дерново-підзолистий ґрунт; внесення добрив; трансформація; гумінові кислоти; інфрачервона спектроскопія; хроматографічний аналіз	

* E-mail: kutova.ang@gmail.com

Форма цитування: Скрильник Є.В., Пузняк О.М., Кутова А.М., Артем'єва К.С., Москаленко В.П. Трансформація гумусових речовин дерново-підзолистого ґрунту за тривалого внесення добрив. *Агрохімія і ґрунтознавство*. Міжвід. тем. наук. збірник. 2022. Вип. 93. Харків: ННЦ "ІГА ім. О.Н. Соколовського". С. 4–11. <https://doi.org/10.31073/acss93-01>

1. Постановка проблеми

У зоні Полісся переважають дерново-підзолисті ґрунти, підзолистий процес який зумовлює підвищений винос мінеральних та органічних речовин з верхніх шарів ґрунту, слабкість процесу гуміфікації та інтенсивне розкладання органічних добрив. Тому найчастіше дерново-підзолисті ґрунти слабо гумусовані з вмістом гумусу близько 1 %. Ефективним засобом підвищення продуктивності дерново-підзолистих ґрунтів є збалансоване застосування добрив і меліорантів.

Підвищена чутливість гумусової системи дерново-підзолистих ґрунтів в умовах сучасного незбалансованого землеробства зумовлює необхідність контролювати стан гумусових речовин. За думкою М.Ф. Овчинникової [1], на прикладі дерново-підзолистих ґрунтів, можливе більш точне дослідження ранньої індикації ознак несприятливих змін властивостей гумусу, розробки способів їх своєчасного коригування, виявлення показників, інформативних в оцінці ознак деградації або реградації гумусу.

Гумусові речовини за класифікацією розділяються на специфічні гумусові речовини та неспецифічні сполуки. Своєю чергою специфічні гумусові речовини розділяються на три групи: 1) гумінові кислоти (ГК); 2) фульвокислоти (ФК); 3) негідролізований залишок (гумін) [2]. Гумін є сукупністю гумінових і фульвокислот і на відмінність від останніх є більш стійким до розкладання мікроорганізмами.

За дослідженнями [3], тривале (60 років) застосування мінеральних добрив у 8-пільній сівозміні на легкосуглинковому дерново-підзолистому ґрунті знизило вміст гумусу на 40 %, що також супроводжувалося зміною основних параметрів його складу: зменшення вмісту гумінових кислот, посилення фульватизації, збіднення органічної речовини ґрунту активними сполуками, що легко мінералізуються. Низький рівень вмісту хімічно і фізіологічно активних органічних речовин у складі гумусу дерново-підзолистих ґрунтів призводить до незахищеності стійкої, центральної частини макромолекули ГК, викликаючи її трансформацію і піддаючи біологічному і хімічному руйнуванню, що призводить до зниження вмісту загального вуглецю і втрати родючості.

У дослідах на легкосуглинкових дерново-підзолистих ґрунтах органічні добрива підтримували рівень вмісту гумусу і покращували якість органічної речовини порівняно з контролем, а застосування мінеральної системи удобрення посилювало несприятливі природні властивості гумусу, погіршуючи його склад [4].

У ряді досліджень [5–7], підкреслено факт збільшення вмісту вуглецю в ґрунті за органо-мінеральної системи внесення добрив, порівняно з застосуванням мінеральних і органічних добрив окремо.

У різних агроумовах спостерігається ослаблення або активізація процесів новоутворення гумусових структур і їх полімеризація, що призводить до зміни вмісту, складу, структури і властивостей ГК. В умовах дефіциту гумусоутворювачів, підкислення і декальцинації, які спостерігаються за умов сільськогосподарського використання ґрунтів, без агрохімічних засобів або з одностороннім застосуванням мінеральних добрив, вже після 4-х років обробітку спостерігається фізико-хімічна деградація гумусу. Із зростанням тривалості сільськогосподарського використання ґрунту без агрохімічних засобів відзначено посилення цієї ознаки, а також істотне зниження процесу новоутворення гумінових кислот [8].

