

Научная статья

УДК 631.417.7

DOI: 10.53914/issn2071-2243_2021_4_75

Влияние внесения удобрений и мелиоранта на состав и свойства фульвокислот чернозема выщелоченного**Елена Сергеевна Гасанова^{1✉}, Николай Георгиевич Мязин², Константин Егорович Стекольников³, Роман Николаевич Луценко⁴, Ангелина Владимировна Малявская⁵**^{1, 2, 3, 4, 5}Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I,

Воронеж, Россия

¹upravlenieopm@mail.ru✉

Аннотация. Известно, что система органического вещества почв представляет собой многокомпонентную структуру с выраженными коллоидными свойствами. Ее важнейшими частями являются гуминовые и фульвокислоты. Исследования гуминовых кислот обширны и разнообразны, в то время как фульвокислотам уделяется мало внимания, хотя роль их в формировании почвенного плодородия значительна. Фульвокислоты не имеют определенной химической формулы, их состав очень изменчив, а строение может быть различным в зависимости от объекта экстракции (почва, вода, угли, торфы). Целью исследований являлось изучение изменения строения и кислотно-основных свойств молекул фульвокислот под влиянием длительного применения минеральных и органических удобрений, а также известкования. Работа проводилась в условиях многолетнего стационарного опыта кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. Выделенные и очищенные препараты фульвокислот анализировались различными методами. Установлено, что применение навоза и донного осадка приводит к увеличению содержания в составе молекул ФК фенольных гидроксиллов с рК 10. Кроме того, данные компоненты гумуса характеризуются большим набором различных по силе (рК) функциональных групп. По данным УФ-спектроскопии выявлено, что молекулы ФК варианта с двойной дозой минеральных удобрений на фоне навоза отличаются развитой алифатической частью, имеют множество аухсохромных заместителей. Молекулы ФК варианта с совместным внесением удобрений и мелиоранта имеют более сложный характер строения ядерной и периферической части. Внесение донного осадка приводит к некоторому увеличению содержания карбоксильных групп, возможно, боковых цепей молекул. На всех вариантах опыта отмечается высокая конденсированность ядерных структур. Авторами установлено, что применяемые агротехнические приемы трансформируют количественный состав молекул ФК, в первую очередь их алифатическую часть.

Ключевые слова: фульвокислоты, удобрения, мелиорант, титрование, спектроскопия, плодородие почв
Для цитирования: Гасанова Е.С., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е., Луценко Р.Н., Малявская А.В. Влияние внесения удобрений и мелиоранта на состав и свойства фульвокислот чернозема выщелоченного // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2021. Т. 14, № 4(71). С. 75–85. https://doi.org/10.53914/issn2071-2243_2021_4_75-85.

AGRICULTURAL CHEMISTRY (AGRICULTURAL SCIENCES)

Original article

Effect of fertilizers and ameliorant on the composition and properties of fulvic acids of leached chernozem**Elena S. Gasanova^{1✉}, Nikolay G. Myazin², Konstantin E. Stekolnikov³, Roman N. Lutsenko⁴, Angelina V. Malyavskaya⁵**^{1, 2, 3, 4, 5}Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh, Russia¹upravlenieopm@mail.ru✉

Abstract. It is known that the system of soil organic matter is a multicomponent structure with pronounced colloidal properties. Its most important constituents are humic and fulvic acids. Studies of humic acids are extensive and diverse, while little attention is paid to fulvic acids, although their role in the formation of soil fertility is significant. Fulvic acids do not have a definite chemical formula, their composition is very variable, and their structure can be different depending on the object of extraction (e.g. soil, water, coals, peat). The objective of research was to study the changes in the structure and acid-base properties of fulvic acid molecules under the influence of prolonged use of mineral and organic fertilizers, as well as liming. The work was performed in the conditions of long-term stationary experiment of the Department of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology of Voronezh State

Agrarian University. Isolated and purified preparations of fulvic acids were analyzed by various methods. It was found that the use of manure and defecation mud leads to an increase in the content of phenolic hydroxyls with pK 10 in the composition of FA molecules. In addition, these humus components are characterized by a large set of functional groups of different strength (pK). According to UV spectroscopy data, it was revealed that FA molecules in the variant with a double dose of mineral fertilizers on the background of manure were distinguished by a well-developed aliphatic component and had many auxochromic substituents. FA molecules in the variant with joint application of fertilizers and ameliorant had a more complex structure of the nuclear and peripheral components. The application of defecation mud leads to a certain increase in the content of carboxyl groups, possibly side chains of molecules. In all experimental variants a high condensation of nuclear structures is noted. The authors have found that the applied agrotechnical practices transformed the quantitative composition of FA molecules, primarily their aliphatic component.

Key words: fulvic acids, fertilizers, ameliorant, titration, spectroscopy, soil fertility

For citation: Gasanova E.S., Myazin N.G., Stekolnikov K.E., Lutsenko R.N., Malyavskaya A.V. Effect of fertilizers and ameliorant on the composition and properties of fulvic acids of leached chernozem. *Vestnik of Voronezh State Agrarian University*. 2021;14(4):75-85. (In Russ.). https://doi.org/10.53914/issn2071-2243_2021_4_75-85.

