

**Ie. Skrylnik, Dr. Sci. (Agric.), Senior Researcher**

**Iu. Tovstiy, Junior Scientist**

**M. Popirniy, Junior Scientist**

*NSC "Institute for soil science and agrochemical researches  
named after Sokolovskiy", Kharkiv, e-mail: hnu459@mail.ru*

**INFRARED SPECTROSCOPY OF HUMIC ACIDS  
CHERNOZEM PODZOLIZED AFTER APPLYING MANURE  
AND COMPOSTES ON ITS BASIS**

*Today, the analysis of infrared spectrum of humic acids (HA) is considered as one of their objective diagnostic features and indicators of transformation of components of HA. A thorough study of the properties and nature of humus substances with the use of modern methods helps to understand the peculiarities of the formation of humus substances under different environmental conditions.*

**Objective.** *Determining of qualitative changes infrared spectra in the organics component of chernozem podzolized after the application of manure and compostes on its basis. **Methods.** Modeling and laboratory analysis. **Results.** Optical properties of organic matter in soil samples of podzolized chernozem after application chicken manure and compost on its basis are analyzed. It was revealed that infrared spectroscopy data indicate a structural transformation of humic acids of chernozem podzolized after application compost (manure + husk). **Conclusions.** The obtained data indicate that Application of compost (manure + husk) promoting the formation stable humic substances in chernozem podzolized And their deposition in the Soil profile 0 – 30 cm.*

**Keywords:** *soil, IR spectra, compost, organic fertilizers, manure, humic acids*

УДК 535-15 + 631.417.2 : 631.879.42

**Е. В. Скрильник, д-р с.-х. наук, с.н.с.**

**Ю. М. Товстий, м.н.с.**

**М. А. Попирный, м.н.с.**

*ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А. Н. Соколовского»,  
г. Харьков, e-mail: hnu459@mail.ru*

### **ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМА ОПОДЗОЛЕННОГО ПОСЛЕ ВНЕСЕНИЯ ПОМЕТА И КОМПОСТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Проведено исследование инфракрасных спектров гуминовых кислот экстрагированных из чернозема оподзоленного после внесения помета и компостов на его основе. Выявлено, что данные инфракрасной спектроскопии указывают на структурную трансформацию гуминовых кислот (ГК) чернозема оподзоленные при внесении компоста (помет + шелуха).*

*Установлено, что внесение компоста (помет + шелуха) способствует формированию устойчивых ГК за счет формирования ароматических структур в составе гуминовых кислот.*

***Ключевые слова:** почва, ИК-спектры, компост, органические удобрения, помет, гуминовые кислоты.*

УДК 535-15 + 631.417.2 : 631.879.42

**Є. В. Скрильник, д-р с.-г. наук, с.н.с.**

**Ю. М. Товстий, м.н.с.**

**М. А. Попірний, м.н.с.**

*ННЦ «Институт ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського»,  
м. Харків, e-mail: hnu459@mail.ru*

### **ИНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСОПІЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ЧОРНОЗЕМУ ОПІДЗОЛЕННОГО ПІСЛЯ ВНЕСЕННЯ ПОСЛІДУ І КОМПОСТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ**

*Проведено дослідження інфрачервоних спектрів гумінових кислот екстрагованих з чорнозему опідзоленого після внесення посліду і компостів на його основі. Виявлено, що дані інфрачервоної спектроскопії вказують на структурну трансформацию гумінових кислот (ГК) чорнозему опідзоленого після внесення компосту (послід + лушпиння).*

*Установлено, що внесення компосту (послід + лушпиння) сприяє*

формуванню стійких ГК за рахунок формування ароматичних структур у складі гумінових кислот.