Одним із способів протидії втрат вуглецю з ґрунту є застосування добрив, які впливають на процес гуміфікації та утворення ГК [9–11]. Тому дослідження молекулярного розподілу та гідрофобно-гідрофільних властивостей ГК під дією систем удобрення є важливими та актуальними оскільки розкриття механізмів процесу гуміфікації та формування гумінових молекул на молекулярному рівні може протидіяти деградаційним процесам органічної речовини ґрунту [12]. Хімічний склад рослинного матеріалу та різні агрономічні прийоми є основними чинниками, які визначають властивості ГК [13–15]. Одним із параметрів, що змінюються в процесі гуміфікації, є ступінь полідисперсності молекул ГК та співвідношення гідрофобних та гідрофільних фракцій [16]. Зазначені параметри важливі в екологічному розумінні, оскільки співвідношення цих фракцій визначає розчинність, стійкість і, як результат, міграційну здатність ГК у профілі ґрунту.

Ексклюзивна гель-хроматографія успішно застосовується для вивчення молекулярного розподілу за розмірами молекул та гідрофобно-гідрофільними властивостями ГК у ґрунтах [13] за якою встановлено, що ГК мають більше співвідношення гідрофобних компонентів ніж гідрофільних [16], що узгоджується з сучасною парадигмою для гумінової супрамолекулярної організації [17–19].

Тому **метою** наших досліджень було встановлення закономірностей трансформації гумусових речовин дерново-підзолистого ґрунту на різних рівнях їхньої структурної організації за тривалого внесення добрив на фоні вапнування в умовах Західного Полісся.

2. Об'єкти і методи досліджень

Дослідження проводили на базі Волинської державної сільськогосподарської дослідної станції Інституту сільського господарства Західного Полісся (Волинська область, Луцький р-н, смт Рокині). Ґрунт — дерново-середньо підзолистий пилувато-супіщаний поверхнево оглеєний. Вихідна агрохімічна характеристика ґрунту у межах шару 0–20 см (стаціонарний дослід, закладений у 1966 р., поле №3): рН_{KCL} — 5,1; сума обмінних катіонів — 2,6 мг-екв./100 г ґрунту; вміст гумусу за методом Тюріна (ДСТУ 4289:2004) — 1,39 %; вміст рухомих сполук фосфору за методом Кірсанова (ДСТУ 4405:2005) — 39 мг/кг; вміст рухомих сполук калію за методом Маслової (ДСТУ 7907:2015) — 52 мг/кг.

Польовий стаціонарний дослід «Вплив основних видів добрив та їх поєднань на продуктивність сівозміни та властивості ґрунту». Схема варіантів дослідів: Без добрив (контроль); Фон — CaCO_3 ; мінеральна система удобрення — $\text{N}_{60}\text{P}_{40}\text{K}_{80}$ на фоні CaCO_3 ; органічна система — післядія гною 60 т/га, внесеного у 2018 році на фоні CaCO_3 ; органо-мінеральна система удобрення — післядія гною 60 т/га, внесеного у 2018 році + $\text{N}_{60}\text{P}_{40}\text{K}_{80}$ на фоні CaCO_3 .

Вапнування проводять один раз за ротацію сівозміни у нормі 5 т/га вапна. Загальна площа посівних ділянок 4,6 га, повторність чотирикратна. Площа елементарної ділянки 90 м², облікова площа — 50 м².

З мінеральних добрив застосовують аміачну селітру (33,4 %) під час передпосівного внесення та підживлення, амофос (Р — 51 %, N — 10 %) та хлористий калій (58–60 %) — в основне внесення восени. Гній ВРХ вносять двічі за ротацію під картоплю та кукурудзу. Тип сівозміни — польова (зерно-просапна).

Дослідження проводили на ділянках, де на той час вирощувалась сільськогосподарська культура — кукурудза на зерно, попередник — картопля.

Проби ґрунту відбирали з шару 0-20 см у трикратній повторності. Для формування змішаного зразка ґрунту на обліковій площі елементарної ділянки було відібрано 5 індивідуальних проб методом «конверту». Формування змішаних зразків ґрунту та готування їх до аналізування здійснювали згідно з вимогами ДСТУ 4287:2007.

