



Столыпинский  
вестник

Научная статья

Original article

УДК 631.87

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЛУГОВОЙ  
ГЛЕЕВОЙ ПОЧВЫ В РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ ДЛИТЕЛЬНОГО  
ПОЛЕВОГО ОПЫТА ПО УТИЛИЗАЦИИ НАВОЗНЫХ СТОКОВ  
СВИНОКОМПЛЕКСА**

COMPOSITION AND STRUCTURE OF HUMIC ACIDS FROM MEADOW  
GLEYSOIL IN DIFFERENT OPTIONS OF A LONG-TERM FIELD  
EXPERIMENT FOR THE DISPOSAL OF MANURE WATER FROM A  
PIG COMPLEX

*Работа выполнена по госзаданию 121040800154-8*

**Степанов Андрей Анатольевич**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, кафедра химии почв

**Целиков Иван Александрович**, магистрант, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, кафедра химии почв

**Якименко Ольга Сергеевна**, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, кафедра химии почв

**Stepanov Andrey Anatolyevich**, Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher, Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Soil Science, Department of Soil Chemistry.

**Tselikov Ivan Aleksandrovich**, master's student, Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Soil Science, Department of Soil Chemistry

**Yakimenko Olga Sergeevna**, Candidate of Biological Sciences, Leading Researcher, Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Soil Science, Department of Soil Chemistry

**Аннотация.** Проблема утилизации стоков животноводческих комплексов в России стоит весьма остро. Ежегодный объём навозных стоков по стране составляет 300 млн тонн. Одним из наиболее простых и недорогих способов утилизации является почвенная очистка стоков. В данной статье рассмотрим применение навоза и навозных стоков в качестве органического удобрения является традиционным для сельского хозяйства в России, и за рубежом этот способ широко распространён. На основании данного исследования выявлено, что данный способ позволяет не только сохранять плодородие пахотных почв, но и решить проблему утилизации отходов животноводческой отрасли. По результатам тридцатилетнего полевого опыта дана оценка влияния внесения органических соединений в составе навозных стоков на состав и строение ГК луговой-глеевой почвы.

**Annotation.** The problem of recycling wastewater from livestock farms in Russia is very acute. The annual volume of manure runoff in the country is 300 million tons. One of the simplest and most inexpensive methods of disposal is soil wastewater treatment. In this article, we will consider the use of manure and manure drainage as an organic fertilizer, which is traditional for agriculture in Russia, and this method is widespread abroad. Based on this study, it was revealed that this method allows not only to preserve the fertility of arable soils, but also to solve the problem of recycling waste from the livestock industry. Based on the results of thirty years of field experience, an assessment was made of the influence of the

introduction of organic compounds in the composition of manure runoff on the composition and structure of HA in meadow-gley soil.

**Ключевые слова:** гумус, гуминовые кислоты, утилизация стоков.

**Key words:** humus, humic acids, wastewater disposal.

Ежегодный объём навозных стоков в стране превышает 300 млн тонн. Одним из наиболее простых и недорогих способов утилизации является почвенная очистка стоков. За рубежом этот способ широко распространён.

Многолетние исследования влияния на почвы Дальнего востока стоков животноводческих комплексов проводит научно-производственное объединение «Дальневосточный научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации (НПО ДальНИИГиМ). Параллельно данная тема с конца 1990-х гг. изучается Институтом мелиорации и Институтом почвоведения и агрохимии в Беларуси [1,2,3,4,10].

К настоящему времени получены базовые результаты по вопросу влияния внесения навозных стоков на общие химические и физико-химические свойства почв. В первую очередь, показано, что не происходит значимого изменения содержания гуминовых веществ в почве. Этот результат был ожидаемым, поскольку любая органика животного происхождения состоит преимущественно из низкомолекулярных органических соединений. В то время как в основе относительной стабильности гуминовых веществ в почве лежит большой размер составляющий их молекул, а также ряд структурных особенностей [10,11,12].

Более детальный анализ показал незначительное деструктивное влияние навозных стоков на гумусовые вещества почвы в первые 10 лет и, напротив, положительное влияние их по истечении 20 лет [1]. По результатам изучения нижележащих горизонтов, содержание в них органических веществ в первые годы после начала внесения стоков остаётся неизменным или даже незначительно увеличивается. Исследование динамики гумусовых соединений на небольших интервалах времени после очередного внесения показало снижение процессов гумификации в начальный период и, напротив, усиление

спустя 3 месяца. На более длинных интервалах времени было отмечено, что интенсивность гумификации ниже, чем минерализации. Оптимальный баланс этих двух процессов был достигнут при внесении навозных стоков один раз в 3 года [2,3,10].

При исследовании других показателей было выявлено смещение показателя рН из кислой области в сторону нейтральной, а также повышения содержания подвижных форм азота, фосфора и калия [4].

**Объектом исследования** является *луговая глеевая почва* Приморского края. Данные почвы в указанном регионе составляют более 30% пахотных угодий. Луговые глеевые почвы приурочены к первым террасам рек и днищам падей. Они образуются на древних озёрных и аллювиальных отложениях тяжёлого гранулометрического состава под разнотравно-злаковой луговой растительностью при условии близкого залегания грунтовых вод.

Климат равнины — континентальный с муссонным характером выпадения осадков, чем обусловлено их неравномерное распределение внутри года: до 50–60% от годовой суммы осадков выпадает во второй половине лета, а весной и в первой половине лета часто наблюдается их недостаток. Всего за год выпадает 600–700 мм осадков, испаряется — 430–450 мм. Таким образом, коэффициент увлажнения составляет 1.00–1.33, иногда чуть выше 1.33. Влажность воздуха высокая, в среднем более 80%. Средняя температура января –12.3°C, средняя температура августа +19.8°C (самым тёплым месяцем в Приморье является август). Сумма активных температур колеблется в пределах от 900°C до 2600°C. Продолжительность периода активных температур — до 5 месяцев.

Для Дальнего Востока научно-производственным объединением «ДальНИИГиМ» разработаны конструкции специальной мелиоративной системы и технология бороздково-внутрипочвенного орошения неразбавленными стоками. В 1989 г. начались наблюдения за изменением свойств луговой глеевой почвы под влиянием дренажа и орошения сточными водами свинокомплекса. Для этого был специально заложен эколого-

почвенный стационар в совхозе «Абрамовский» (Михаиловский район, Приморский край).

Были заложены 15 прямоугольных участков (рис. 1), они были разделены случайным образом на 5 групп, первая из которых была контрольной, и туда навозные стоки не вносились, а на остальные 4 группы вносились по различным схемам. После заливки стоков вся площадь опытного участка перекапывалась и засеивалась. С 1989 по 1997 гг. на кафедре химии почв факультета почвоведения МГУ совместно с научно-производственным объединением «ДальНИИГиМ» проводили совместные исследования по изучению влияния новой технологии по утилизации навозных стоков на физические и химические свойства тяжелых почв юга Дальнего Востока. Полевой эксперимент продолжается по настоящее время. Почвенные образцы для проведения лабораторных исследований (с контрольной делянки и с опытной делянки с максимальной дозой внесения стоков – 6000 м<sup>3</sup>/га) были отобраны в сентябре 2021 г.