**Ключові слова:** ґрунт, ІЧ-спектри, компост, органічні добрива, послід, гумінові кислоти.

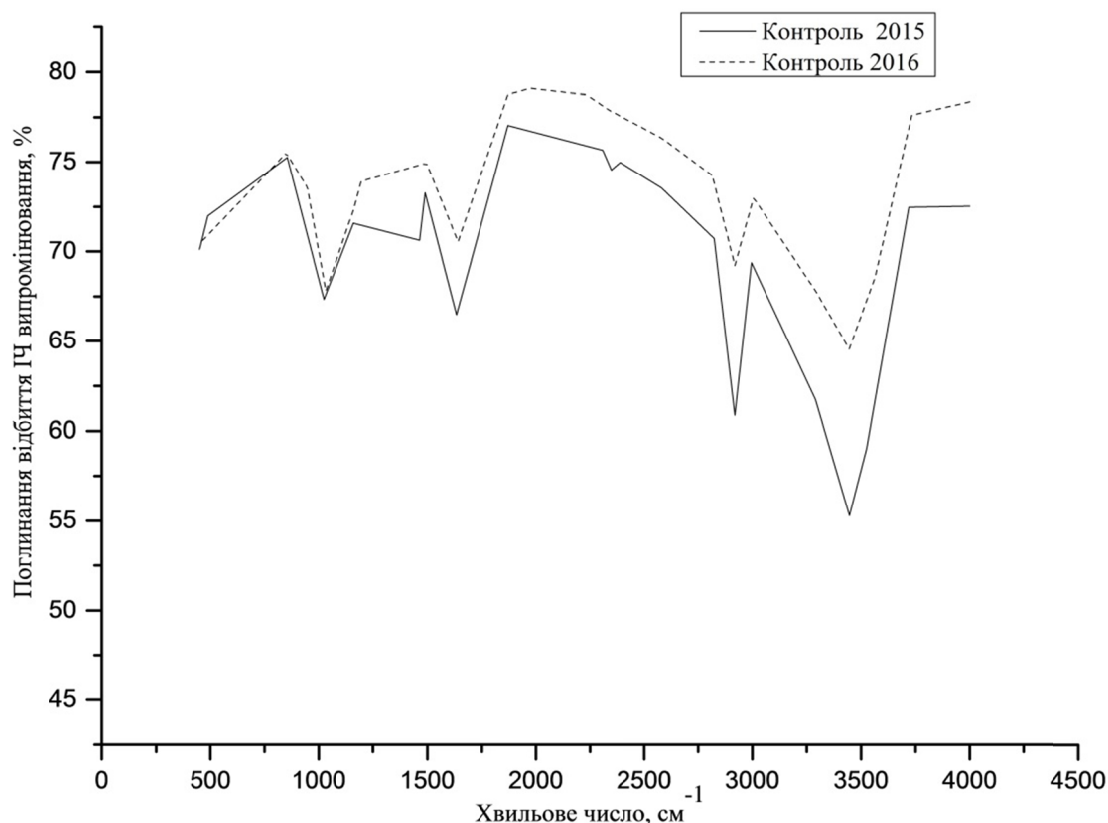
**Вступ.** На сучасному етапі розвитку науки про ґрунт увага до гумусу зростає, оскільки він відіграє першочергову роль у формуванні багатьох властивостей і режимів ґрунтів (Дегтярьов В. В., 2016). Основним засобом впливу на збереження гумусу в ґрунті залишається внесення органічних добрив, що сприяють підвищенню ступеня гуміфікації та обумовлюють зміну складу гумусу (Скрильник Є. В., 2008). Поглиблене вивчення властивостей і природи гумусових речовин із застосуванням сучасних методів сприяє розумінню особливостей формування гумусових речовин, за різних умов середовища. ІЧ-спектроскопія дає багату інформацію не тільки про набір найважливіших атомних груп і типу зв'язків, але і про розташування окремих груп, дозволяє ідентифікувати окремі сполуки, вивчати механізми органо-мінеральної взаємодії, адсорбцію і десорбції вологи, визначати присутність мінеральних сполук (Игнатъева С. Л., 2008).

ІЧ-спектри поглинання специфічних ГК мають характерний вигляд і постійний набір смуг з різною шириною та амплітудою поглинання. Спектри ІЧ поглинання докладно вивчені в інтервалі довжин хвиль  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . У цій області спектра чітко проявляються різні смуги поглинання, зумовлені присутністю в гумінових молекулах ряду змішаних атомних угруповань, що характеризуються накладенням їх спектральних сигналів (Гетманенко В. А., 2015).

На сьогодні аналіз інфрачервоних спектрів гумінових кислот (ГК) розглядаються як один з їх об'єктивних діагностичних ознак та показників трансформації складових компонентів ГК.

