
SOIL CHEMISTRY




Ie. V. Skrylnik  Dr. Sci. (Agri.)
Iu. M. Tovstiy
M. A. Popirniy

UDK 535-15 + 631.417.2

*National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute
for Soil Science and Agrochemistry»,
Chaikovska str., 4, Kharkov, Ukraine, 61024*

OPTICAL PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF CHERNOZEM PODZOLIZED AFTER APPLYING LITTER AND COMPOSTES ON ITS BASIS

Abstract. Investigation of electronic absorption spectra of humic acids (HA) is considered as one of their objective diagnostic features and indicators of transformation of HA components. Electron absorption spectra of the HA in the visible and ultraviolet range, in general, are gentle curves, which monotonically decrease with increasing wavelength. However, even such spectra reveal the difference in the spectral properties of the HA not only of different soils, but also of one type under excellent soil conditions, which allows the use of spectrophotometric analysis as a sensitive method for the study of humic acids. A thorough study of the properties and nature of humus substances using modern methods helps to understand the features the formation of humus substances in different natural conditions. The purpose of the study is to determine the change in the qualitative composition of humic acids extracted from chernozem podzoloed after application of the litter and compost on its basis by spectrophotometry. To achieve this goal, the following methods were used: modeling, laboratory analysis, mathematical and statistical. Field studies have been carried out to determine the effect of litter and compost on its basis on the formation of the molecular structure of humic acids from chernozem podzoloed. The studies carried out by us, the electronic absorption spectra of humic acids of chernozem podzoloed correspond to the curves typical for a class of humus, the shape of the spectrum does not change, which indicates the similarity in the molecular structure of humic acids, but differ in the angle of incidence in the region of the ultraviolet range. The qualitative composition of structural elements of humic acids is determined on the basis of the analysis of electron absorption spectra of humic acids in the spectral range of 200–800 nm. The change of optical characteristics of humic acids extracted from chernozem of podzoloed after introduction of the litter and compost on its basis was determined. The application of chicken litter and compost (scent + husk) contributes to enhancing the aroma of humic acids and increasing their resistance to mineralization. It has been established that composting has a longer-lasting effect on the formation of the structure of humic acids of black podzoloed soils on the introduction of non-composting litter. In the UV range (200–400 nm), we note the characteristic intensive absorption of light for humic acids extracted from chernozem podzoloed after the introduction of chicken litter and compost (scent + husk), due to the loss of weakly colored peripheral chains of molecules. The character of the inclination of the curves determined by the ratio D_{465}/D_{665} allows us to conclude that the humic acids extracted from the chernozem podzoloed after composting (laced + husk) have a more condensed nucleus than the introduction of chicken litter and compost (laced + husk). It is determined that the intensity of the

 Tel.: +38066-616-02-81, e-mail: hnu459@mail.ru

DOI: 10.15421/041713

influence on the mobility of the aromatic electronic system of humic acids depends on the period of composting of the source material and is manifested in absorption spectra in the ultraviolet light range.

Key words: soil, compost, electron absorption spectra, compost, organic fertilizers, litter, humic acids.

УДК 535-15 + 631.417.2 **Е. В. Скрыльник** д-р с.-х. наук
Ю. Н. Товстий
М. А. Попирный

Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии им. А. Н. Соколовского», ул. Чайковская, 4, г. Харьков, Украина, 61024, тел.: +38066-616-02-81, e-mail: hnu459@mail.ru

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМА ОПОДЗОЛЕННОГО ПОСЛЕ ВНЕСЕНИЯ ПОМЕТА И КОМПОСТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Аннотация. Проведено полевой краткосрочный опыт по определению влияния помета и компостов на его основе на формирование молекулярной структуры гуминовых кислот чернозема оподзоленного. Качественный состав структурных элементов гуминовых кислот определяли на основе анализа электронных спектров поглощения гуминовых кислот.

Определено изменение оптических характеристик гуминовых кислот, экстрагированных из чернозема оподзоленного после внесения куриного помета и компостов на его основе. Установлено, что внесение компостов имеет большее пролонгированное действие на формирование гуминовых кислот чернозема оподзоленного относительно внесения некомпостированного помета. Интенсивность воздействия на подвижность ароматической электронной системы гуминовых кислот зависит от срока компостирования исходного материала и выявляется на спектрах поглощения в ультрафиолетовом диапазоне света.