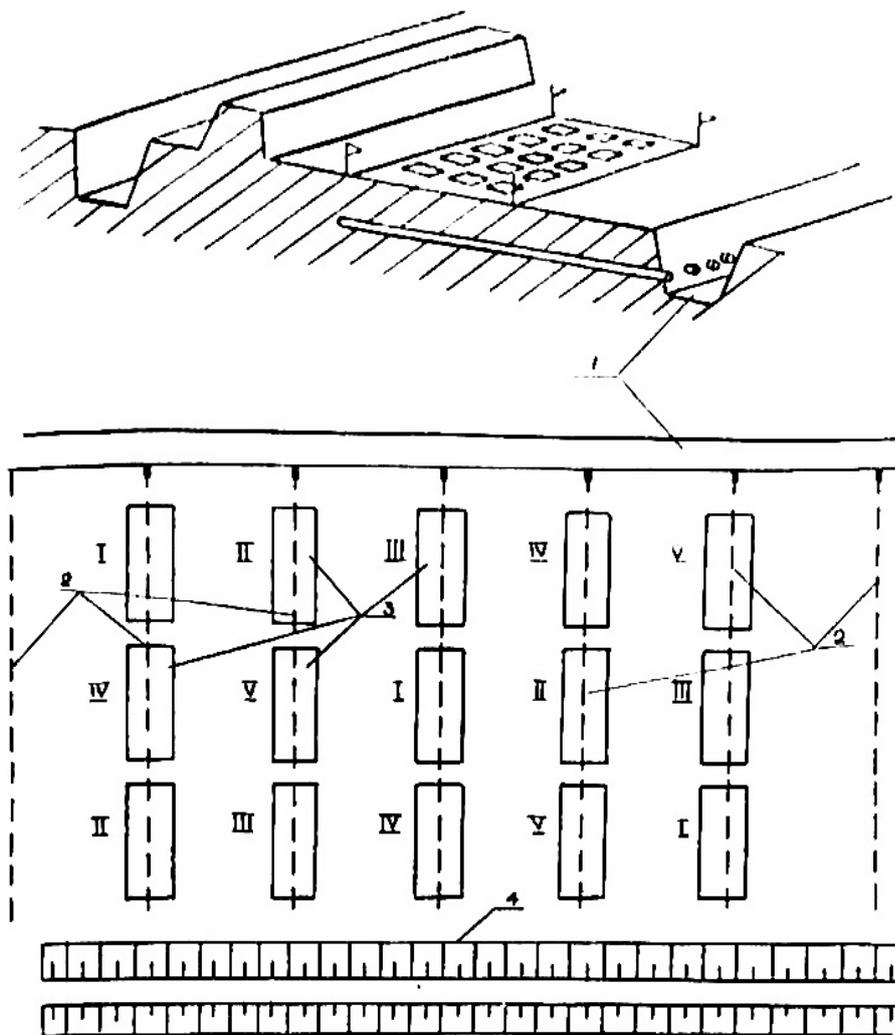


Рисунок 1. Схема полевого эксперимента

Условные обозначения: 1 — сбросной канал; 2 — дренажи; 3 — варианты опытов (I — контроль, II, III, IV — на площадки раз в три года вносится, соответственно, 6, 4 и 2 тыс. м<sup>3</sup>/га навозных стоков; V — на площадки ежегодно вносится 2 тыс. м<sup>3</sup>/га навозных стоков); 4 — отвал грунта.

**Цель работы** — выявить особенности состава и строения гуминовых кислот (ГК), выделенных из почвы с контрольной и опытной делянок. Дать оценку влияния многолетнего внесения органических соединений в составе навозных стоков на состав и строение ГК.

**Задачи исследования:** получение препаратов ГК и их очистка; комплексное исследование состава и строения ГК традиционными химическими и современными инструментальными методами анализа.

**Методы исследования.** В ходе работы были определены следующие показатели:

1. Определение элементного состава ГК на С, Н, N, S – анализаторе «Carlo Erba Strumentazione» модель 1106 (Италия);
2. Определение суммы кислых функциональных групп (по Драгуновой), содержание карбоксильных групп (по Кухаренко);
3. Молекулярно-массовое распределение (ММР) органического вещества почвы (ОВ) методом гель-фильтрации на хроматографической системе «BIOLOGIC LP» (BIO-RAD) с использованием сефадекса G-75;
4. ВЭЖХ-анализ состава углеводов в ГК выполняли на хроматографе «Agilent 1100» (Германия);
5. Определение аминокислотного состава ГК на аминокислотном анализаторе «Hitachi-835»;
6. Получение ИК-спектров препаратов ГК на спектрофотометре «Bruker Tensor 27»;
7. Получение  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров ГК на спектрометре «Jeol «JNM-ECA 600»;
8. Получение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров ГК на спектрометре «Bruker WP80»;

Работа была выполнена в 2021-2022 гг в лабораториях факультета почвоведения, биологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова и профильных лабораториях Института спектроскопии РАН, Физическом институте РАН.

Препаративное выделение ГК проводили по Орлову. К навескам почвы с контрольной и опытной деленок массой 1000 г приливали по 3 л 0.1н NaOH, перемешивали и оставляли на сутки. Полученные экстракты декантацией сливали в приемные сосуды, а почву заливали новыми объемами раствора щелочи. Процесс повторяли до заметного обесцвечивания надосадочной жидкости (всего получилось по 4 раза). Полученные экстракты для каждого образца почвы (около 12 л) объединяли, фильтровали через фильтр «белая лента» и центрифугировали при 2000 об/мин.

Далее к очищенным щелочным вытяжкам из почвы приливали по каплям 10% HCl. После подкисления растворов до pH = 1–2 выпадал хлопьевидный осадок ГК, который отделяли центрифугированием ( $V = 3000$  об/мин; 30 минут)

[7]. Для очистки от минеральных компонентов полученные ГК вновь растворяли в 0,1н NaOH, переосаждали и центрифугировали ( $V = 3000$  об/мин; 30 минут), а затем подвергали диализу. Для снижения зольности (не более 1–3 %, Cumada, 1972) процесс повторяли дважды. Очищенный препарат ГК сушили при 50–60° и растирали в агатовой ступке. Общий вес препаратов равен 17,9 г для ГК<sub>контроль</sub> и 18,3 г для ГК<sub>опыт</sub>. Зольность полученных препаратов ГК не превышает 2 % (таблица 1).

Таблица 1. Элементный состав и атомное отношение в ГК, степень окисленности и степень бензоидности ГК

Образец	Зола, %	Элементный состав, масс. % на беззольную навеску				Атомное отношение			$\omega^*$	$\alpha^*$
		С	Н	N	О	Н/С	С/N	О/С		
ГК <sub>контроль</sub>	1.74	54.45	4.00	4.22	37.33	0.88	15.05	0.51	+0,16	26,0
ГК <sub>опыт</sub>	1.68	53.66	3.68	4.66	38.00	0.82	13.43	0.53	+0,18	24,8

\* $\omega$  — степень окисленности;  $\alpha$  — степень бензоидности.

Важным диагностическим признаком гуминовых веществ, который выделяет их в особый класс соединений, является **элементный состав** (Орлов, 1971). Содержание углерода и водорода в исследуемых ГК следует охарактеризовать как среднее для почвенных ГК. Атомное отношение Н/С (0,82–0,88) указывает на среднюю замещённость ароматических колец в «ядре» молекулы ГК и хорошо развитую алифатическую «периферию» молекулы ГК. Содержание азота соответствует высоким значениям для ГК (соотношение  $C/N > 13$ ).