**Об'єкт і методи досліджень.** Польовий короткостроковий дослід закладено на дослідному полі ДП ДГ «Граківське» ННЦ «ІГА імені О. Н. Соколовського» на чорноземі опідзоленому. Схема досліду: 1 – без добрив (контроль); 2 – внесення посліду; 3 – внесення компосту (послід + солома); 4 – внесення компосту (послід + лушпиння). Дози внесення добрив становили  $10\text{ т / га}$ , що відповідає середнім дозам внесення курячого посліду по Україні (Балюк С. А., 2010). Закладення і проведення польового досліду виконано за методикою Доспехова (Доспехов Б. А., 1985). Зразки ґрунту відбирали восени 2015 р. та 2016 р. з глибин  $0-30\text{ см}$  (ДСТУ 4287: 2007). Препарати ГК було отримано за методикою Орлова (Орлов Д. С., 1981). Для запису ІЧ-спектрів препарати ГК аналізували на приладі «Spectrum one PerKinElmer» у стандартному інтервалі частот  $400-4000\text{ см}^{-1}$  (Орлов Д. С., 1990).

**Результати досліджень.** Отримані ІЧ-спектри дифузного відбиття (рис. 3-6) мають характерні для класу гумусових речовин смуги поглинання структурних елементів, які містять подібний набір структурно-функціональних складових і відрізняються інтенсивністю поглинання. На всіх варіантах досліду визначена наявність гідроксильних груп  $-\text{OH}$ , пов'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками, що підтверджується спектрами поглинання в області  $3600-3300\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.** ІЧ-спектри фракції гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого, контрольний варіант

Низька інтенсивність смуг поглинання в області коливання ароматичних сполук ( $=C-H$ ), не може свідчити про відсутність у складі ГК ароматичних сполук, а лише вказує на їх специфічну будову.

Аналіз смуг поглинання в області  $2920-2370\text{ см}^{-1}$  вказує на наявність аліфатичних  $-CH$  угруповань у складі ГК. Максимум відзначено в точках  $2900\text{ см}^{-1}$  і  $2820\text{ см}^{-1}$ , що вказує на більшу концентрацію метиленової групи у складі ГК. Зменшення інтенсивності поглинання в області  $2820\text{ см}^{-1}$  відмічаємо на всіх варіантах з внесенням органічних добрив у зразках відібраних у 2015 р., необхідно зазначити, що через рік після внесення вплив на метиленову групу не спостерігається.

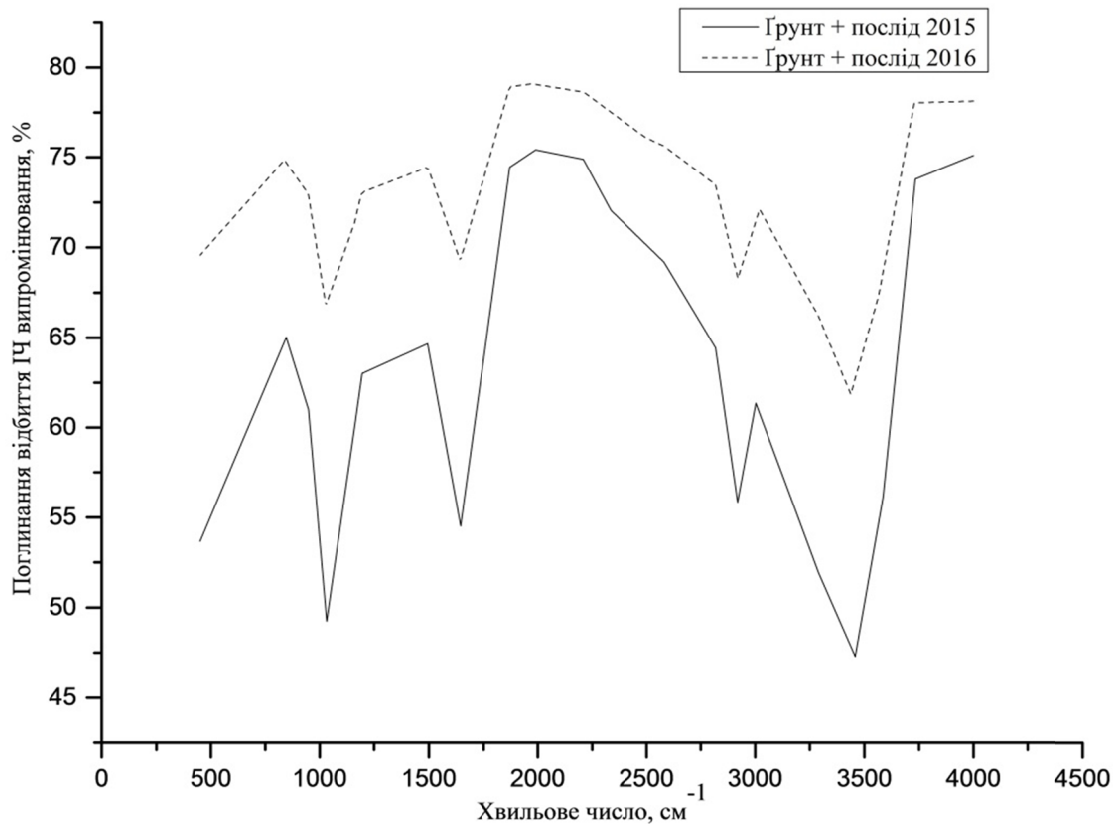
Під дією посліду і компосту (послід + солома) в області  $2600-2500\text{ см}^{-1}$  з'являються дві смуги поглинання, які вказують на вміст у ГК карбонових кислот. Наявність максимумів за  $1720-1700\text{ см}^{-1}$  перелогу свідчить про вміст характерних для ГК карбоксильних і карбонільних груп ( $C=O$  та  $-COOH$ ).