Аналізування зразків ґрунту виконували за діючими нормативно-методичними документами в лабораторії органічних добрив і гумусу ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського» (свідоцтво про відповідність системи вимірювань вимогам ДСТУ ISO 10012:2005, № 01-0104/2017 та № 01-0084/2020 від 06.08.2020 р.): попереднє оброблення зразків за ДСТУ ISO 11464; визначання сухої речовини ґрунту та вологості гравіметричним методом за ДСТУ ISO 11465; визначання органічної речовини за методом Тюріна (ДСТУ 4289:2004); визначання групового та фракційного складу гумусу за методом Тюріна у модифікації Пономарьової та Плотнікової (ДСТУ 7828:2015); параметри гумусової системи оцінювали за системою показників [13], які перелічені далі у таблиці 2. Ступінь гуміфікації органічної речовини ґрунту визначали за рівнянням $\text{Сгк}/\text{Сзаг} \times 100$ %. Вміст гумусу визначали за коефіцієнтом перерахунку 2,09 (для дерново-підзолистих ґрунтів). Для оцінювання інтенсивності процесу гуміфікації на різних стадіях використовували значення співвідношення гумінових кислот першої та другої фракцій з відповідними фракціями фульвокислот; $\text{Сгк}_1/\text{Сфк}_1$ — для оцінювання інтенсивності процесу новоутворення гумінових кислот і формування їх рухомих форм; $\text{Сгк}_2/\text{Сфк}_2$ — для оцінювання інтенсивності процесу полімеризації гумусових структур та формування сполук, стійких до розкладання.

Молекулярне фракціонування зразків гумінових кислот за розмірами молекул проводили за допомогою ексклюзивної (проникаючої) гель-хроматографії низького тиску на сефадексі G-200 з широким діапазоном розділення суміші молекул (діапазон розділення для біополімерів з довільною просторовою структурою від 1000 до 600 000 Да). Фракціонування зразків ГК проводили на традиційній хроматографічній колонці із загальним робочим об'ємом 70 мл за загальноприйнятою методикою фракціонування глобулярних білків [20], адаптованою Д.С. Орловим, Е.Ю. Мілановським та А. Пікколо для гумусових речовин (ГР) [12, 21]. Елюцію зразків ГК здійснювали 0,1 н NaOH та 0,1 н лимонною кислотою. Збір елюенту здійснювали у 3 мл пробірки, реєстрацію молекулярних фракцій проводили на спектрофотометрі СФ-24 за довжиною хвилі 280 нм.

Трансмісійну спектроскопію ІЧ поглинання з Фур'є-перетворенням (FTIR) зразків ГК в діапазоні 4000–400 см⁻¹, було знято в стандартних умовах, за методом таблетування з бромистим калієм (пресування у співвідношенні ГК з KBr 1:300) на приладі SPECTRUM ONE PerkinElmer.

Зразки для зйомки FTIR спектрів щодо вивчення особливостей гідратації ГК в розчині (невисушені витяжки ГК) були підготовлені за процедурою сушіння на повітрі (Air Drying Procedure) [22] використовуючи тонку плівку (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України).

3. Результати досліджень та їх обговорення

За тривалого агрохімічного навантаження та сільськогосподарського використання (53 роки) дерново-підзолистого ґрунту під зерно-просапною сівозміною виявлялися ознаки трансформації гумусових речовин з неоднаковим ступенем вираженості на різних рівнях його організації. Специфічність ознак трансформації гумусових речовин і ступінь їх вираженості за

різних проявів агрогенного впливу є відображенням характеру і глибини зміни умов гуміфікації. Провідна роль у проявленні ознак деградаційної і реградаційної трансформації належить гуміновим кислотам, зокрема фракціям ГК-1 і ГК-2, відповідальним за забезпечення агрономічної якості гумусу і його екологічної стабільності [23, 24]. Встановлено, що за умов застосування органо-мінеральної системи удобрення на фоні вапнування вміст карбону першої фракції гумінових кислот (ГК-I) є у 3 рази вищим, а за мінеральної системи — майже у 2 рази вищим порівняно з контролем та неудобраним фоном (Табл. 1).

Систематичне внесення добрив активізує розвиток кореневої системи сільськогосподарських культур і, як наслідок, в орному шарі ґрунту в два рази зменшується вміст найбільш рухомої групи органічних речовин, яка екстрагується 0,1 н H_2SO_4 під час декальцинації, порівняно з варіантами без застосування добрив. Це свідчить про те, що рухомі органічні речовини швидко мінералізуються та є джерелом поживних речовин для сільськогосподарських культур.