Ключевые слова: почва, гуминовые кислоты, помет, компост, электронные спектры поглощения.

УДК 535-15 + 631.417.2 **Є. В. Скрыльник** д-р с.-г. наук
Ю. М. Товстий
М. А. Попірний

Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського», вул. Чайковська, 4, м. Харків, Україна, 61024, тел.: +38066-616-02-81, e-mail: hnu459@mail.ru

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ЧОРНОЗЕМУ ОПІДЗОЛЕННОГО ПІСЛЯ ВНЕСЕННЯ ПОСЛІДУ І КОМПОСТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Анотація. Проведено польовий короткостроковий дослід з визначення впливу посліду і компостів на його основі на формування молекулярної структури гумінових кислот чорнозему опідзоленого. Якісний склад структурних елементів гумінових кислот визначали на основі аналізу електронних спектрів поглинання гумінових кислот.

Визначено зміну оптичних характеристик гумінових кислот, екстрагованих із чорнозему опідзоленого після внесення курячого посліду і компостів на його основі. Установлено, що внесення компостів має більшу пролонговану дію на формування гумінових кислот чорнозему опідзоленого відносно внесення некомпостованого посліду. Інтенсивність впливу на рухомість ароматичної електронної системи гумінових кислот залежить від терміну компостування вихідного матеріалу та виявляється на спектрах поглинання в ультрафіолетовому діапазоні світла.

Ключові слова: ґрунт, гумінові кислоти, електронні спектри поглинання, послід, компост.

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку науки про ґрунт увага до гумусу зростає, оскільки він відіграє першочергову роль у формуванні багатьох властивостей і режимів ґрунту (Dehtiarov, 2016). Основним засобом впливу на збереження гумусу в ґрунті залишається внесення органічних добрив, які сприяють підвищенню ступеня гуміфікації та обумовлюють зміну складу гумусу (Vplyv system obrobítku., 2008). Для розуміння особливостей формування гумусових речовин за різних умов середовища необхідне поглиблене вивчення їх властивостей і природи фізико-хімічними методами. Відомо, що в молекулярних структурах гумінових кислот міститься інформація про специфіку процесу ґрунтоутворення та гуміфікації, що відображає особливості як вихідного органічного матеріалу, так і умов, у яких відбувається процес утворення (Mogoz, 2013). Чітку залежність між оптичними характеристиками гумінових кислот та умовами ґрунтоутворення показано в роботах М. М. Кононової і Н. П. Бельчикової (Orlov, 1990),

Вивчення структурно-функціональних особливостей організації гумінових кислот досить давно проводиться за допомогою аналізу електронних спектрів поглинання гумінових кислот в області спектра 200–800 нм (Sverdlova, 1985; Selemenev, 2000; Yzmenenye humusnoho sostoianya., 2004).

Більшість дослідників пояснюють природу електронних спектрів в УФ-діапазоні поглинання ГК з системою пов'язаних подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків (C=C) і кисневмісних функціональних груп (C=O) (Orlov, 1990; Al-Abbas, 1997).

Електронні спектри поглинання ГК у видимому діапазоні в основному являють собою пологі криві, які монотонно знижуються зі збільшенням довжини хвилі. Проте навіть такі спектри виявляють відмінність спектральних властивостей ГК не тільки ґрунтів різного, а й одного типу за відмінних умов ґрунтоутворення (Structural investigation ..., 1993)

Мета дослідження – визначити зміну якісного складу гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого після внесення посліду і компостів на його основі методом спектрофотометрії.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Польовий короткостроковий дослід закладено на дослідному полі ДП ДГ «Граківське» ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського» на чорноземі опідзоленому. Схема досліді: 1 – без добрив (контроль); 2 – внесення посліду; 3 – внесення компосту (послід + солома); 4 – внесення компосту (послід + лушпиння). Дози внесення добрив становили 10 т/га, що відповідає середнім дозам внесення курячого посліду по Україні (Balyuk, 2010). Закладення і проведення польового досліді виконано за методикою Доспехова (Dospikhov, 1985). Зразки ґрунту відбирали восени 2015-го та 2016 рр. з глибин 0–30 см (ДСТУ 4287: 2007). Препарати ГК були отримані за методикою Орлова (Orlov, 1981). Препарати гумінових кислот аналізували на спектрофотометрі «Hitachi-557» (ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України) в інтервалі частот 200–800 нм (Orlov, 1990).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри поглинання досліджуваних зразків відповідають типовим для класу гумусових речовин кривим (рис. 1, 2), форма спектру не змінюється, що свідчить про подібність в молекулярній структурі гумінових кислот, але відрізняються між собою кутом падіння в області ультрафіолетового діапазону (від 200 до 400 нм) поглинання.