Після внесення посліду і компосту (послід + лушпиння) смуга зникає, такі зміни обумовлені утворенням солей ГК ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др.), на що також вказує інтенсивність поглинання при  $1590\text{ см}^{-1}$ .

В області  $1625-1610\text{ см}^{-1}$  відмічаємо наявність ненасичених та ароматичних  $C=C$  зв'язків з максимумом при  $1610\text{ см}^{-1}$ .

Формування інтенсивної смуги поглинання з максимумом при  $1505\text{ см}^{-1}$

підтверджує формування ароматичних структур після внесенням компосту (послід + лушпиння), що свідчить про їх зрілість порівняно з внесенням посліду і компосту (послід + солома).



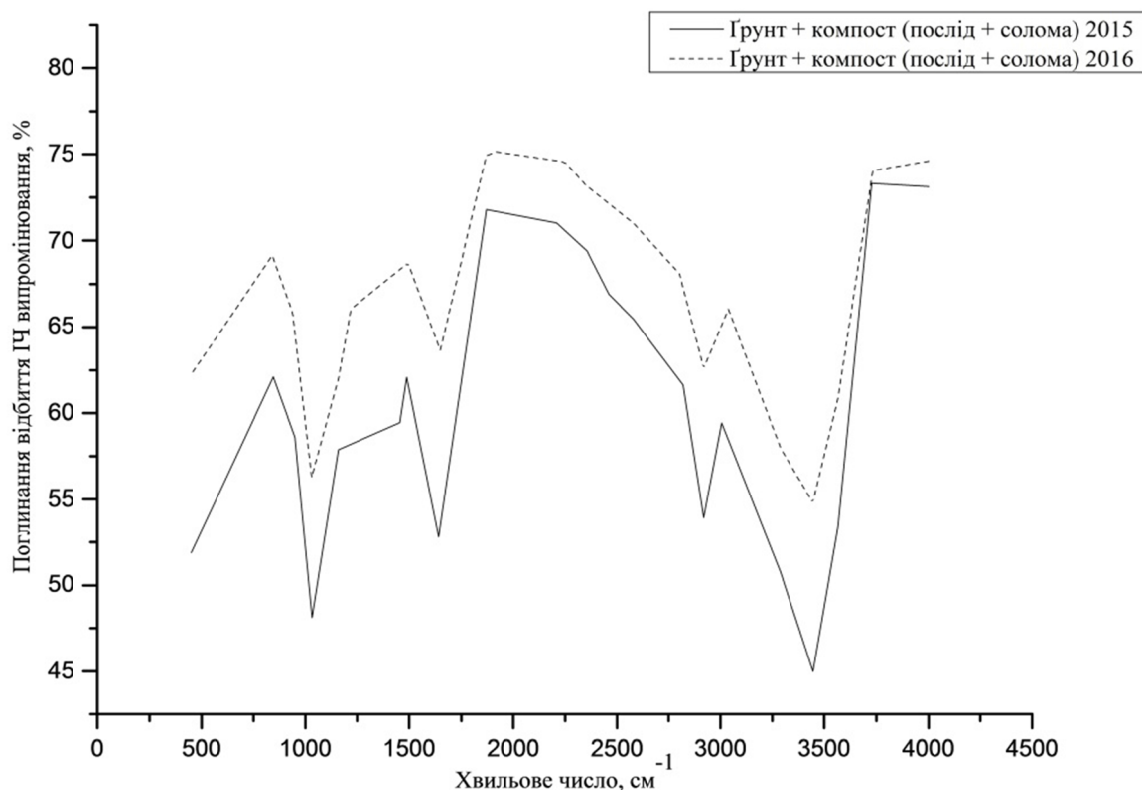
**Рис. 2.** ІЧ-спектри фракції гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого за умов удобрення послідом