Атомное отношение О/С составляет около 0,5, т. е. на 1 атом кислорода в молекуле ГК приходится около 2 атомов углерода. Это свидетельствует о высоком содержании активных кислых групп (гидроксильных, карбоксильных) в молекулах ГК. Прямым подтверждением данному факту являются результаты определения суммы кислых функциональных групп, содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксидов, приведенные в таблице 2. ГК, выделенные из опытной делянки, менее обуглерожены, более окислены и содержат больше азота по сравнению с ГК из контрольной делянки.

Таблица 2. Содержание функциональных групп, углеводов и аминокислот

Образец	Активные кислые группы, мг-экв/г			Углеводы, %	Аминокислоты, %
	-COOH	-OH <sub>фенольные</sub>	Σ		
ГК <sub>контроль</sub>	3,28±0,14	3,14±0,30	6,42±0,16	<u>Всего – 20,3</u> пентозы – 5,2 метилпент. – 8,0 гексозы – 7,1	13,0
ГК <sub>опыт</sub>	3,81±0,14	3,23±0,30	7,04±0,16	<u>Всего – 24,5</u> пентозы – 6,3 метилпент. – 9,0 гексозы – 9,0	31,1

Для определения содержания в исследуемых ГК углеводов и аминокислот проводили гидролиз препаратов в 6 н HCl в запаянных ампулах при 110°C в течение 24 часов и соотношении образец/кислота равном 1:20 (250 мг образца и 5 мл HCl). Гидролизат отделяли от н.о. фильтрованием, разбавляли дистиллированной водой в 50 раз и 50 мкл полученного раствора использовали для определения аминокислот на анализаторе «Hitachi-835».

В гидролизате ГК идентифицировано 18 аминокислот: нейтральные (глицин, валин, аланин, лейцин, изолейцин); дикарбоновые (аспарагиновая, глутаминовая, орнитин); оксикислоты (треонин, серин); циклические (пролин, фенилаланин, тирозин), основные (аргинин, лизин, гистидин); серосодержащие (цистеин, метионин).

Разница в содержании отдельных аминокислот (Таблица 3) достигает двух порядков и колеблется от сотых долей до целых процентов от массы сухого беззольного образца. В исследуемых ГК преобладают нейтральные и дикарбоновые аминокислоты. В наименьшем количестве присутствуют серосодержащие аминокислоты. Существенные различия проявляются в суммарном содержании аминокислот. В контрольном образце ГК содержится 13,0 % аминокислот от массы беззольного препарата, в опытном образце ГК - 31,1%. Содержание углеводов (таблица 2) также несколько выше в ГК<sub>опыт</sub> (24,5 % от массы беззольного препарата) по сравнению с ГК<sub>контроль</sub> (20,3 % от массы беззольного препарата).

Таблица 3. Аминокислотный состав ГК

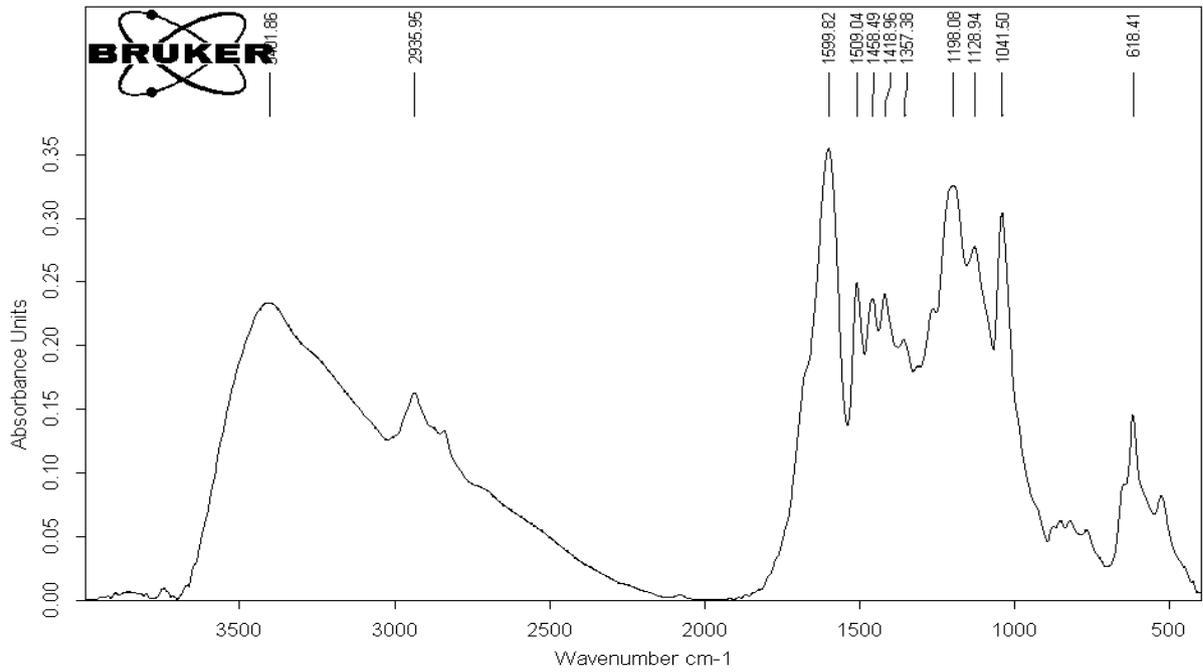
Аминокислота	% от суммы аминокислот	
	ГК <sub>контроль</sub>	ГК <sub>опыт</sub>
Глицин	9,86	10,1
Аланин	9,32	8,98
Валин	8,9	8,79
Лейцин	5,87	7,10
Изолейцин	4,96	5,16
Пролин	4,06	4,29
Фенилаланин	4,21	4,68
Метионин	0,33	0,33
Серин	3,11	3,58
Треонин	5,45	5,39
Лизин	0,88	0,94
Аргинин	4,96	4,37
Гистидин	2,18	2,60
Аспаргиновая	22,80	20,90
Глутаминовая	11,70	11,11
Цистеин	0,87	2,09
Тирозин	1,07	0,58
Сумма аминокислот, % от беззольного препарата	13,00	31,10

**ИК-спектры** ГК регистрировались на ИК-спектрофотометре Bruker Tensor 27 (Германия). Образцы предварительно просушивали при температуре 60°C в течение суток, после чего спрессовывали с бромидом калия и производили регистрацию спектра. На качественном уровне полученные спектры являются идентичными, но присутствуют различия в интенсивности линий поглощения (рис. 2 и 3). Однако поскольку метод не является количественным, невозможно сделать вывод о различиях в содержании тех или иных структурных фрагментов ГК.