В УФ-спектрі відмічаємо характерне інтенсивне поглинання для всіх гумінових кислот, за рахунок втрати слабкозабарвлених периферичних ланцюжків молекул з ароматичним сконденсованим ядром. В області 215–230 нм найбільш інтенсивні спектри поглинання отримані після внесення посліду та компосту (послід +

лушпиння), що свідчить про значний вплив на стан ароматичної електронної системи подвійних зв'язків молекул гумінових кислот у перший рік після внесення (рис. 1).

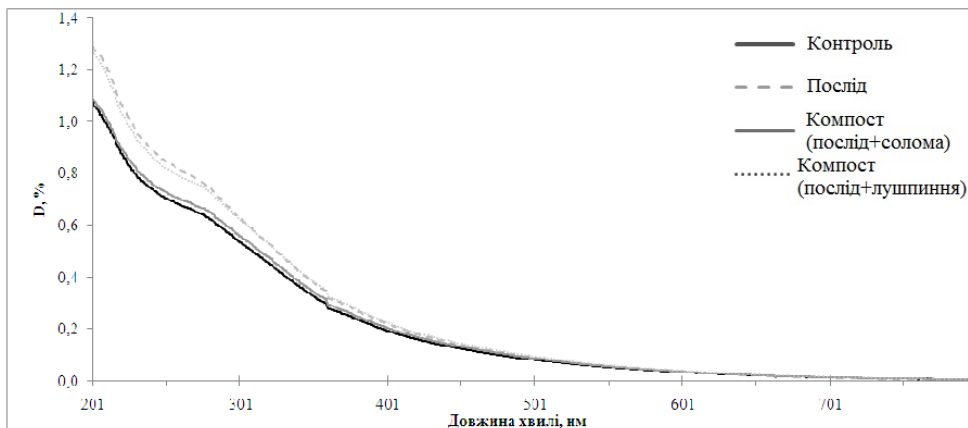


Рис. 1. Дія посліду і компосту на його основі на ультрафіолетові та видимі спектри поглинання гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого

На другий рік найбільш інтенсивні спектри поглинання в області 210–230 нм отримано після внесення компосту (послід + лушпиння), що свідчить про більший пролонгований вплив на молекулярну структуру гумінових кислот. На відміну від компостів, внесення посліду має меншу післядію на гумінові кислоти, екстраговані з чорнозему опідзоленого (рис. 2).

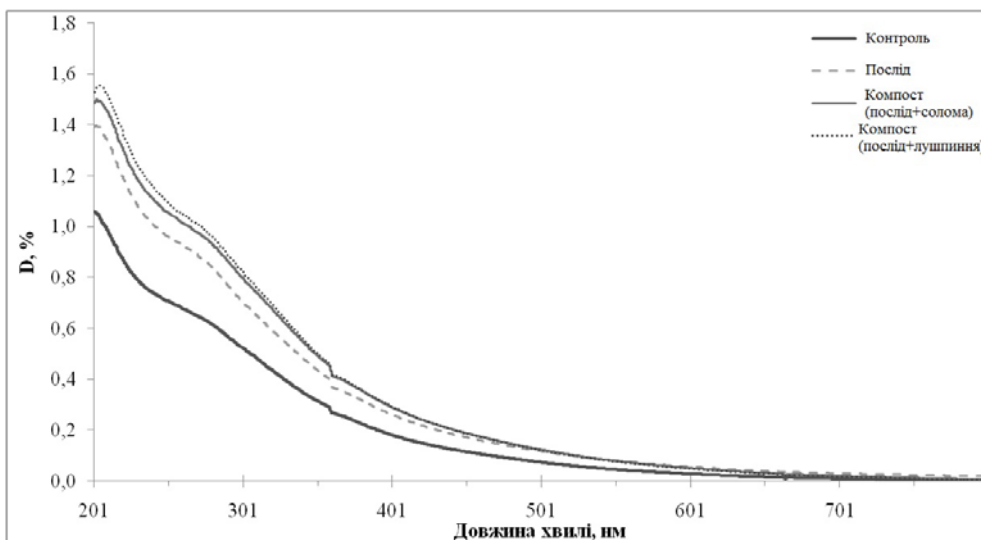


Рис. 2. Післядія посліду і компосту на його основі на ультрафіолетові та видимі спектри поглинання гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого

Смуга поглинання в області 210–230 нм обумовлена π - π^* -електронними переходами подвійних зв'язків бензольних кілець. Внесення компосту (послід + лушпиння) приводить до збільшення інтенсивності смуги поглинання в області 210–250 нм і зміщення її в довгохвильову частину спектра. Найбільш чітке збільшення інтенсивності поглинання в даній області спектра – у післядії на гумінові кислоти, екстраговані з чорнозему опідзоленого компосту (послід + лушпиння). Поглинання в області 250–300 нм пов'язано з n - π^* -електронними переходами, тобто з переходами

n-електронів неподілених електронних пар, що належать в основному гетероатомам. Гетероатоми можуть входити безпосередньо як у бензольні кільця, так і в їх бокові ланцюги. Внесення компосту (послід + солома) сприяє збільшенню легкості n- π^* -електронних переходів і слабо впливає на інтенсивність π - π^* -переходів, що свідчить про зміну гумусових молекул, починаючи із заміщення в бокових ланцюгах.

Післядія компосту (послід + лушпиння) на гумінові кислоти, екстраговані з чорнозему опідзоленого, сильно відрізнялася за амплітудою спектральної кривої, яка характеризує дію компосту на стан електронної системи гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого (рис. 3). Відбувається збільшення смуги поглинання в ближній УФ-області з максимумом близько 210 нм, де зазвичай проявляються π - π^* -електронні переходи, властиві C=C-зв'язкам як бензольних кілець, так і їх замісників.

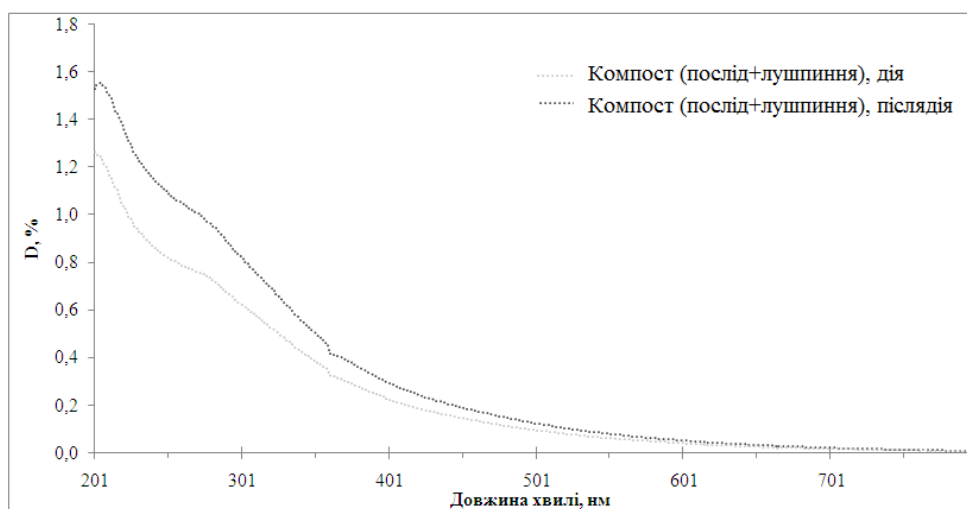


Рис. 3. Ультрафіолетові та видимі спектри поглинання гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого після внесення компосту (послід + лушпиння)

Ці фактори вказують на збільшення рухомості π -електронної системи молекул гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого під впливом післядії компосту (послід + лушпиння).

Паралельно зі збільшенням інтенсивності π - π^* -електронних переходів під впливом післядії компосту (послід + лушпиння) в гумінових молекулах чорнозему опідзоленого збільшується інтенсивність n- π^* -переходів в області спектра 250–300 нм (рис. 2).

Внесення компосту (послід + лушпиння) збільшує рухомість всієї електронної хмари молекул гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого, причому тим значніше, чим триваліший був період його взаємодії з ґрунтом.