Введение

Сохранение почвенного плодородия в XXI веке в условиях возрастающей антропогенной нагрузки на экосистемы приобретает особое значение. Одним из важнейших компонентов, обеспечивающих буферность экосистем, является органическое вещество почв, состоящее из различных гумусовых кислот. Фульвокислоты (ФК) представляют собой природные высокомолекулярные водорастворимые полимеры, которые являются важнейшим компонентом гумусовых кислот и характеризуются как фракция желто-коричневого цвета. ФК образуются в результате микробиологического разложения растительных остатков в результате деструкции гуминовых кислот, а также в ходе вторичных реакций синтеза [8]. Это сложные вещества гипотетического строения и переменного состава, которые содержат более 70 химических элементов, фрагменты аминокислот, сахаров, пептидов, нуклеиновых кислот, фитохимические соединения, витамины и фрагменты ДНК растений. Кроме того, ФК включает огромное количество супернасыщенных антиоксидантов, акцепторов свободных радикалов, супероксиддисмутаз, ферментов, гормонов, натуральных антибиотиков, антитвирусов и фунгицидов.

Большинство ФК находятся в ионной форме в виде фульватов, обладают высокой электропроводностью, улучшают адсорбцию других соединений, с которыми они взаимодействуют. Кроме того, ФК увеличивают биодоступность многих минеральных веществ, необходимых для питания растений. Они относятся к наиболее реакционно-способному классу природных соединений благодаря высокому содержанию различных функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, фенольных и других). ФК могут образовывать хелатные комплексы с моно- и двухвалентными катионами металлов. Вследствие относительно низкой молекулярной массы и высокой поглотительной способности они могут транспортировать элементы питания к растительным клеткам корня, стебля и листьев и участвовать в углеводном обмене [2]. Также ФК обладают высокой антиоксидантной активностью из-за их способности взаимодействовать со свободными электронами.

Исследования [10] показывают, что дополнительное внесение в почву ФК улучшило физические и химические свойства, а также увеличило параметры роста растений и потребление ими питательных веществ из почвенного раствора [3].

Результаты многочисленных исследований показывают, что ФК в основном содержат три типа заместителей бензольного кольца, эфирные связи, водородные связи, карбонильные группы, гидроксильные группы, карбоксильные группы, фенольные гидроксильные группы и семихинонильные группы [5]. Одна из гипотетических моделей строения представлена на рисунке 1.

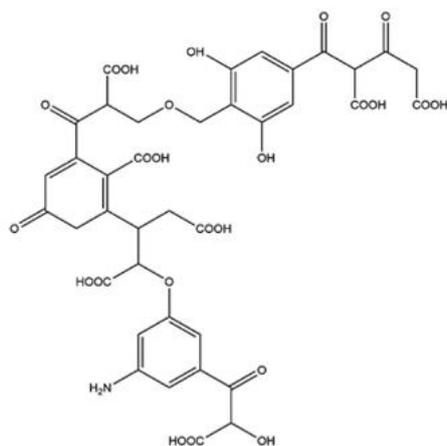


Рис. 1. Модель строения ФК [10]

На основе проведенного обзора литературных источников было установлено, что ФК – это самый сильный природный электролит, который способен потенцировать и усиливать полезные эффекты любых веществ, с которыми он может взаимодействовать. Однако в современной российской литературе вопросам строения и свойств ФК уделяется очень мало внимания. По мнению многих ученых [9], наличие ФК в почве является следствием развития в почвах подзолистого процесса и рассматривается как фактор, отрицательно влияющий на плодородие почв. Поэтому данная работа, направленная на исследование особенностей молекулярного строения ФК в условиях интенсивного антропогенного воздействия, является актуальной.

Целью являлось изучение трансформации молекул ФК под воздействием многолетнего применения минеральных и органических удобрений, а также известкования.

Методика эксперимента

Исследовались почвы стационара кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ.

Использовались следующие варианты удобрённости:

- контроль;
- фон – 20 т/га навоза;
- фон + N60P60K60;
- фон + N120P120K120;
- фон + N60P60K60 + дефекаат;
- фон + дефекаат;
- N60P60K60 + дефекаат.

Детальная характеристика почвенного покрова изучаемого стационара представлена в статье [1]. Были изучены ФК, экстрагированные из почвы слоя 0–20 см пиррофосфатным методом. Кислотно-основные свойства ФК исследовались с помощью потенциометрического титрования (масса навески составила 0,1 г) [7] с построением интегральных и дифференциальных кривых. Точки начала титрования определялись по методу Грана. Константы диссоциации рассчитывались по уравнению Гендерсона-Хассельбаха. Содержание функциональных групп определяли по максимумам на дифференциальных кривых. УФ- и видимые спектры водных растворов ФК снимались на спектрофлюориметре соответственно в диапазоне 200–400 нм и 400–800 нм. ИК-спектры препаратов исследовались на приборе ИК фурье-спектрометр в интервале 600–4000 см⁻¹. Для определения относительного содержания функциональных групп был использован метод базовой линии [6].