Висока інтенсивність коливання в області  $1470\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  з максимумом при  $1450\text{ см}^{-1}$  після внесення компосту (послід + солома) та компосту (послід + лушпиння) утворюються за рахунок деформаційних коливання  $\text{--CN}$ , свідчить про зрілість ГК порівняно з дією посліду.

Застосування посліду і компостів на його основі сприяє формуванню смуги поглинання  $1333\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує утворення хелатних металокомплексів з іонізованою карбоксильною групою ( $\text{Me--O}$ ), що пов'язано з неповним заміщенням карбонільної групи через її різну іонізацію.

Формування інтенсивної смуги поглинання в області  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  свідчить про наявність спиртових груп  $\text{--COH}$  та різних ефірних груп ( $\text{C--O--C}$ ). Інтенсивне поглинання з максимумом при  $1050\text{ см}^{-1}$  після внесенням посліду і компосту (послід + солома) можна пояснити більшим умістом первинних спиртових груп.

Внесення посліду і компосту (послід + солома) призводить до формування в області  $950\text{--}550\text{ см}^{-1}$  смуг поглинання, утворення яких обумовлено коливанням груп  $\text{C--H}$  в ароматичних кільцях з одним заміщеним атомом водню в перший рік після внесення.



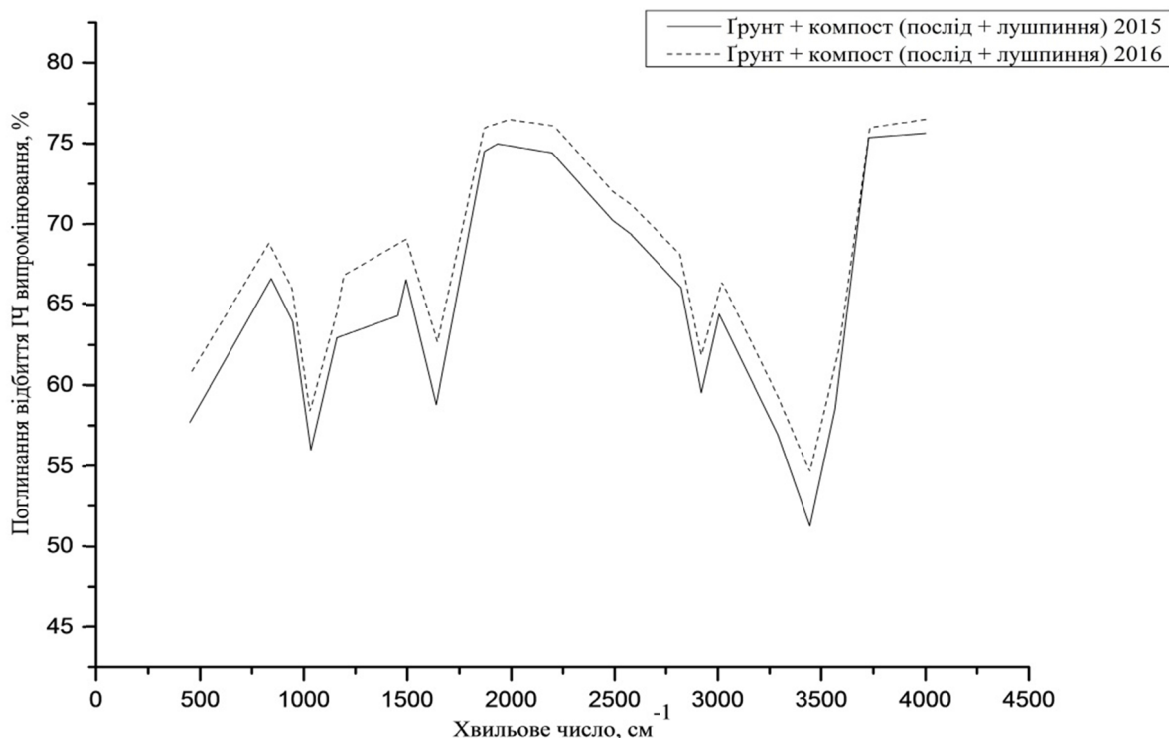
**Рис. 3. ІЧ-спектри фракції гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого за умов удобрення компостом (послід + солома)**