Таблиця 1

Вміст карбону гумусових речовин дерново-підзолистого ґрунту за різних систем удобрення (фракційно-груповий склад гумусу)

Варіант досліджу	Фракція 1		0,1 н H ₂ SO ₄	Фракція 2		Фракція 3		Сума		С _{гумінів}
	С _{ГК-1}	С _{ФК-1}		С _{ГК-2}	С _{ФК-2}	С _{ГК-3}	С _{ФК-3}	ГК	ФК	
	% С до ґрунту									
Без добрив — контроль	0,04	0,14	0,04	0,09	0,01	0,14	0,10	0,27	0,29	0,01
СаСО ₃ — фон	0,05	0,16	0,04	0,04	0,04	0,09	0,20	0,18	0,44	0,004
Фон + NPK	0,07	0,14	0,02	0,02	0,08	0,14	0,16	0,23	0,40	0,01
Фон + органічні добрива	0,05	0,15	0,02	0,07	0,04	0,12	0,19	0,24	0,40	0,01
Фон + органічні добрива + NPK	0,15	0,17	0,02	0,05	0,02	0,06	0,24	0,26	0,45	0,02

Вапнування зменшувало вміст гумінових кислот, зв'язаних у ґрунті з кальцієм (ГК-2), у два рази порівняно з неудобраним контролем. На фоні вапнування лише за органічної системи удобрення спостерігається позитивна тенденція до підвищення вмісту гумінових кислот цієї фракції в орному шарі ґрунту. Внесення мінеральних добрив призвело до зниження вмісту ГК-2 у два рази порівняно з фоном вапнування та у 4,5 рази порівняно з неудобраним контролем. На фоні збільшення вмісту гумінових кислот відповідно зменшується вміст фульвокислот другої фракції (ФК-2) за органо-мінеральної системи удобрення. Застосування мінеральних добрив на фоні вапнування збільшило вміст ФК-2 у два рази порівняно з фоном вапнування.

Відмічено істотне збільшення вмісту фульвокислот, зв'язаних з мінеральною частиною ґрунту (ФК-3), за всіма системами удобрення на фоні вапнування.

Гуміни є найбільш стійкими органічними речовинами у ґрунті, які з часом перетворюються на більш багаті карбоном сполуки. Досліджено, що лише за органо-мінеральної системи удобрення створюються умови для накопичення стійких до руйнування сполук органічної речовини ґрунту.

Збільшення вмісту гумусу до 1,30–1,53 % в орному шарі дерново-підзолистого ґрунту під впливом внесення меліоранту та добрив (порівняно з 1,19 % на контролі) відбулося за рахунок усіх груп гумусових речовин, більшою мірою — фульвокислот та меншою — гумінових кислот. Вапнування дерново-підзолистого ґрунту призвело до істотного зниження співвідношення $\text{C}_{\text{ГК}}/\text{C}_{\text{ФК}}$ з 0,93 (на контролі) до 0,41 змінюючи тип гумусу з *гуматно-фульватного* на *дуже фульватний*, що є ознакою негативної спрямованості процесу гуміфікації (Табл. 2).

Застосування мінеральних та органічних добрив в різних дозах на фоні вапнування дещо змінювало тип гумусу в орному шарі ґрунту — з *дуже фульватного* на *фульватний*.

Дерново-підзолистий ґрунт характеризується дуже низьким вмістом гумусу ($\leq 2\%$). Вапнування збільшило відносний вміст органічного карбону і, відповідно, вміст гумусу в орному шарі на 9,2 % порівняно з контролем. За умов внесення мінеральних і органічних добрив на фоні вапнування відносний вміст гумусу збільшився на 12,6 та 14,3 %, відповідно, порівняно з

контролем. За орґано-мінеральної системи удобрення на фоні вапнування утворюються найбільш сприятливі умови для накопичення гумусу в орному шарі ґрунту, порівняно з контролем цей показник збільшився на 28,6 %.

Відмінності гумусового стану дерново-підзолистого ґрунту в шарі 0–20 см за різного агрохімічного навантаження діагностовано за комплексом характеристик. Ступінь гуміфікації орґанічної речовини під впливом вапнування змінився з дуже високого на середній, застосування добрив змінило ступінь гуміфікації на *високий*. На фоні високого ступеня гуміфікації орґанічної речовини простежується *низький* вміст «вільних» гумінових кислот (ГК-1) окрім орґано-мінеральної системи удобрення, де вміст «вільних» гумінових кислот відповідає середньому значенню. За час тривалого сільськогосподарського використання дерново-підзолистого ґрунту на удобрених варіантах вміст «вільних» гумінових кислот в орному шарі збільшився в 2–3 рази порівняно з контролем. Вміст гумінових кислот, зв'язаних з кальцієм, під впливом удобрення змінився з *низького* рівня (контроль) на *дуже низький*, окрім орґанічної системи. Вміст міцнозв'язаних гумінових кислот (ГК-3) в орґанічній речовині дерново-підзолистого ґрунту за варіантами дослідів залишився *високим* (≥ 20 %). Ступінь рухомості всієї системи гумусових речовин (ГР) змінювався в бік збільшення за орґано-мінеральної системи удобрення і зменшення за мінеральної та орґанічної систем удобрення порівняно з контролем та фоном вапнування.