Така закономірність була відмічена після внесення компосту (послід + солома) на гумінові кислоти, екстраговані з чорнозему опідзоленого (рис. 4). Варто відмітити, що вплив компосту (послід + солома) мав менш значний вплив на стан електронної хмари молекул гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого, порівняно з дією та післядією компосту (послід + лушпиння).

Найбільше значення оптичної щільності гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого, зафіксовано під дією посліду і компосту (послід + солома) D 245 нм 0,876 і 0,847, що викликано активною конденсацією хінонних структур (табл. 1). Натомість найбільш виражена післядія на гумінові кислоти, екстраговані з

чорнозему опідзоленого, визначена після внесення компосту (послід + лушпиння), на що вказує коефіцієнт поглинання D 245 нм. Така закономірність поглинання гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого характерна і для хвилі 465 нм.

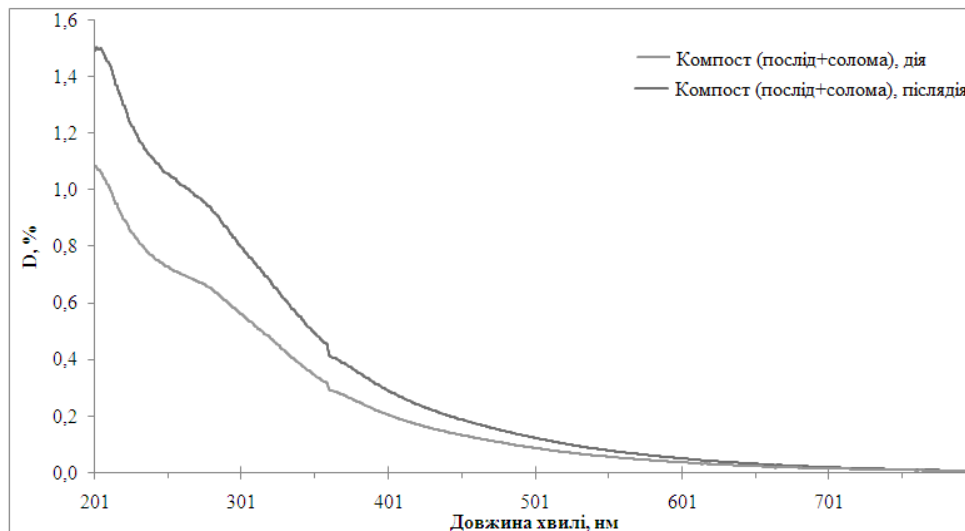


Рис. 4. Ультрафіолетові та видимі спектри поглинання гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого після внесення компосту (послід + солома)

Таблиця 1

Співвідношення оптичної щільності в ультрафіолетовому та видимому спектрах гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого після внесення посліду і компостів на його основі

Варіант	D 245 нм	D 465 нм	D 665 нм	D 245\465	D 465\665
Контроль	0,725	0,108	0,015	6,713	7,200
	0,726	0,104	0,015	7,012	7,138
Послід	0,876	0,124	0,017	7,065	7,294
	0,987	0,154	0,036	6,410	4,30
Компост (послід+солома)	0,748	0,117	0,018	6,393	6,500
	1,081	0,167	0,025	6,485	6,668
Компост (послід+лушпиння)	0,847	0,127	0,023	6,669	5,522
	1,125	0,168	0,025	8,856	5,080

Примітки. Чисельник – дія, знаменник – післядія.

Розширення співвідношення D245/D465 оптичної щільності в ультрафіолетовій області спектра вказує на збільшення молекулярної маси за рахунок розвинутої аліфатичної структури гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого. Найбільше співвідношення D245/D465 відмічено під впливом дії посліду та післядії компосту (послід + лушпиння) на гумінові кислоти, екстраговані з чорнозему опідзоленого, що пов'язано з присутністю стабільних неспарених електронів π -орбіталей бензоїдних кілець ароматичної сітки.

ВИСНОВКИ

Установлено, що внесення компостів має більшу пролонговану дію на гумінові кислоти чорнозему опідзоленого відносно внесення посліду. Інтенсивність впливу на рухомість ароматичної електронної системи гумінових кислот залежить від терміну

компостування вихідного матеріалу та виявляється на спектрах поглинання в УФ-діапазоні світла.