Далее была проведена расшифровка спектра с использованием справочных данных для гуминовых веществ. Результаты представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Линии поглощения в ИК-спектре

Линия поглощения	Функциональная группа
520	Полисахариды
618	$\text{SO}_4^{2-}$
795	$\text{SiO}_2$ аморфный
860–900	Пентазамещённое бензольное кольцо
1044	–R–ОН
1126	–С–О фталатов и бензоатов
1200	–C(=O)–O–
1264	–С–О фталатов и бензоатов
1357	–SO <sub>2</sub> O–
1417	–CH <sub>2</sub> –
1460	–CH <sub>2</sub> –
1510	Ароматические сопряжения
1599	–CH=CH–, ароматические сопряжения
1650	Амид-I
1725	–COO <sup>–</sup>
2848	–CH <sub>2</sub> – алканов
2872	–CH <sub>3</sub>
2935	–CH <sub>2</sub> – алканов
3100–3200	–C(=O)–NH <sub>2</sub>
3418 (3300–3600)	–ОН, связанные межмолекулярными водородными связями
3590–3650	–ОН, не связанные межмолекулярными водородными связями



C:\Documents and Settings\ВВД\Рабочий стол\VVD 2021\AAS O #1.0

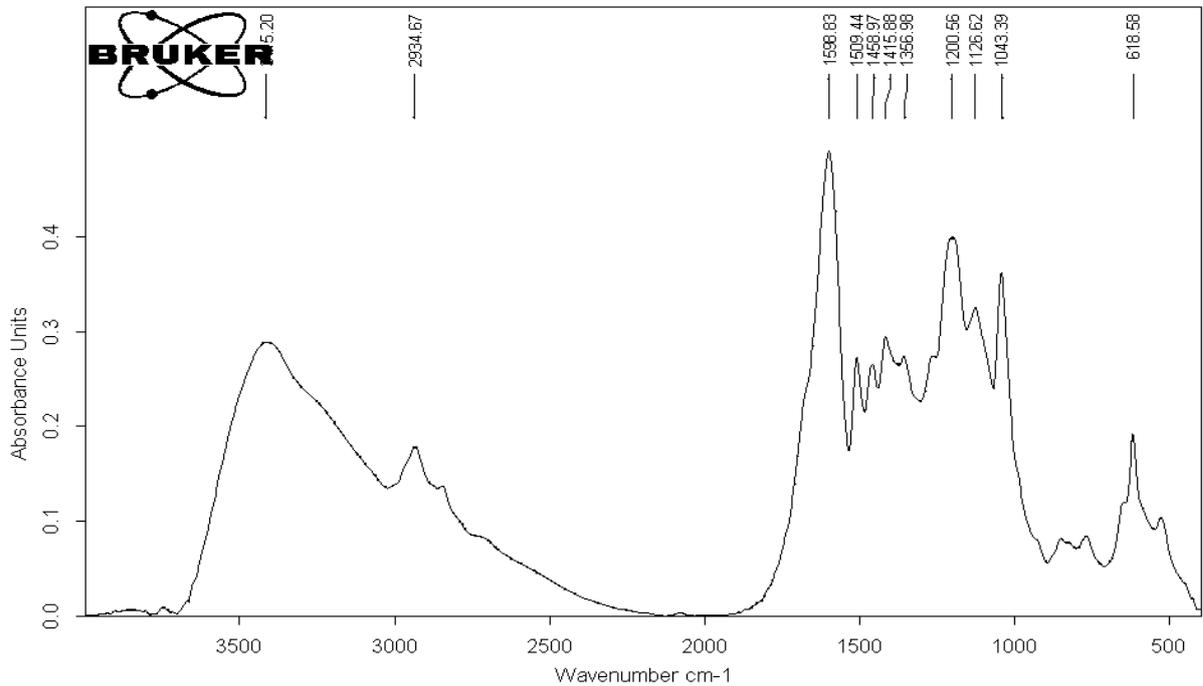
AAS O 3.0mg

KBr 210mg

14.12.2021

Page 1/1

Рисунок 2. ИК-спектр ГК<sub>контроль</sub>



C:\Documents and Settings\ВВД\Рабочий стол\VVD 2021\AAS K #1.0

AAS K 3.0mg

KBr 200mg

14.12.2021

Page 1/1

Рисунок 3. ИК-спектр ГК<sub>опыт</sub>

**Регистрация спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$**  проводилась на ЯМР-спектрометре Jeol «JNM-ECA 600» на базе сверхпроводящего магнита с магнитной индукцией 14.096 Тл (Jastec). Режим съёмки — одиночные импульсы с развязкой от протонов, частота для  $^{13}\text{C}$  — 150 МГц, время прослушивания 43.3 мс, количество регистрируемых сканов — 25000, количество пустых сканов — 4, цифровое разрешение — 23.12 Гц, ширина спектра — 47.3 кГц. Длительность  $90^\circ$  импульса — 15.5 мкс, усиление — 20, время релаксационной задержки — 5 с, температура —  $23^\circ\text{C}$ . В полученных спектрах измерены интегральные интенсивности отдельных групп сигналов, соответствующих различным молекулярным фрагментам по общепринятой схеме. При необходимости, такое разделение спектра на диапазоны может быть изменено или более детализировано, особенно, в случае наличия в спектрах отдельных узких сигналов, характерных для индивидуальных соединений.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ , зарегистрированные в количественных условиях, представлены на рис. 4 и 5. В Таблице 5 обобщены значения интегральных интенсивностей групп  $\text{C}=\text{O}$  (165–195 м.д.), фрагментов  $\text{Csp}^2-\text{O}$  (140–165 м.д.),  $\text{Csp}^2-\text{C}(\text{H})$  (100–140 м.д.),  $\text{Csp}^3-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Csp}^3-\text{O}$  (50–100 м.д.) и  $\text{Csp}^3-\text{CH}$  (0–50 м.д.) для изученных образцов ГВ. Важно отметить полную идентичность спектров, полученных для ГК-1 и ГК-2.

Таблица 5. Распределение  $^{13}\text{C}$  по структурным фрагментам в составе ГК

Образец	Спектральный диапазон, м.д.				
	165–195	140–165	100–140	50–100	0–50
ГК <sub>контроль</sub>	11	6	45	20	18
ГК <sub>опыт</sub>	11	6	45	20	18