Результаты и их обсуждение

Интегральные кривые титрования изучаемых вариантов ФК представлены на рисунке 2. На кривых титрования отмечаются скачки и перегибы, которые свидетельствуют о наличии в изучаемых молекулах протондонорных функциональных групп.

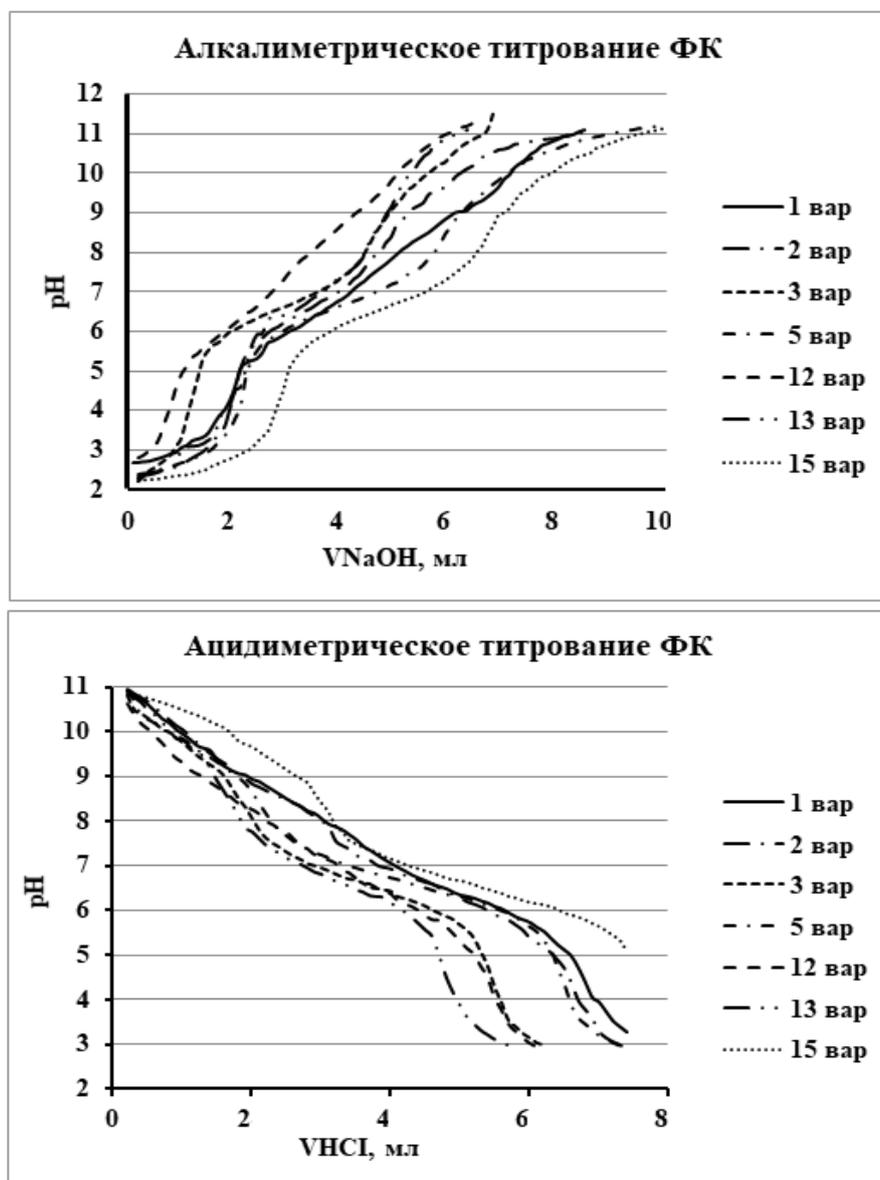


Рис. 2. Интегральные кривые титрования изучаемых вариантов ФК:
1 – контроль, 2 – 40 т/га навоза – фон, 3 – фон + N60P60K60, 5 – фон + N120P120K120,
12 – фон + N60P60K60 + дефекат, 13 – фон + дефекат, 15 – N60P60K60 + дефекат

В таблице 1 показаны результаты расчета отрицательного десятичного логарифма констант диссоциации и содержания функциональных групп.

Установлено, что общее содержание карбоксильных групп максимально на контрольном варианте – 6,85 моль/г, минимально на варианте 12 (комплексное внесение удобрений и мелиоранта) – 4,25 моль/г. Набор функциональных групп на каждом варианте опыта различен. Отмечается большая дифференциация по рК по сравнению с молекулами гуминовых кислот. Кроме рассмотренных в работе [6], выделяются слабодиссоциированные функциональные группы с рК 7,65–8,65, возможно, связанные с присутствием в составе молекул белковых фрагментов (гидроксиламин рК = 8,05, изохинолин рК = 8,62).