Визначено, що найбільший кут падіння кривої спектрів поглинання зафіксовано під впливом дії та післядії компосту (послід + лушпиння), який обумовлено електронними π - π^* -переходами. При цьому електрон переходить зі стійкої π -орбітальї на нестійку π^* -орбіталь, що характерно для подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків бензольних кілець ароматичної структури гумінових кислот. Внесення компосту (послід + лушпиння) збільшує рухомість всієї електронної хмари гумусових молекул, причому тим значніше, чим триваліший був період його взаємодії з ґрунтом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Al-Abbas, A. H., Swain, P. H., Baumgardner, M. F., 1997. Relating organic matter and clay content to the multispectral radiance. *Soil Sci.* 6, 477–485.
- Balyuk, S. A., Medvedev, V. V., Tarariko, A. G., 2010. *Natsionalna dopovid «Pro stan rodyuchosti gruntiv Ukrainy»* [National report «State of soil fertility in Ukraine»]. Kyiv (in Ukrainian).
- Dehtiarov, V. V., Krokhin, S. V., Zhernova, O. S., 2016. Umist humusu v tsilynykh i ahrohennykh chornozemakh Ukrainy [Humus content in virgin and agrogenic chernozems of Ukraine]. *Visn. KhNAU im. V. V. Dokuchaieva. Ser. «Gruntoznavstvo, ahrokhimiia, zemlerobstvo, lisove hospodarstvo, ekolohiia gruntiv»* 1, 14–25 (in Ukrainian).
- Dospekhov, B. A., 1985. *Metodika polevogo opyta* [Methodology of field experience]. Agropromizdat, Moscow (in Russian).
- DSTU 4287:2007. *Yakist gruntu. Vidbyrannia prob* [The quality of the soil. Sampling]. Chynnyi z 2005-07-01. K. Derzhspozhyvstandart. 10 p. (in Ukrainian).
- Lytvynovych, A. V., Pavlova, O. Yu., Chernov, D. V., Fomyina, A. S., 2004. *Izmenenye humusnogo sostoiannya dervno-podzolystoi peschanoi pochvi pry okulturyvanny y posleduiushchem yskliuchenyy yz khoziaistvennoho oborota* [Change in the humus state of sod-podzolic sandy soil during cultivation and subsequent exclusion from economic circulation]. *Ahrokhymyia* 8, 13–19 (in Russian).
- Moroz, H. B., 2013. *Spektralna kharakterystyka huminovykh kyslot gruntiv Serednosukhostepovoho pedoeokotona pivnichno-zakhidnoho Prychornomoria* [Spectral characteristics of humic acids of soils of the Middle-Steppe pedoeokoton of the north-western Black Sea]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya heohrafichna* 44, 228–234 (in Ukrainian).
- Orlov, D. S., 1990. *Humusovie kysloti pochv y obshchaia teoriya humyfykatsyy* [Humus acid soils and general theory of humification]. MGU, Moscow (in Russian).
- Orlov, D. S., Grishina, L. A., 1981. *Praktikum po khimii gumusa* [Workshop on the chemistry of humus]. MGU, Moscow (in Russian).
- Ricca, G., Federico, L., Astori, C., Gallo, R., 1993. Structural investigation of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma* 3, 263–274.
- Selemenev, V. F., Selemenev, V. F., Chikin, G. A., Khokhlov, V. Y., 2000. Interionic and intermolecular interactions in ion-exchange and sorption systems involving physiologically active substances. *Ion-exchange* 1, 615–689.
- Skrylnyk, Ye. V., Perebykovska, O. S., Moskalenko, V. P., Hlushchenko, L. D., Doroshchenko, Yu. L., 2008. *Vplyv system obrobittu ta udobrennia na humusovyi stan i vmist pozhyvnykh rechovyn u chornozemi tipovomu* [Influence of systems of cultivation and fertilization on the humus state and content of nutrients in chernozem typical]. *Ahrokhimiia i gruntoznavstvo* 68, 90–94 (in Ukrainian).
- Sverdlova, O. V., 1985. *Elektronnie spektri v orhanycheskoi khymii* [Electronic spectra in organic chemistry]. *Khymyia, Leningrad* (in Russian).

Стаття надійшла в редакцію: 15.12.2017