На другий рік після внесення смуги збереглися на варіанті з внесенням компосту (послід + солома) та сформувалися на варіанті з внесенням компосту (послід + лушпиння). Натомість відмічаємо короткострокову дію посліду на формування ароматичних кілець ГК.

Участь структурних елементів у будові макромолекули ГК визначається за показниками відношення коефіцієнтів поглинання характеристичних спектрів (Kovacs K., 2012). Величини коефіцієнтів поглинання та їх співвідношення у гумінових кислотах, екстрагованих з чорнозему опідзоленого (табл. 1), свідчать, що ГК екстраговані з чорнозему опідзоленого після внесення компосту (послід + солома), характеризуються високою інтенсивністю карбоксильних груп (збільшення відношення  $A_{1710\text{см}^{-1}} / A_{1620\text{см}^{-1}}$ ) та високою інтенсивністю аліфатичних та ароматичних структурних елементів (збільшення відношень  $A_{2950\text{см}^{-1}} / A_{1710\text{см}^{-1}}$  та  $A_{2950\text{см}^{-1}} / A_{1620\text{см}^{-1}}$ ), порівняно з контрольним варіантом у перший рік після внесення.

На другий рік після внесення значний вплив на вміст названих вище сполук відмічено на варіанті з внесенням компосту (послід + лушпиння).

Після внесення компосту (послід + лушпиння) структурні елементи гумінових кислот зазнають трансформації, завдяки збільшенню інтенсивності карбоксильних груп і в аліфатичних елементах, і в ароматичній системі подвійних зв'язків.



**Рис. 4.** ІЧ-спектри фракції гумінових кислот, екстрагованих з чорнозему опідзоленого за умов удобрення компостом (послід + лушпиння)

**1. Інтенсивність характеристичних смуг поглинань структурними елементами препаратів ГК чорнозему опідзоленого за удобрення курячим послідом і компостами на його основі**

Варіант	$K_{2950}^1$	$K_{1710}^2$	$K_{1620}^3$	$K_{2950}/K_{1710}$	$K_{2950}/K_{1620}$	$K_{1710}/K_{1620}$
Контроль	66,99	71,60	66,85	0,93	1,00	1,07
	71,91	73,62	70,85	0,98	1,01	1,04
Послід	59,80	61,16	55,37	0,98	1,08	1,10
	70,98	72,78	69,65	0,98	1,02	1,04
Компост (послід+солома)	57,79	58,31	53,68	0,99	1,08	1,09
	64,95	67,43	64,37	0,96	1,01	1,05
Компост (послід+лушпиння)	62,92	63,98	59,38	0,98	1,06	1,07
	62,07	66,75	63,30	0,97	1,03	1,05

**Примітки.** Чисельник – дані за 2015 р., знаменник – дані за 2016 р.

1.  $K_{2950}$  – коефіцієнт поглинання за довжини хвилі  $2950 \text{ см}^{-1}$ , що характеризує ступінь аліфатичності;
2.  $K_{1710}$  – коефіцієнт поглинання за довжини хвилі  $1710 \text{ см}^{-1}$ , що характеризує ступінь карбоксильності;
3.  $K_{1620}$  – коефіцієнт поглинання за довжини хвилі  $1620 \text{ см}^{-1}$ , що характеризує ступінь ароматичності.