Таблиця 2

Гумусовий стан дерново-підзолистого ґрунту за тривалого сільськогосподарського використання

Показник	Варіант дослідів				
	Без добрив (контроль)	СаСО ₃ (фон)	Фон + NPK	Фон + орґанічні добрива	Фон + орґанічні добрива + NPK
Вміст гумусу, %	1,19	1,30	1,34	1,36	1,53
Сгк, % до Сзаг	47,4	29,0	35,9	36,9	35,6
Сгк / Сфк	0,93	0,41	0,57	0,60	0,57
Сгк-1, % Сзаг	7,0	8,1	10,9	7,7	20,5
Сгк-2, % Сзаг	15,8	6,5	3,1	10,7	6,8
Сгк-3, % Сзаг	24,6	14,5	21,9	18,5	8,2
Сгк-1 / Сфк-1	0,28	0,31	0,50	0,33	0,88
Сгк-2 / Сфк-2	9,00	1,00	0,25	1,75	2,50
Ступінь рухомості системи ГР	0,64	0,76	0,56	0,52	0,92

Примітка: ГК-1 гумінові кислоти вільні та зв'язані з рухомими півтораоксидами; ГК-2 — зв'язані з кальцієм; ГК-3 — зв'язані з глинистою фракцією і стійкими півтораоксидами; ГР — гумусові речовини.

Застосування добрив збільшує інтенсивність процесу новоутворення гумінових кислот і формування їх рухомих форм, значення Сгк-1/Сфк-1 варіювали в межах 0,33–0,88. А інтенсивність процесу полімеризації гумусових структур та формування стійких до розкладання гумусових речовин, навпаки істотно знизилась порівняно з контролем: Сгк-2/Сфк-2 у межах 0,25–2,50. Незалежно від рівня окультуреності відносна частка стійких до розкладання сполук у складі гумінових кислот залишається в межах низьких значень, характерних для дерново-підзолистих ґрунтів, що свідчить про збереження зональних ознак гумусоутворення.

Тривале удобрення дерново-підзолистого ґрунту призводило до змін характеристик гумусу на рівні молекулярних структур гумінових кислот, що простежено за результатами гель-хроматографії та спектроскопії. Результати FTIR ГК дерново-підзолистого ґрунту за набором смуг спектрів поглинання, характерних для класу гумусових речовин, вказують на подібність у загальній структурі та атомно-молекулярному складі. Так на спектрах проявляються спряжені ароматичні С=C-зв'язки (1650 см⁻¹), аліфатичних структур –CH₂, –CH₃ (2800 см⁻¹ та 2900 см⁻¹), карбоксильних груп –COOH (1710 см⁻¹), а також наявність широкої смуги 3400 см⁻¹ груп –OH, міжмолекулярних водневих зв'язків та води. На широкому діапазоні від 1800 см⁻¹ до 2500 см⁻¹ виявлено зміну направленості лінії інтегрованого спектру ГК ґрунту на фоні СаСО₃ зліва направо, що пов'язано зі зміною молекулярних параметрів.

Результати молекулярного розподілу гумінових молекул на фоні CaCO_3 виявили гідрофільну асоціацію молекулярних агрегатів, що викликало зміну в інтегрованому спектрі даного широкого діапазону за рахунок кооперативного процесу перебудови міжмолекулярної динаміки гумінової конформації, тому не виявляється на показниках характеристичних ІЧ спектрів. Кальцій у комплексі з кетонними групами може утворювати катіонні містки між молекулами вільної води та полярними гуміновими молекулами, що обумовлює агрегацію гідрофільних гумінових агрегатів великого розміру та додатково стабілізує гідрофобну гумінову супраструктуру [25].

Таким чином системи застосування добрив вплинули на перерозподіл полідисперсності ГК, що характеризується зменшенням гетерогенності складу, особливо гідрофобних молекулярних агрегатів різної асоціативної природи. Зміна інтегрованого ІЧ спектру ГК ґрунту фону з CaCO_3 пов'язана із формуванням гідрофільних молекулярних агрегатів великого розміру в результаті процесу асоціації полярних молекул за допомогою катіонних містків з кальцієм у комплексі з кетонними групами.