Таблица 1. Содержание функциональных групп и их силовые показатели

Вариант	рК		Содержание функциональных групп, моль/г				
	карбоксилов	групп, определенных ацидиметрией	карбоксилов	всех карбоксилов	групп, определенных ацидиметрией	всех групп, определенных ацидиметрией	общее
1	3,10 5,25 7,65	9,63 8,55 6,29	1,95 0,5 4,4	6,85	1,15 2,2 3,3	6,65	13,5
2	2,51 6,65	9,25 6,40 3,80	1,85 2,9	4,75	2,95 3,40 0,40	6,75	11,5
3	2,65 6,55	9,75 6,55	0,85 3,5	4,35	1,60 3,65	5,25	9,6
5	2,70 6,67	9,69 6,6	1,95 3,7	5,65	1,85 4,5	6,35	12
12	3,09 6,15 8,65	9,30 7,30	0,65 2,20 1,80	4,65	3,25 2,00	5,25	9,9
13	2,45 3,36 6,75	10,04 6,77	0,75 1,30 2,20	4,25	1,20 3,35	4,55	8,8
15	2,55 6,59	9,90 6,45	2,75 3,7	6,45	2,95 4,60	7,55	14

На рисунке 3 показаны результаты определения содержания предположительно фенольных гидроксидов в составе молекул ФК (рК = 9,25–10,04.)

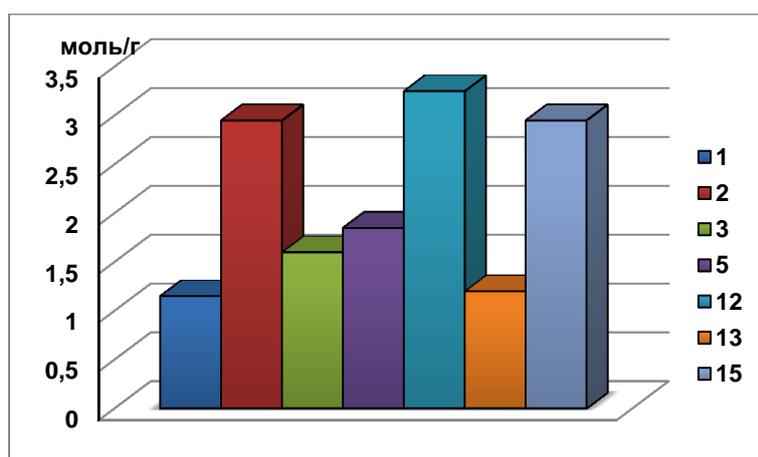


Рис. 3. Содержание фенольных гидроксидов в молекулах ФК различных вариантов: 1 – контроль, 2 – 40 т/га навоза – фон, 3 – фон + N60P60K60, 5 – фон + N120P120K120, 12 – фон + N60P60K60 + дефекат, 13 – фон + дефекат, 15 – N60P60K60 + дефекат

Установлено, что высокое содержание групп с рК около 10 отмечается на фоне-вом варианте, а также на вариантах комплексного внесения удобрений и мелиоранта (вариант 12) и использования минеральных удобрений по известкованному фону (вариант 13). Наименьшее значение характерно для контрольного варианта.

При титровании препаратов ФК определены большие вариации рК изучаемых фрагментов (рК 2,5–3,0; 3,0–3,5; 5,25; 6,0–7,0; 7,65–8,65). Возможно, это связано с тем, что молекулы ФК характеризуются меньшей молекулярной массой и при титровании отсутствуют пространственные трудности сложной конфигурации молекул, как в случае с ГК. Содержание данных групп в молекулах ФК колеблется в широких пределах – 4,35–6,85.

На рисунке 4 представлены УФ-спектры ФК анализируемых вариантов. Для уточнения положения максимумов проведен расчет по методу первой производной.

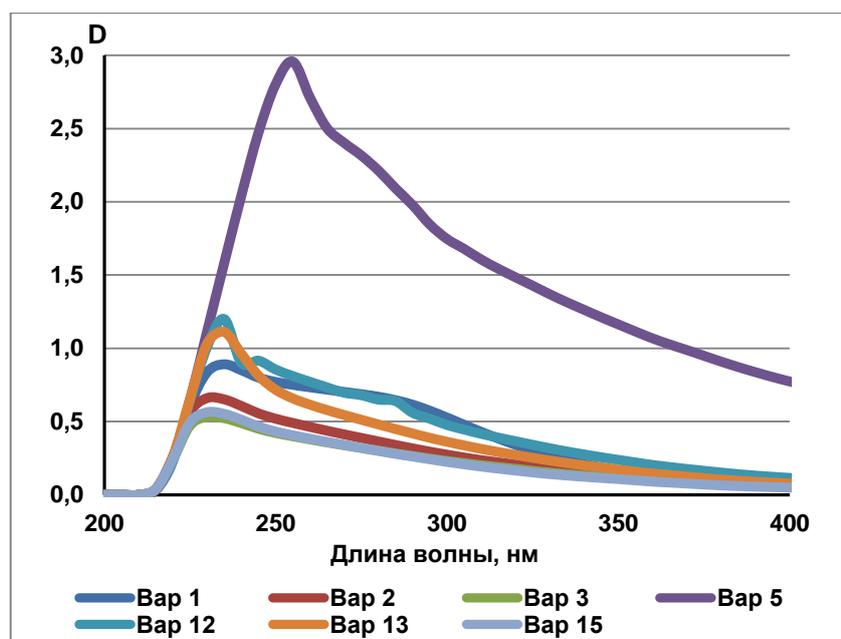


Рис. 4. УФ-спектры ФК анализируемых вариантов:

1 – контроль, 2 – 40 т/га навоза – фон, 3 – фон + N60P60K60, 5 – фон + N120P120K120, 12 – фон + N60P60K60 + дефекат, 13 – фон + дефекат, 15 – N60P60K60 + дефекат

Выявлено, что электронный спектр ФК контрольного варианта характеризуется максимумом при 235 нм и перегибом при 280 нм. Ход УФ-спектров ФК фонового варианта, а также вариантов с применением одинарной дозы минеральных удобрений на фоне навоза (3 вариант) и с использованием минеральных удобрений совместно с кальциевым мелиорантом идентичен. Стоит отметить, что при 230 нм происходит увеличение оптической плотности. В длинноволновой области спектра выявлен пологий ход кривых.

ФК варианта с внесением двойной дозы минеральных удобрений по органическому фону (5 вариант) имеют резко отличающийся вид электронного спектра. Обращает на себя внимание батохромный сдвиг максимума до 255 нм, выделяется перегиб в области 280 нм, кроме того, прослеживается резкое увеличение оптической плотности раствора до $D_{255} = 3$ (гиперхромный эффект). Спектр ФК варианта с совместным использованием минеральных, органических удобрений и дефеката (12 вариант) имеет сложную структуру. Он характеризуется присутствием максимумов при 235, 250 нм, а также перегибом при 280 нм. Спектр ФК дефекатированного варианта (13) имеет стандартный ход кривой с максимумом в области 235 нм при величине оптической плотности 1,112; в батохромной области пиков не наблюдается.

На основании проведенного анализа можно предположить, что молекулы ФК варианта с двойной дозой минеральных удобрений на фоне навоза (вариант 5) отличаются развитой алифатической частью, имеют множество аухсохромных заместителей. Молекулы ФК варианта с совместным внесением удобрений и мелиоранта имеют более сложную структуру строения ядерной и периферической части.

Видимый диапазон длин волн многими авторами не рассматривается для исследования структуры гумусовых кислот, так как считается не информативным. Тем не менее на основании анализа спектра гумусовых кислот в диапазоне 400–800 нм можно рассчитать несколько важнейших характеристик молекул.

На рисунке 5 представлены спектры препаратов фульвокислот в видимом диапазоне длин волн. Плавно снижающийся ход кривых в диапазоне 400–800 нм соответствует известным литературным данным [5]. Перегибов и максимумов не отмечается. Для анализа данной области предлагается использовать коэффициент экстинкции E465/E650. Ригобелло с соавт. [9] отмечали, что на соотношение E4/E6 влияют размер молекулы, рН окружающей среды, уровни кислорода, углерода и карбоксильных групп, а также возраст гуминового материала. Это механизм образования гуминовых веществ, который, согласно Стивенсону [8], происходит по трем вариантам:

а) микробиологическая активность высвобождает азотсодержащие соединения, которые вступают в реакцию с лигнинами;

б) окисление полифенольных соединений с образованием хинонов, которые являются конденсатами в реакциях с аминированными соединениями;

в) восстановление сахаров, которые реагируют с аминированными соединениями и превращаются в макрополимеры темного цвета и с высокой молекулярной массой.

Огромную роль в данных процессах играют различные ферменты, выделяемые почвенными микроорганизмами.

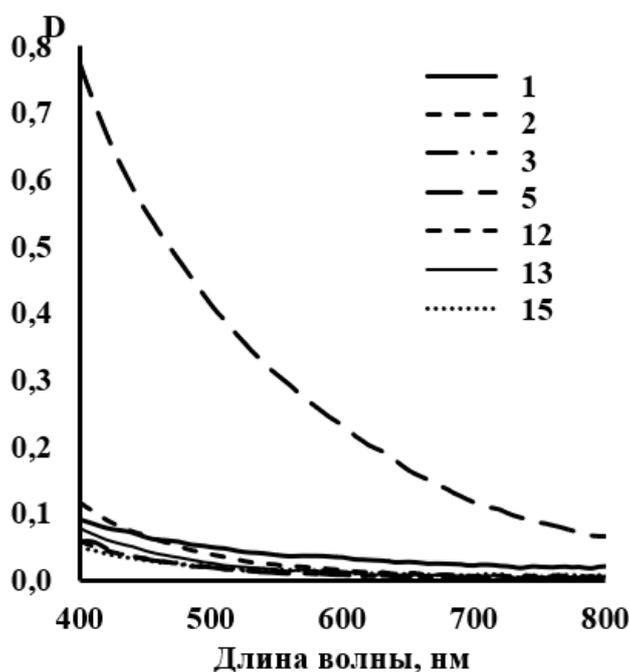


Рис. 5. Спектры анализируемых образцов ФК:
 1 – контроль, 2 – 40 т/га навоза – фон, 3 – фон + N60P60K60, 5 – фон + N120P120K120,
 12 – фон + N60P60K60 + дефекат, 13 – фон + дефекат, 15 – N60P60K60 + дефекат