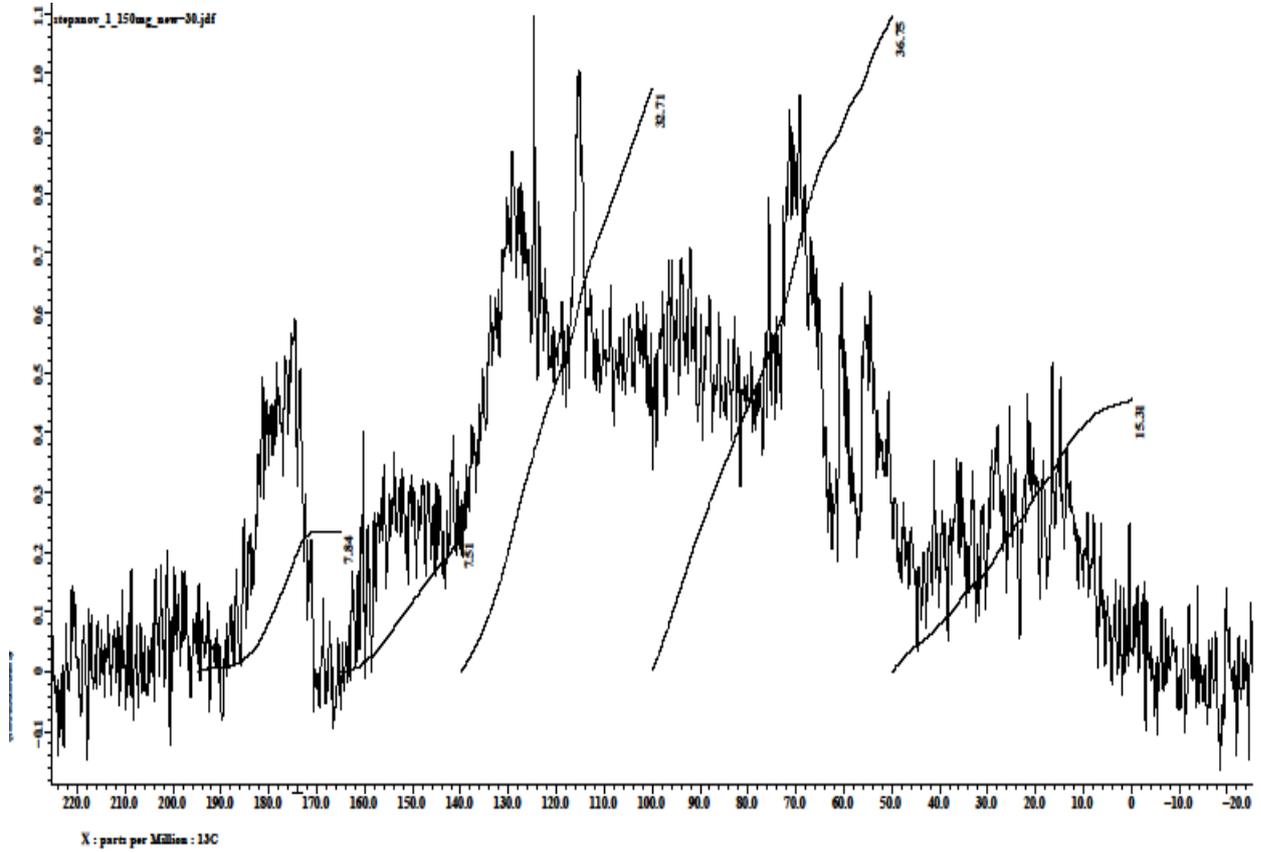


Рисунок 4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ГК<sub>контроль</sub>

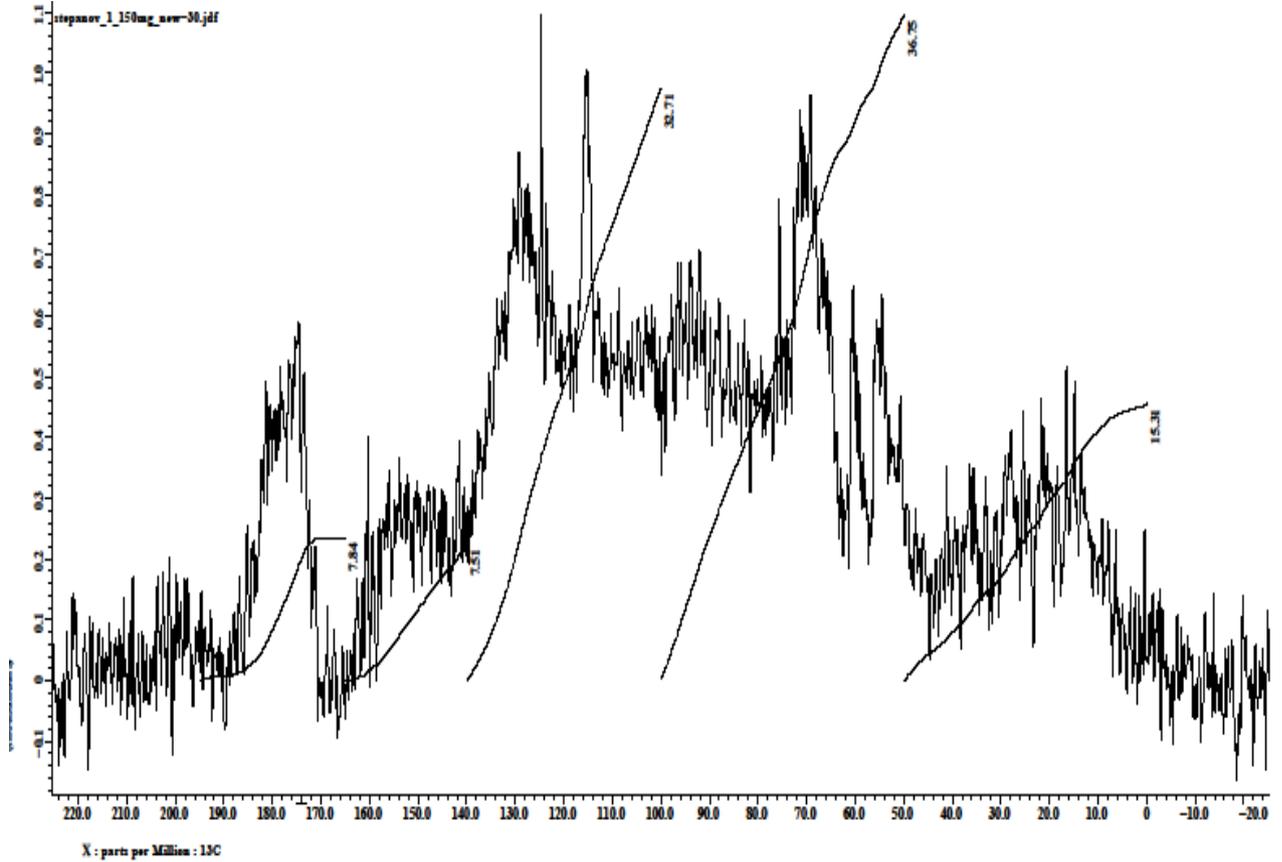


Рисунок 5.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ГК<sub>опыт</sub>

**Съемка спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР** была осуществлена на ЯМР-спектрометре «Bruker WP80» (Германия) (рис. 6 и 7). Препараты ГК растворяли в 0.1н растворе щелочи, приготовленной на основе тяжелой воды. Интегрирование сигналов в различных областях полученных спектров позволило оценить распределение протонов по важнейшим фрагментам ГК: алифатическим цепям, полисахаридам, бензоидным кольцам (Таблица 7). Важно отметить полную идентичность спектров, полученных для ГК<sub>контроль</sub> и ГК<sub>опыт</sub>. В спектре ГК при химическом сдвиге около 6.7–7.7 ppm наблюдается явно выраженное спин-спиновое расщепление сигнала протонов ароматических соединений (вероятно, фенолов). В алифатической части спектра, наблюдается близость интенсивностей сигналов в области  $\delta = 0.8\text{--}1.4$ , что указывает на разветвленную и короткую структуру этих радикалов.

Таблица 6. Резонансные сигналы протонов в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах гумусовых веществ (Степанов, 1997)

Химический сдвиг, ppm	Группы, структурные фрагменты
0.8–1.0	–CH <sub>3</sub> -группы алифатических цепочек
1.0–1.4	–CH <sub>2</sub> – и –CH< -группы алифатических цепочек
1.4–1.7	–CH <sub>3</sub> -группы гетероциклических соединений
1.7–2.0	–CH <sub>3</sub> и –CH <sub>2</sub> – -группы радикалов, связанных с ароматическими соединениями
2.0–3.3	CH <sub>3</sub> –CO– - и –CH <sub>2</sub> –CO– -группы
3.3–5.0	–CH <sub>2</sub> –O– -группы
5.0–6.5	Олефины
6.5–8.1	Хиноны, фенолы, кислородсодержащие соединения
8.1–9.0	Стерично расположенные протоны ароматических соединений, азотсодержащие ароматические соединения

Таблица 7. Распределение протонов в составе ГК

Образец	Доля протонов в составе фрагментов ГК, %		
	алифатические цепочки	полисахариды	бензоидные кольца
ГК <sub>контроль</sub>	34	21	45
ГК <sub>опыт</sub>	34	21	45