**Висновки.** Дані ІЧ-спектроскопії свідчать, що ГК, екстраговані з чорнозему опідзоленого, мають подібну структуру, але різняться концентрацією структурних елементів. Внесення компосту (послід + лушпиння) обумовлює формування стійких ГК ароматичної структури, на що вказує інтенсивність смуг поглинання за довжини хвиль при 1505, 1620, 950  $\text{см}^{-1}$ . Внесення посліду сприяє формуванню менш стійких ГК за рахунок збільшення аліфатичності на що, вказує

інтенсивність смуг поглинання при довжині хвиль 2950, 550 см<sup>-1</sup>. Отже, внесення компосту (послід + лушпиння) сприяє формуванню стійких гідрофобних сполук у чорноземі опідзоленому.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

**Дегтярьов В. В.** Уміст гумусу в цілих і агрогенних чорноземах України / В. В. Дегтярьов, С. В. Крохін, О. С. Жернова // Вісн. ХНАУ ім. В. В. Докучаєва. Сер. «Ґрунтознавство, агрохімія, землеробство, лісове господарство, екологія ґрунтів». – 2016. – № 1. – С. 14-25.

*Degtyarev V. V., Krohin S. V., Gernova O. S., 2016 "The content of humus in agrogenic and virgin use in chernozems Ukraine", Visnyk KhNAU im. V. V. Dokuchaeva, Ser. «Soil science, agricultural chemistry, agriculture, forestry, soil ecology», № 1, pp. 14-25.*

**Скрильник Є. В.** Вплив систем обробітку та удобрення на гумусовий стан і вміст поживних речовин у чорноземі типовому / Є. В. Скрильник, О. С. Перебиковська, В. П. Москаленко, Л. Д. Глущенко, Ю. Л. Дорощенко // Агрохімія і ґрунтознавство. – 2008. – № 68. – С. 90-94.

*Skrilnik E. V., Perebikovska O. S., Moskalenko V. P., Glushchenko L. D., Doroshchenko Yu. L., 2008, "Influence of systems of cultivation and fertilization on the humus state and content of nutrients in chernozem typical", Agrochemistry and soil science, No 68, pp. 90-94.*

**Игнатъева С. Л.** Изучение влияния системы удобрения и обработки почвы на гумусовые кислоты дерново-подзолистой почвы с использованием ИК-спектроскопии / С. Л. Игнатъева, В. А. Черников, В. А. Кончиц // Известия ТСХА. – 2008. – № 2. – С. 32-41.

*Ignatyeva S. L., Chernikov V. A., Konchits V. A., 2008, "Study of the effect of the fertilizer system and soil treatment on humic acids of sod-podzolic soil using IR spectroscopy", Izvestiya TSKhA, No 2, pp. 32-41.*

**Гетманенко В. А.** Трансформація органічної речовини компостів у процесі біоконверсії за даними ІЧ-спектроскопії / В. А. Гетманенко, М. А. Папірний // Агрохімія і ґрунтознавство. – 2015. – № 83. – С. 93 – 96.

*Getmanenko V. A., Papirniy M. A., 2015, "Transformation of organic matter of compost in the process of bioconversion according to IR spectroscopy", Agrochemistry and soil science, No 83, pp. 93-96.*

**Орлов Д. С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов. – Москва: изд-во МГУ, 1990 – 325 с.

*Orlov D. S., 1990, "Soil humus acids and general theory of humification", Moscow, izd-vo MGU, 325 p.*

**Балюк С. А.** О состоянии плодородия почв Украины: национальный доклад / С. А. Балюк, В. В. Медведев, А. Г. Тарарико. – М., 2010. – 111 с.

*Balyuk S. A., Medvedev V. V., Tarariko A. G., 2010, On the state of soil fertility in Ukraine: the national report, M., 111 p.*

**Доспехов Б. А.** Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов. – Москва: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

*Dospikhov B. A., 1985, "Methodology of field experience", Moscow, Agropromizdat, 351 p.*

**Орлов Д. С.** Практикум по химии гумуса: учеб. пособ. / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина. – Москва: изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.

*Orlov D. S., Grishina L. A., 1981, "Workshop on the chemistry of humus", Textbook, Moscow, izd-vo Mosk. Un-ta, 272 p.*

**Kovacs K., Gaspar A., Sajgo Cs., Schmitt-Kopplin P., Tombacz E., 2012, "Comparative study on humic substances isolated in thermal groundwaters from deep aquifers below 700 m", Geochemical Journal, Vol. 46, pp. 211-224.**