Для детального изучения сравнительного содержания ядерной и периферической частей молекул гумусовых веществ применяется коэффициент цветности E4/E6. Результаты расчетов представлены в виде диаграмм (рис. 6). Наибольшие значения E4/E6, рассчитанные для молекул ФК, отмечаются на фоновом (2) и известкованных (12, 13) вариантах – соответственно 5,11; 4,94; 4,45. Минимальные показатели характерны для ФК контрольного варианта (2,19) и варианта с использованием двойной дозы минеральных удобрений (3,07). Подобные особенности можно объяснить следующим. На фоновом и мелиорируемых вариантах при фракционном разделении гумуса во фракцию ФК переходят молекулы с преобладанием алифатических структур. На контрольном варианте и варианте с высокой дозой NPK в анализируемом растворе содержатся более конденсированные молекулы.

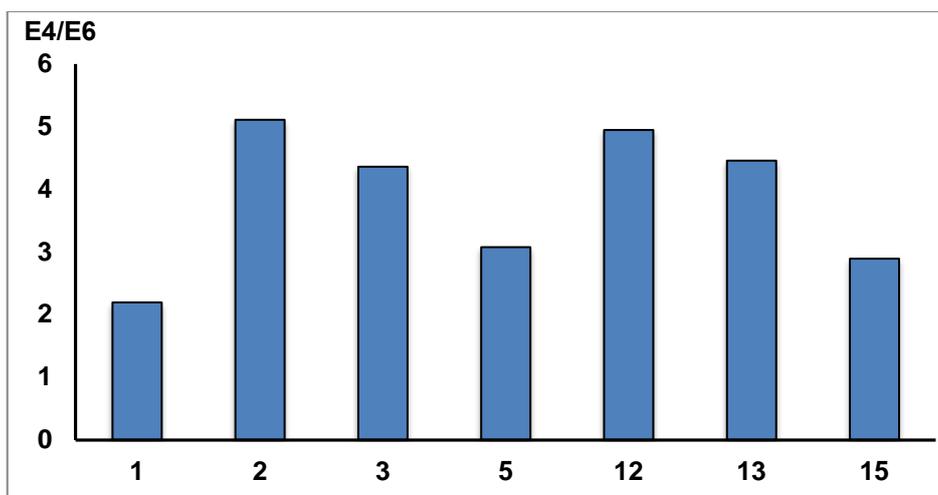


Рис. 6. Коэффициенты экстинкции изучаемых вариантов ФК:

1 – контроль, 2 – 40 т/га навоза – фон, 3 – фон + N60P60K60, 5 – фон + N120P120K120, 12 – фон + N60P60K60 + дефекат, 13 – фон + дефекат, 15 – N60P60K60 + дефекат

При анализе коэффициента экстинкции ФК отмечается большой разброс данных (2,19–5,11). Это говорит о большей мобильности молекулярной структуры ФК. Применяемые агротехнические приемы приводят к значительным изменениям в молекулах ФК. Указанная закономерность подтверждается рассчитанными нами коэффициентами цветности по Залфреду, которые характеризуются широким диапазоном значений.

Таблица 2. Коэффициенты цветности по Залфреду для препаратов ФК

Вариант	1	2	3	5	12	13	15
E400/E500	1,84	3,02	2,95	2,96	2,30	3,00	2,34
E500/E600	1,44	2,16	2,31	2,40	1,63	1,94	1,76
E600/E700	1,56	2,66	1,90	2,27	1,34	2,45	1,78

На основе проведенного ИК-спектроскопического исследования было установлено, что все спектры характеризуются одинаковым набором характеристических полос, присущих данному классу органических соединений [3, 4]. Интенсивность данных максимумов, рассчитанная по методу базовой линии, для каждого изучаемого варианта различна. Произведена количественная оценка содержания функциональных групп на основании расчета отношений оптической плотности полос поглощения кислородсодержащих

групп к оптическим плотностям, присущим бензольным системам при 1610 см^{-1} , и периферическим алифатическим заместителям при 2920 см^{-1} . Результаты расчетов показаны в таблице 3.

Таблица 3. Соотношение оптических плотностей полос поглощения при определенных длинах волн по данным ИК-спектроскопии

Соотношение оптических плотностей	Значения вариантов						
	1	2	3	5	12	13	15
$A_{O-H3400} / A_{C=C1610}$	2,571	2,700	2,000	2,222	3,090	2,250	2,222
$A_{C=O1720} / A_{C=C1610}$	0,857	0,600	0,625	0,889	1,364	1,125	0,889
$A_{C-O1225} / A_{C=C1610}$	2,571	1,500	1,000	2,111	2,182	2,250	1,222
$A_{C-O\text{ и }C-O-C1035} / A_{C=C1610}$	6,000	3,600	3,250	4,000	4,364	4,875	4,000
$A_{C_{алк}2920} / A_{C=C1610}$	2,286	1,900	1,500	1,222	2,454	2,125	2,222
$A_{O-H3400} / A_{C_{алк}2920}$	0,937	1,421	1,330	1,818	1,259	1,059	1,000
$A_{C=O1720} / A_{C_{алк}2920}$	0,375	0,316	0,417	0,727	0,556	0,529	0,400
$A_{C-O1225} / A_{C_{алк}2920}$	1,125	0,789	0,667	1,727	0,889	1,059	0,550
$A_{C-O1035} / A_{C_{алк}2920}$	2,625	1,895	2,167	3,273	1,778	2,294	1,800