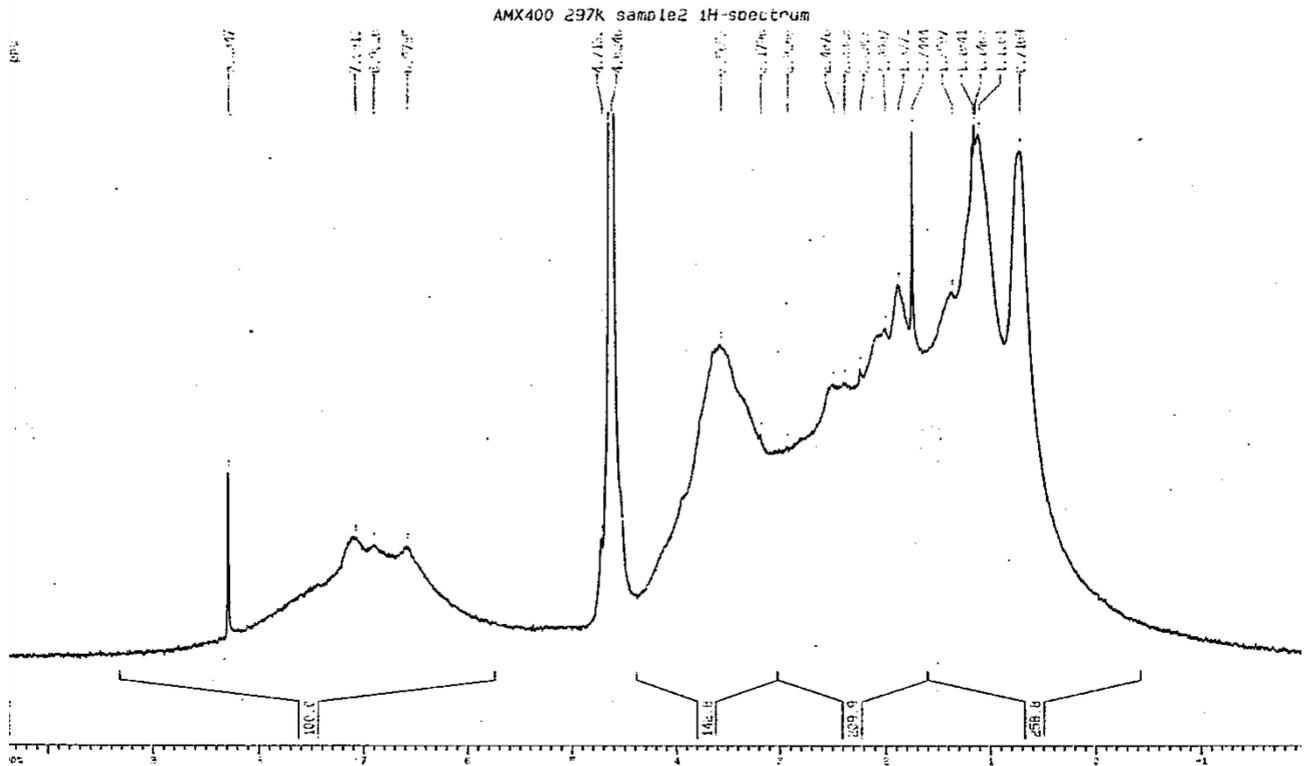


Рисунок 6.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ГК контроль

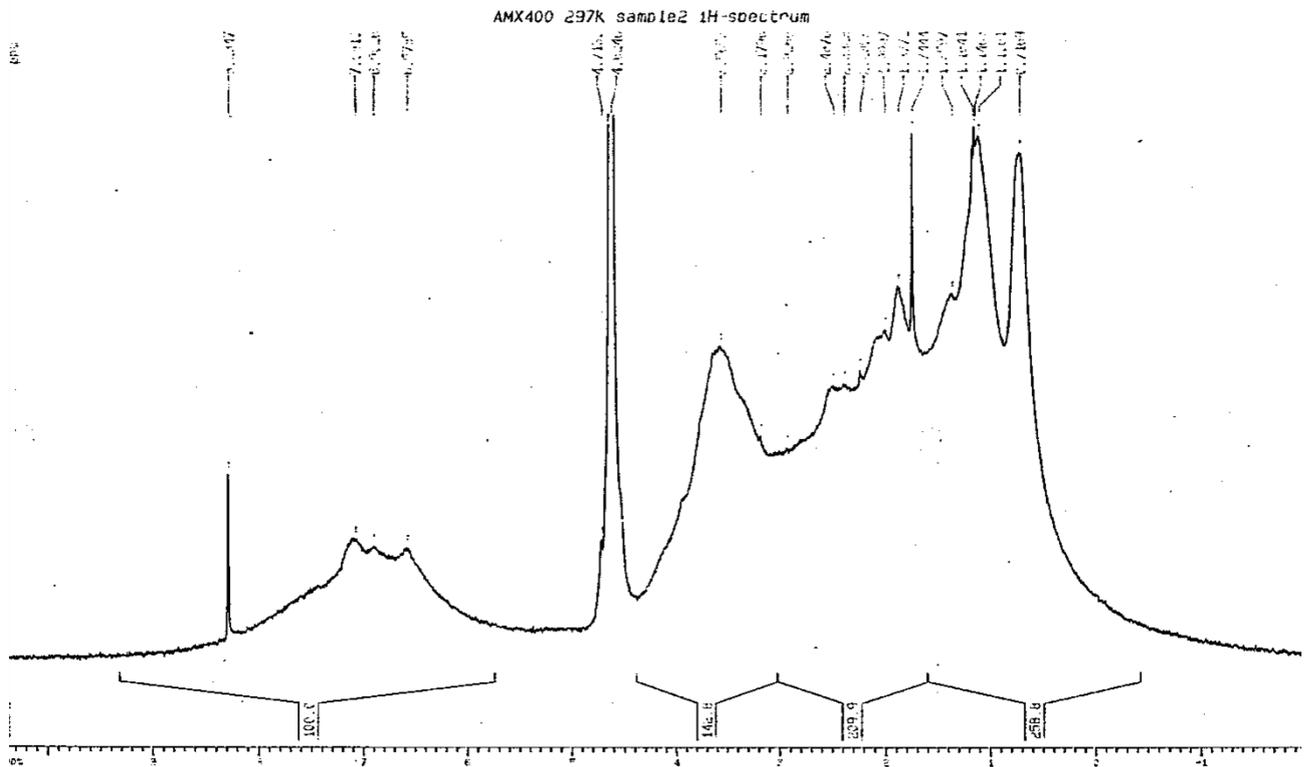


Рисунок 7.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ГК опыт

**Определение ММР ОБ** из образцов почвы проводили методом гель-фильтрации на сефадексе G-75 (Pharmacia). Образцы в количестве 10 мг

растворяли в 50 мл 0.1н NaOH. Условия проведения анализа: колонка —  $1.84 \times 76$  см (LKB); буфер — 0.05 М Tris-HCl pH 8.2 с 0.1 % SDS-Na; чувствительность — 0.2 % T; скорость элюирования — 10 мл/ч; детектирование велось при 206 нм. Расчет молекулярных масс (ММ) отдельных фракций проводили по формуле Детермана (Орлов, 1985):

$$\lg M = 5.624 - 0.752 \cdot V_e/V_o, \quad \text{где } V_e \text{ — объем элюции,}$$

$V_o$  — свободный объем.