В результаті хроматографічного аналізу на сефадексі G-200 було отримано бімодальний розподіл молекул гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту (Рис. 1). Встановлено, що з двох піків за органічної і органо-мінеральної системи удобрення, першими виходять високомолекулярні фракції, зв'язані з водою. Найбільший пік виходу низькомолекулярних фракцій можемо бачити на фоні вапнування з CaCO_3 .

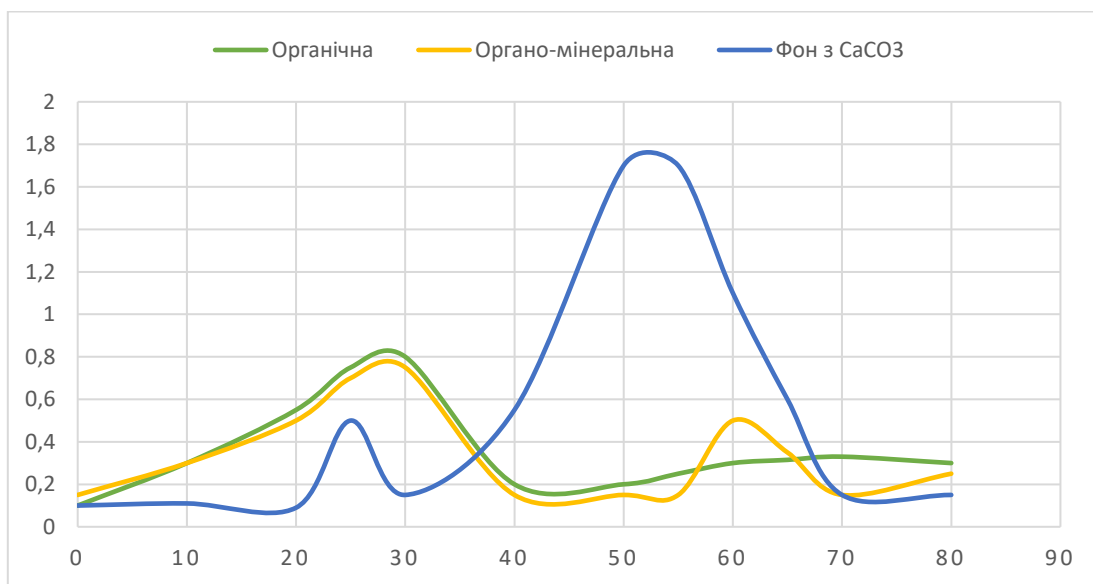


Рис. 1 Хроматографічний аналіз гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту за різних систем удобрення

Хроматографічні профілі молекулярного розподілу гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту відповідають класу гумінових речовин ґрунтів, розділених за допомогою гелю G-200. На отриманому хроматографічному профілі досліджуваних зразків гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту виділяються дві типові молекулярні фракції, що утворюють відокремлені максимуми, які ідентифікуються за поглинанням світла довжиною хвилі 280 нм. Перша фракція характеризується асоціатами молекул більшого розміру полярного складу, вихід яких відбувається разом з вільною водою.

Збільшення інтенсивності забарвлення другої фракції досліджуваних зразків ГК (темно-коричневий колір, на відміну від першої фракції світло-жовтого кольору), обумовлено наявністю великої кількості гумусових забарвлених сполук, що представлені спряженими (переважно неполярними) ароматичними структурами, які активно поглинають світло за довжиною хвилі 465 нм (або за довжиною хвилі 280 нм) та представлені меншими за розмірами молекулами.

4. Висновки

Тривале застосування мінеральних та органічних добрив на фоні вапнування впливало на трансформацію гумусових речовин дерново-підзолистого ґрунту змінюючи ступінь гуміфікації органічної речовини з дуже високого на високий. У груповому складі гумусу вміст фульвокислот переважав над вмістом гумінових кислот. За внесення мінеральних і органічних добрив співвідношення С_{гк}/С_{фк} було у межах 0,57–0,60, що відповідає фульватному типу гумусу. Дослідження показали, що найефективнішим на дерново-підзолистому ґрунті під зерно-просапною сівозміною було застосування органо-мінеральної системи удобрення, що сприяло підвищенню вмісту гумусу в орному шарі з 1,19 (без застосування добрив) до 1,53 % та підвищувало інтенсивність процесу новоутворення гумінових кислот і формування їх рухомих форм.