Важнейшими кислородсодержащими функциональными группами в составе гумусовых кислот являются гидроксильные ($\nu_{OH} 3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, $\nu_{C-O} 1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), карбоксильные и их производные ($\nu_{C=O} 1725\text{--}1700$ и $\nu_{C-O} 1260\text{--}1225\text{ см}^{-1}$) и простые эфирные группы ($\nu_{C-O-C} 1050\text{--}1035\text{ см}^{-1}$). Выявлено, что ароматические фрагменты преобладают над алкильными, гидроксильными и спиртовыми группами на всех вариантах опыта. Однако карбоксильные группы при алифатических участках молекул на известкованных, унавоженных вариантах (варианты 12 и 13) превосходят по своему содержанию ароматические.

Также установлено доминирование карбоксильных групп над алкильными заместителями $A_{C=O1720} / A_{C_{алк}2920}$ на всех вариантах опыта, что свидетельствует о преобладании всех типов кислородсодержащих групп над алифатическими C-H связями.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что используемые удобрения и известкование вызывают трансформацию количественного состава ФК при сохранении качественного набора функциональных групп. Внесение мелиоранта привело к некоторому увеличению содержания карбоксильных групп, возможно, боковых цепей молекул. На всех вариантах опыта отмечается высокая конденсированность ядерных структур.

Выводы

На основании анализа кривых потенциометрического титрования установлено, что молекулы ФК содержат большой набор разных по силе функциональных групп. Это могут быть карбоксильные группы одно- и двухосновных предельных и непредельных карбоновых кислот, различные производные бензола и фенола, фрагменты пептидных соединений. Содержание данных групп в молекулах ФК колеблется в широких пределах – 4,35–6,85. Максимальное содержание групп с рК около 10 отмечается на фоновом варианте, а также на вариантах комплексного внесения удобрений и мелиоранта и использования минеральных удобрений по известкованному фону. Наименьшее значение характерно для контрольного варианта.

УФ-спектроскопия анализируемых вариантов выявила, что молекулы ФК варианта с внесением двойной дозы минеральных удобрений по органическому фону имеют резко отличающийся вид электронного спектра. Отмечается батохромный сдвиг и ги-

перхромный эффект характеристического пика при 255 нм. Сложный характер спектра отмечается для варианта с комплексным применением удобрений и известкования.

Для анализа видимой области спектра были рассчитаны коэффициенты цветности для всех изучаемых вариантов опыта, которые характеризуются большим диапазоном значений, что свидетельствует о динамичном составе выделяемых молекул ФК.

При изучении ИК-спектров установлено, что молекулы ФК всех анализируемых вариантов имеют примерно одинаковый набор функциональных групп, но количественное соотношение изменяется в зависимости от применяемого агротехнического приема. Карбоксильные группы при алифатических участках молекул на известкованных, унавоженных вариантах превосходят по своему содержанию ароматические. Также установлено доминирование карбоксильных групп над алкильными заместителями $AS = O1720 / AS_{alk}2920$ на всех вариантах опыта, что свидетельствует о преобладании всех типов кислородсодержащих групп над алифатическими С-Н связями.

Таким образом, установлено, что систематическое длительное применение минеральных и органических удобрений, а также известкование вызывают достаточно сильные изменения в молекулярной структуре и кислотно-основных свойствах молекул ФК.

Список источников

1. Гасанова Е.С., Кожокина А.Н., Мязин Н.Г. и др. Изменение содержания и строения гуминовых кислот чернозема выщелоченного под влиянием удобрений и дефеката // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2019. Т. 12, № 4(63). С. 113–122.
2. Дину М.И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 1. С. 65–69.
3. Коноплева М.Н. Использование фульвокислот для фиторемедиации почв // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции. Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. С. 230–234.
4. Кудеярова А.Ю. Электронная спектроскопия как метод изучения влияния анионов минеральных кислот и удобрений на структурные характеристики гумусовых кислот // Агротехника. 2007. № 11. С. 71–84.
5. Ненахов Д.В., Гасанова Е.С., Котов В.В. и др. Спектроскопическое исследование состава фульвокислот чернозема выщелоченного // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 5. С. 659–664.
6. Славинская Г.В. Константы ионизации фульвокислот // Почвоведение. 2004. № 1. С. 68–70.
7. Пилипко Е.Н. Сравнительная характеристика динамики компонентов органического вещества в почвах // Научное обозрение. 2015. № 1. С. 33–37.
8. Alvarez-Puebla R.A., Valenzuela-Calahorra C., Garrido J.J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation. A molecular modelling approach // Science of the Total Environment. 2006. Vol. 358(1-3). P. 243–254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.026.
9. Ma X., Green S.A. Fractionation and spectroscopic properties of fulvic acid and its extract // Chemosphere. 2008. Vol. 72(10). P. 1425–1434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.029.
10. Shi K.Y., Tao X.X., Li Z., et al. Study of Construction of Fushun Coal Macromolecule Structural Model by Infrared Spectroscopy // Polymer Bulletin. 2013. Vol. 3. P. 61–66.