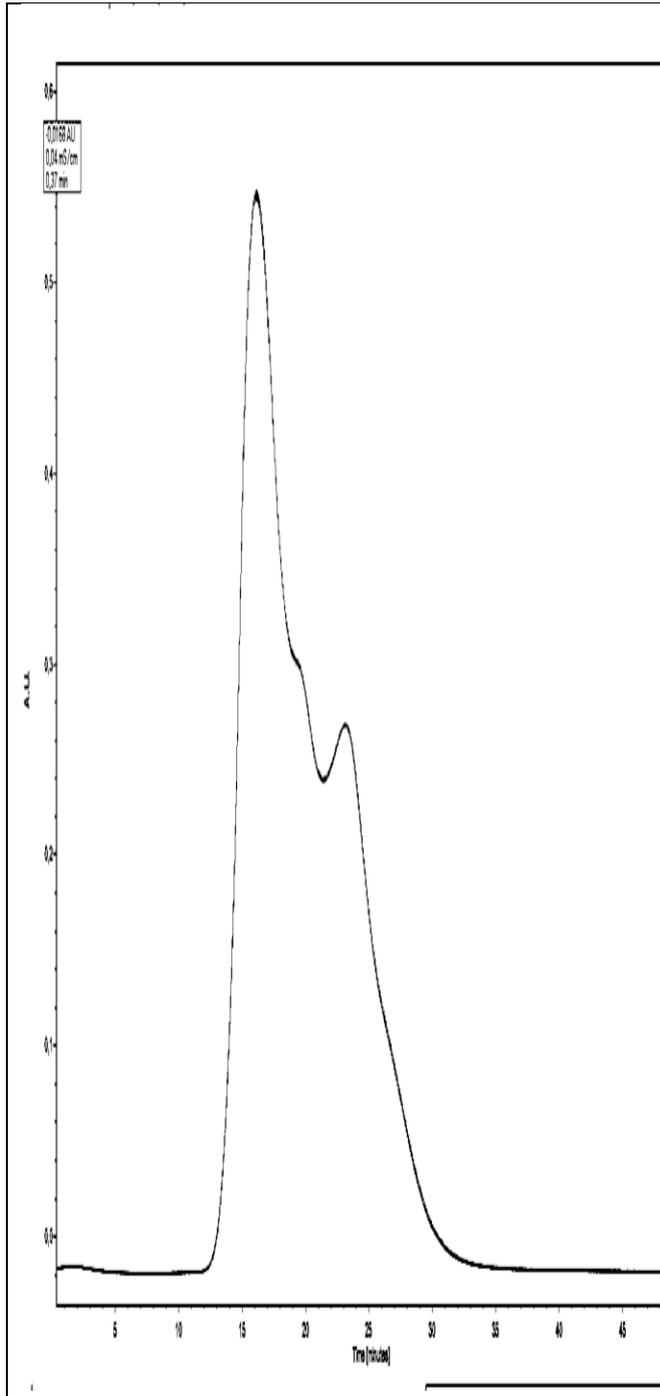


Рисунок 8. ММР ГК контроль

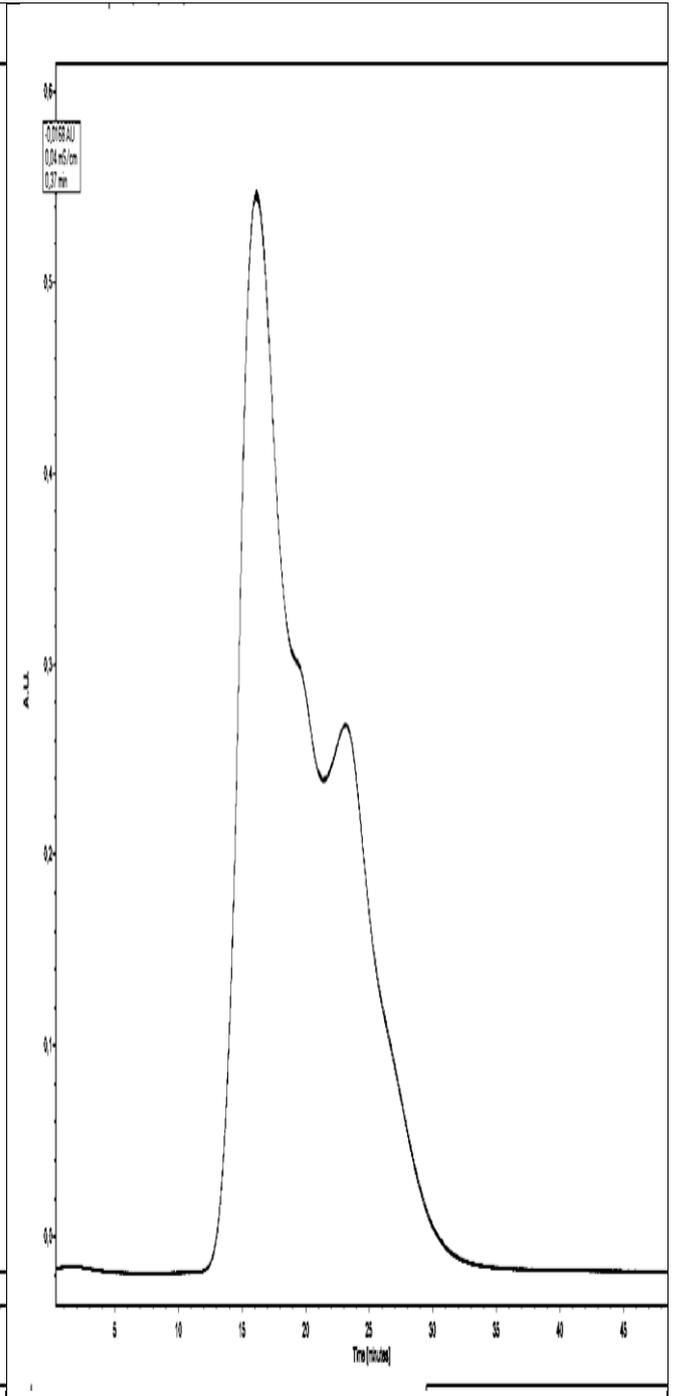


Рисунок 9. ММР ГК опыт

Таблица 8. ММ фракций и их доля в составе ОВ

Образец	Фракции	ММР, Дальтон	$S_{ф-и}/S_{общ} * 100, \%$
ГК <sub>контроль</sub>	1	$\geq 75000$	46,7
	2	50900	20,0
	3	35300	22,9
	4	2500	10,4
ГК <sub>опыт</sub>	1	$\geq 75000$	46,7
	2	50900	20,0
	3	35300	22,9
	4	2500	10,4

На рисунках 8 и 9 представлены ММР органических соединений, входящих в состав гумуса почвы. Хроматограммы для опытного и контрольного образцов оказались полностью идентичными. Они содержат четыре максимума, соответствующие молекулярным фракциям. Высокомолекулярная фракция (время выхода с колонки 18 мин) составляет 46,7% от ОВ и представлена предположительно ГК с ММ  $\geq 75000$  Дальтон (Таблица 8). Средне-молекулярные фракции образуют на хроматограмме два пика с максимумом 50900 Дальтон (предположительно — ГК) и ММ около 35300 Дальтон (предположительно — ГК). На их долю приходится более половины от суммы ОВ — 42,9 %. Низкомолекулярные компоненты (предположительно — ФК и неспецифические гумусовые вещества) представлены пиком с ММ около 2500 Дальтон. Доля их составляет 10,4 % от суммы фракций.