За результатами інфрачервоної спектроскопії встановлено, що системи удобрення впливають на перерозподіл полідисперсності ГК дерново-підзолистого ґрунту. Це характеризується зменшенням гетерогенності складу, особливо гідрофобних молекулярних агрегатів різної асоціативної природи. Зміна інтегрованого ІЧ спектру ГК ґрунту фону з СаСО₃ пов'язана з формуванням гідрофільних молекулярних агрегатів великого розміру в результаті процесу асоціації полярних молекул за допомогою катіонних містків з кальцієм у комплексі з кетонними групами.

За хроматографічного аналізу виявлено, що профілі молекулярного розподілу гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту відповідають класу гумусових речовин. Перша фракція характеризується асоціатами молекул більшого розміру полярного складу, вихід яких відбувається разом з вільною водою. Доведено, що збільшення інтенсивності забарвлення другої фракції ГК, обумовлено наявністю великої кількості гумусових забарвлених сполук, що представлені спряженими (переважно неполярними) ароматичними структурами, які активно поглинають світло за довжиною хвилі 465 нм (або за довжиною хвилі 280 нм), та представлені меншими за розмірами молекулами. Відновлення гумінових кислот відбувалося переважно за рахунок високомолекулярних структур, найбільш чутливих до застосування добрив.

Список використаних джерел

1. Овчинникова М.Ф. Признаки природной устойчивости и агрогенной трансформации гумуса почв. *Почвоведение*. 2013. № 12. С. 1449-1463 с. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13120083>
2. Шоба В.Н., Чудненко К.В. Ионнообменные свойства гумусовых кислот. *Почвоведение*. 2014. № 8. С. 921-933. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14080115>
3. Шевцова Л.К., Хайдуков К.П., Кузьменко Н.Н. Трансформация органического вещества легкосуглинистой дерново-подзолистой почвы при длительном применении удобрений в льняном севообороте. *Агрохимия*. 2012. № 10. С. 3-12.
4. Дричко В.Ф., Бакина Л.Г., Орлова Н.Е. Устойчивая и лабильная части гумуса дерново-подзолистой почвы. *Почвоведение*. 2013. № 1. С. 41–47. <https://doi.org/10.7868/S0032180X12110032>
5. Вплив систем удобрення на органічну речовину та агрохімічні показники чорнозему типового / Є.В. Скрильник, А.М. Кутова, В.А. Гетманенко, К.С. Артем'єва, В.М. Ніконенко *Агрохімія і ґрунтознавство*. 2019. № 88. С. 74-78. <https://doi.org/10.31073/acss88-10>
6. Володина Т.И., Романов Г.А., Левченкова А.Н. Влияние различных систем удобрения на физико-химические и агрофизические показатели дерново-подзолистой почвы в условиях северо-запада России. *Агрохимия*. 2014. № 3. С. 12–21.
7. Кузьменко Н.Н. Эффективность длительного применения разных систем удобрения в льняном севообороте и их влияние на изменение запасов гумуса дерново-подзолистой почвы. *Агрохимия*. 2014. № 4. С. 35–39.
8. Kaiser K., Kalbitz K. Cycling downwards—dissolved organic matter in soils. *Soil Biol. Biochem.* 2012. № 52. P. 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.002>
9. Yilmaz E., Sönmez M. The role of organic/bio-fertilizer amendment on aggregate stability and organic carbon content in different aggregate scales. *Soil and Tillage Research*. 2017. № 168. P. 118-124. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.01.003>
10. Use of organic-mineral fertilizers as alternative to conventional organic and mineral fertilizers: effect on soil quality. / J. Elbl, H. Brtnicka, A. Kintl, J. Holatko, M. Brtnicky *International Multidisciplinary Scientific Geo Conference: SGEM. Sofia*. 2019. Vol. 19. P. 583-595. <https://doi.org/10.5593/sgem2019/3.2/S13.076>
11. Effect of organic (biochar, compost and chicken manure) and mineral fertilization on available NPK on Sandy Soil / A.L. Hassin, H. Abd El-mawla Mohammeda Makhlof, L.A. Gomoa. *Journal of Pure & Applied Sciences*. JOPAS. Vol.18, No. 4 2019 P. 86-91. <https://doi.org/10.51984/jopas.v18i4.392>
12. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and application in Soil Science. *Advances in Agronomy*. 2002. № 75. P. 57-133. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75003-7)
13. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почвы как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. Москва: ГЕОС, 2009. с. 186.
14. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века. *Химия и жизнь*. 2008. № 1. С. 50-56.

15. Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: a review / V.M. Semenov, A.S. Tulina, N.A. Semenova, L.A. Ivannikova. *Eurasian Soil Science*. 2013. № 46. P. 355-368. <https://doi.org/10.1134/S106422931304011X>
16. Debska B., Drag M., Banach-Szott Molecular size distribution and hydrophilic and hydrophobic properties of humic acids isolated from Forest Soil. *Soil & Water Res.* 2007. № 2. P. 45-53.
17. Wells M.J.M., Stretz H.A. Supramolecular architectures of natural organic matter. *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 671. P. 1125-1133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.406>
18. Dolenko S.A., Trifonova M.Y., Tarasevich Y.I. Aqueous solutions of humic acids as self-organizing dissipative systems. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. № 39. P. 360–367. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17060091>
19. Nuzzo A., Sánchez A. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013. Vol. 129. P. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.010>
20. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот: Практическое пособие. Москва: Наука, 1985. 536 с.
21. Орлов Д.С., Милановский Е.Ю. Гель-хроматография в почвоведении – возможности и ограничения метода. Современные физические и химические методы исследования почв. Москва: МГУ, 1987. С. 94-118.
22. Cabaniss S.E., Leenheer J.A. Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic di-acids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1998. Vol. 54. P. 449-458. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00258-8)
23. Овчинникова М.Ф. Признаки и механизм агрогенной трансформации гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы. *Агрохімія*. 2012. № 1. С. 3-13.
24. Броварова О.В. Трансформация гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы при агрогенных воздействиях. *Плодородие*. 2021. №6. С. 17-22. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2021.123.05>
25. Kalinichev A., Iskrenova-Tchoukova E. Effects of Ca^{2+} on supramolecular aggregation of natural organic matter in aqueous solutions: a comparison of molecular modeling approaches. *Geoderma*. 2011. Vol. 169. P. 27-32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.09.002>

UDC 631.816:631.45:631.417.2

Effect of long-term application of fertilizers on the humus substances transformation in podzolic soil

Ie. V. Skrylnyk¹, O. M. Puznyak², A. M. Kutova^{1*}, K. S. Artemyeva¹, B. P. Moskalenko¹¹National Scientific Center "Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky", Kharkiv, Ukraine²Volyn State Agricultural Experimental Station of the Institute of Agriculture of Western Polissya, Rokyni, Volyn*E-mail: kutova.ang@gmail.com

The article reflects the results of a study of the regularities of the transformation of humic substances at different levels of structural organization during long-term fertilization against the background of liming of podzolic sandy loamy soil in a field experiment in Western Polissya of Ukraine. It was found that the low content of chemically active organic substances in the humus composition of podzolic soils, caused by the zonal features of humus formation, can be positively corrected by applying fertilizers. Long-term use of organic and mineral fertilizers intensifies the process of new formation of humic acids and the formation of their mobile forms – the ratio of Cha-1 / Cfa-1 is 0.28 in the control without fertilizers and 0.33–0.88 in the variants of fertilization against the background of liming. With an organo-mineral fertilizer system, the most favorable conditions are formed for the humification of organic substances however, the type of humus remained fulvate – the Cha / Cfa ratio is 0.93 in the control variant and 0.41 – against the background of liming. Also, the application of fertilizers had an effect on the redistribution of the polydispersity of humic acids, which was characterized by a decrease in the heterogeneity of the composition of hydrophobic molecular aggregates. In a wide range of 1800 cm^{-1} to 2500 cm^{-1} , a change in the direction of the line of the integral spectrum of soil humic acids under the application of CaCO_3 from left to right was found, which is associated with a change in molecular parameters. Based on the results of chromatographic analysis, it was established that the profiles of the molecular distribution of humic acids podzolic soil correspond to the humus substances class. The first fraction is characterized by the formation of ion associates of larger molecules of polar composition. The recovery of humic acids occurred mainly due to high-molecular structures, which is the most sensitive to the application of fertilizers.

Keywords: podzolic soil; application of fertilizers; transformation; humic acids; infrared spectroscopy; chromatographic analysis.

Citing: Skrylnyk, Ie. V., Puznyak, O. M., Kutova, A. M., Artemyeva, K. S., & Moskalenko, B. P. (2022). Effect of long-term application of fertilizers on the humus substances transformation in podzolic soil. *AgroChemistry and Soil Science*. 93, 4-11. doi: [10.31073/acss93-01](https://doi.org/10.31073/acss93-01) [in Ukrainian].