References

1. Gasanova E.S., Kozhokina A.N., Myazin N.G., et al. Izmeneniye soderzhaniya i stroeniya guminovykh kislot chernozema vyshchelochennogo pod vliyaniyem udobreniy i defekata [Changes in the content and structure of humic acids in leached chernozem under the effect of fertilizers and defecate]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Vestnik of Voronezh State Agrarian University*. 2019;12(4):113-122. DOI: 10.17238/issn2071-2243. (In Russ.).
2. Dinu M.I. Sravnenie kompleksoobrazuyushchikh sposobnostey ful'vokislot i guminovykh kislot v vodnoy srede s ionami zheleza i tsinka [Comparison of the complexing ability of fulvic and humic acids in the aquatic environment with iron and zinc ions]. *Vodnyye resursy = Water Resources*. 2010;37(1):65-69. (In Russ.).

3. Konopleva M.N. Ispol'zovanie ful'vokislot dlya fitoremediatsii pochv [The use of fulvic acids for phytoremediation of soils]. *Ekologiya i ratsional'noye prirodopol'zovanie agropromyshlennykh regionov: Sbornik dokladov III Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferentsii*. Belgorod: Belgorodskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskij universitet im. V.G. Shukho = Ecology and rational nature management of agro-industrial regions: Collection of reports of the III International Youth Scientific Conference. Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2015:230-234. (In Russ.).

4. Kudayarova A.Yu. Elektronnaya spektroskopiya kak metod izucheniya vliyaniya anionov mineral'nykh kislot i udobrenij na strukturnye kharakteristiki gumusovykh kislot [Electron spectroscopy for studying the effect of mineral acids anions and fertilizers on the structural parameters of humus acids]. *Agrokhiimiya = Agricultural Chemistry*. 2007;(11):71-84. (In Russ.).

5. Nenakhov D.V., Gasanova E.S., Kotov V.V., et al. Spektroskopicheskoe issledovanie sostava ful'vokislot chernozema vyshchelochennogo [Spectroscopic research of the leached chernozem fulvic acids content]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and Chromatography Processes*. 2009;9(5):659-664. (In Russ.).

6. Slavinskaya G.V. Konstanty ionizatsii ful'vokislot [Ionization constants of fulvic acids]. *Pochvovedenie = Eurasian Soil Science*. 2004;(1):68-70. (In Russ.).

7. Pilipko E.N. Sravnitel'naya kharakteristika dinamiki komponentov organicheskogo veshchestva v pochvakh [Comparative characteristics of the dynamics of organic matter components in soils]. *Nauchnoye obozrenie = Scientific Review*. 2015;(1):33-37. (In Russ.).

8. Alvarez-Puebla R.A., Valenzuela-Calahorra C., Garrido J.J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation. A molecular modelling approach. *Science of the Total Environment*. 2006;358(1-3):243-254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.026.

9. Ma X., Green S.A. Fractionation and spectroscopic properties of fulvic acid and its extract. *Chemosphere*. 2008;72(10):1425-1434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.029.

10. Shi K.Y., Tao X.X., Li Z., et al. Study of Construction of Fushun Coal Macromolecule Structural Model by Infrared Spectroscopy. *Polymer Bulletin*. 2013;(3):61-66.

Информация об авторах

Е.С. Гасанова – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, зав. кафедрой агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», upravlenieorm@mail.ru.

Н.Г. Мязин – доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», agrohimi@agronomy.vsau.ru.

К.Е. Стекольников – доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», soil@agrochem.vsau.ru.

Р.Н. Луценко – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», rlutsenko@list.ru.

А.В. Малявская – магистрант кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», angelina.malyavskaya@mail.ru.

Information about the authors

E.S. Gasanova, Candidate of Agricultural Sciences, Docent, Head of the Dept. of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, upravlenieorm@mail.ru.

N.G. Myazin, Doctor of Agricultural Sciences, Professor, the Dept. of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, agrohimi@agronomy.vsau.ru.

K.E. Stekolnikov, Doctor of Agricultural Sciences, Professor, the Dept. of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, soil@agrochem.vsau.ru.

R.N. Lutsenko, Candidate of Agricultural Sciences, Docent, the Dept. of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, rlutsenko@list.ru.

A.V. Malyavskaya, Master's Degree Student, the Dept. of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, angelina.malyavskaya@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 02.10.2021; одобрена после рецензирования 24.11.2021; принята к публикации 26.12.2021.

The article was submitted 02.10.2021; approved after revision 24.11.2021; accepted for publication 26.12.2021.

© Гасанова Е.С., Мязин Н.Г., Стекольников К.Е., Луценко Р.Н., Малявская А.В., 2021