**Обсуждение результатов.** Препараты, полученные из образцов луговой глеевой почвы, представляют собой типичные гуминовые кислоты. Это подтверждается данными элементного анализа, набором полос поглощения в ИК-спектре, а также результатами гель-фильтрации.

Гуминовые кислоты опытного образца отличаются несколько большей степенью окисленности и несколько меньшей степенью бензоидности, а также несколько более высоким содержанием азота (4.66%, в то время как у гуминовых кислот из опытного образца было 4.22%). Результаты гидролиза

периферийной части и анализа гидролизата показали увеличение содержания углеводов (24.5% по сравнению с 20.3%), а также существенное увеличение содержания аминокислот (31.1% по сравнению с 13.0%). Все остальные показатели полностью идентичны.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что биоорганические соединения (аминокислоты, углеводы), поступающие с навозными стоками в луговую глеевую почву, могут встраиваться в периферийную часть молекул гуминовых кислот (что согласуется с теорией матричной гумификации или фрагментарного обновления гумусовых кислот А. Д. Фокина). Но это длительный процесс, и потому предшествующие исследования образцов почвы при меньшей продолжительности полевого опыта не показали значимых изменений в периферийной части.

### **Выводы.**

1. Общее содержание гуминовых веществ в луговой глеевой почве за 32 года проведения полевого опыта осталось без изменений.

2. Содержание элементов и простых функциональных групп безотносительно их положения в молекулах ГК изменилось незначительно. Немного возросла степень окисленности и содержание азота, а также содержание активных кислых функциональных групп. Степень бензоидности, напротив, немного снизилась.

3. Почти в 3 раза возросло содержание аминокислот в периферийной части ГК, что свидетельствует о процессах внедрения вносимой с навозными стоками органики в молекулы ГК. Также в периферийной части произошло увеличение содержания углеводов.

### **Список литературы**

1. Богатырёва Е. Н. и др., 2019. Влияние регулярного внесения жидкого навоза КРС и свиных навозных стоков на показатели гумусового состояния дерново-подзолистых почв // Почвоведение и агрохимия №2(63). С. 79–89.

2. Богатырёва Е. Н. и др, 2020. Влияние регулярных нагрузок жидкого навоза КРС и свиных навозных стоков на миграцию подвижных гумусовых веществ по профилю дерново-подзолистых почв // Почвоведение и агрохимия №2(65). С. 96–110.
3. Богатырёва Е. Н. и др., 2021. Агроэкологическое состояние дерново-подзолистых почв и сельскохозяйственных культур в зоне влияния животноводческих комплексов и птицефабрик // Почвоведение и агрохимия №1(66). С. 73–92.
4. Крутько С. М., 2008. Влияние использования животноводческих стоков на плодородие дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы // Мелиорация №2(60). С. 189–198.
5. Милановский Е. Ю., Шеин Е. В., Степанов А. А. Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы // Почвоведение. 1993. №6. С.122-126.
6. Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Суханова Н. И. Органическое вещество почв Российской федерации. М.: Наука, 1996. 254 с.
7. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М. Изд-во Московского Университета, 1981. 272 с.
8. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв, Изд-во Московского Университета, 1974. 336 с.
9. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. Изд-во Московского Университета, 1990, 325 с.
10. Степанов А. А. Влияние навозных стоков свиного комплекса на гумусное состояние луговой глеевой почвы и свойства гуминовых веществ // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Москва 1995. 25 С.
11. Степанов А. А. Получение амфифильных фракций гуминовых кислот из чернозема южного и их характеристика// Почвоведение. 2005.№8.С.955-959.

12. Степанов А. А. Получение амфифильных фракций гуминовых кислот и их характеристика // Вестн. Моск. Ун-та. сер. 17. Почвоведение. 2008, №3. С. 29-32.
13. Степанов А. А., Жаркова Л. В., Степанова Е. А. Применение  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии в химии гуминовых веществ // Почвоведение. 1997. №12. С. 173-177.
14. Piccolo A. The Supramolecular Structure of Humic Substances // Soil Sci. 2001 166(11). pp. 810-832
15. Schaumann G. E. Review Article Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006, 169, pp. 145-156.

### **Bibliography**

1. Bogatyreva E. N. et al., 2019. The influence of regular application of liquid cattle manure and pig manure on the humus status of soddy-podzolic soils // Soil Science and Agrochemistry No. 2 (63). pp. 79–89.
2. Bogatyreva E. N. et al., 2020. The influence of regular loads of liquid cattle manure and pig manure on the migration of mobile humic substances along the profile of soddy-podzolic soils // Soil Science and Agrochemistry No. 2 (65). pp. 96–110.
3. Bogatyreva E. N. et al., 2021. Agroecological state of sod-podzolic soils and agricultural crops in the zone of influence of livestock complexes and poultry farms // Soil Science and Agrochemistry No. 1 (66). pp. 73–92.
4. Krutko S. M., 2008. The influence of the use of livestock waste on the fertility of sod-podzolic medium loamy soil // Melioration No. 2 (60). pp. 189–198.
5. Milanovsky E. Yu., Shein E. V., Stepanov A. A. Lyophilic-lyophobic properties of organic matter and soil structure // Soil Science. 1993. №6. P.122-126.
6. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. Organic matter of soils of the Russian Federation. M.: Nauka, 1996. 254 p.
7. Orlov D.S., Grishina L.A. Workshop on humus chemistry. M. Moscow University Publishing House, 1981. 272 p.

8. Orlov D.S. Humic acids of soils, Moscow University Publishing House, 1974. 336 p.
9. Orlov D.S. Humic acids of soils and the general theory of humification. M. Moscow University Publishing House, 1990, 325 p.
10. Stepanov A. A. The influence of manure drains from a pig farm on the humus state of meadow gley soil and the properties of humic substances // Abstract of the dissertation for the degree of candidate of biological sciences. Moscow 1995. 25 pp.
11. Stepanov A. A. Obtaining amphiphilic fractions of humic acids from southern chernozem and their characteristics // Soil Science. 2005.N8.P.955-959.
12. Stepanov A. A. Preparation of amphiphilic fractions of humic acids and their characteristics // Vestn. Moscow Univ. ser. 17. Soil science. 2008, No. 3. pp. 29-32.
13. Stepanov A. A., Zharkova L. V., Stepanova E. A. Application of <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in the chemistry of humic substances // Soil Science. 1997. N12. P. 173-177.
14. Piccolo A. The Supramolecular Structure of Humic Substances // Soil Sci. 2001 166(11). pp. 810-832
15. Schaumann G. E. Review Article Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006, 169, pp. 145-156.

©А.А. Степанов, И.А. Целиков, О.С.Якименко , 2023 *Научный сетевой журнал «Столыпинский вестник» №12/2023.*

**Для цитирования:** А.А. Степанов, И.А. Целиков, О.С. Якименко СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЛУГОВОЙ ГЛЕЕВОЙ ПОЧВЫ В РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ ДЛИТЕЛЬНОГО ПОЛЕВОГО ОПЫТА ПО УТИЛИЗАЦИИ НАВОЗНЫХ СТОКОВ СВИНОКОМПЛЕКСА // *Научный сетевой журнал «Столыпинский вестник» №12/2023.*