

УДК 631.417.2:543.54

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ФУЛЬВОКИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМОВ
СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА,
ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
СИСТЕМАТИЗИРОВАННОЙ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ**

В. А. РАСКАТОВ, В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КОНЧИЦ
(Кафедра физической и коллоидной химии)

В последнее десятилетие широко применяются химические и инструментальные методы исследования гумусовых веществ, позволяющие ближе подойти к рассмотрению структурных особенностей этих многокомпонентных и гетерогенных природных соединений. Все полученные ранее фактические материалы, равно как и обсуждаемые формулы, относятся преимущественно к неф-

ракционированным кислотам. Однако те же принципы решения вопросов строения гуминовых кислот и фульвокислот, несомненно, приложимы и к изучению более узких по молекулярным массам фракций.

Наиболее интересные результаты дает разделение гумусовых веществ различными хроматографическими методами, среди которых широкое распространение получил ме-

Т а б л и ц а 1
Основные параметры колонок

Марка геля	Высота слоя геля в колонке, см	V_t	V_i	V_o	V_d , г
		мл			
G-10 «Мол-селект»	33,2	254	120,0	76	58,0
G-15 «Мол-селект»	31,8	244	138,6	67	38,4
G-25 «Мол-селект»	29,9	236	135,0	69	32,0
G-75 «Мол-селект»	24,4	160	88,8	60	11,2

год систематизированной гель-хроматографии на сефадексах [1, 6, 8, 9, 11, 21, 23]. Его применение для изучения сложных природных соединений типа фульвокислот весьма перспективно, так как в этом случае можно не только разделить их на фракции с различными молекулярными массами, но и получить высокоочищенные от примесей препараты [5, 7, 12]. При разделении смесей природных соединений на сефадексах химическое воздействие различных реагентов может быть сведено к минимуму путем использования «мягких» элюентов, например дистиллированной воды [8, 11, 13].

Нахождение молекулярных масс и формы частиц фульвокислот осложнено вследствие специфичности свойств данных соединений. Поскольку фульвокислоты полидисперсны и гетерогенны, их молекулярные параметры приходится оценивать не по одному, а по нескольким показателям, последовательно характеризующим степень сложности вещества [12].

С помощью гель-сефадексов фракционировали фульвокислоты подзолистой почвы, чернозема, каштановой почвы, серозема и краснозема. В результате установлен резко различный характер молекулярно-массового распределения у гуматов и фульватов натрия, выделенных из одного почвенного типа [2]. При фракционировании на G-50 фульвокислоты более однородны по размерам частиц и содержат не более 2—3 фракций [12]. А. А. Юхнинным и Д. С. Орловым [15] было показано, что на угле и сефадексах фульвокислоты делятся практически только на две довольно компактные фракции с молекулярными массами 10 000—12 000 и 5000—6000.

В последние годы появились экспериментальные данные, свидетельствующие о неоднородности фульвокислот не только по размеру молекул, но и по химическому составу [2, 11—13, 17]. Показано, что с ростом молекулярной массы (ММ), как правило, увеличивается содержание азота и аминокислот, уменьшается доля азота в негидролизуемом остатке, наблюдается также тенденция к обеднению углеродом и функциональными группами [3, 7, 18, 19, 21].

Таким образом, полученные данные о неостоянстве состава и свойств различных

фракций фульвокислот несут уже качественно новую информацию об указанной группе гумусовых кислот. Поэтому возникает необходимость фракционирования гумусовых кислот с целью определения их молекулярных параметров, состава и реакционной способности.

В задачу наших исследований входило изучение молекулярной неоднородности фульвокислот, выделенных из четырех подтипов черноземов Северного Казахстана. Исследовалось также количественное соотношение фракций фульвокислот, общих для всех подтипов почв, по каждому из них и фракций фульвокислот, характерных только для данного подтипа.

Объекты и методы исследования

Фракционировались фульвокислоты, выделенные из 4 подтипов черноземов (методика выделения приведена в работе [13]). При хроматографировании использовали стеклянные колонки внутренним диаметром 2,6—2,8 и высотой рабочего слоя геля 24—33 см. После стабилизации колонок определяли их параметры (табл. 1).

Для разделения фульвокислот были взяты гели (табл. 1) типа «Молселект» фирмы «Реанал» (Венгрия) и сефадекс фирмы «Уппсала» (Швеция). Свободный объем колонок находили с помощью веществ, молекулярная масса которых превышала предел разделения геля: водного раствора гемо-

Т а б л и ц а 2
Результаты гель-хроматографии эталонных веществ

Эталонное вещество	ММ	lg ММ	V_e	K_d
G-10, предел разделения 0—700				
Глюкоза	180	2,260	171	0,792
Сахароза	342	2,530	131	0,458
Рафиноза	546	2,730	112	0,300
Гематин	616	2,789	91	0,125
G-15, 0—1500				
Сахароза	342	2,530	187	0,873
Рафиноза	546	2,730	154	0,628
Гематин	616	2,789	142	0,541
Витамин B ₁₂	1 355	3,131	88	0,151
G-25, 100—5000				
Сахароза	342	2,530	200	0,965
Гематин	616	2,789	157	0,752
Витамин B ₁₂	1355	3,131	126	0,452
Полиэтиленгликоль	3 000	3,477	96	0,200
G-75, 1000—50 000				
Инсулин	5 700	3,756	138	0,874
Цитохром С	13 200	4,121	109	0,551
Альбумин	43 000	4,633	70	0,110
Трипсин	23 000	4,362	89	0,328

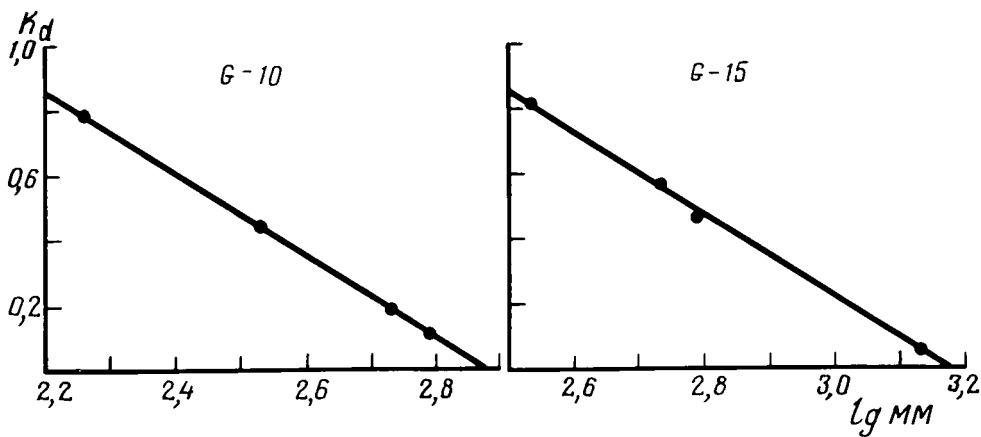


Рис. 1. Зависимость между K_d и $\lg MM$ эталонных веществ.

глубина (63 000) и 0,1—0,2 % раствора синего декстрана с ММ 2 000 000. Поскольку объем выхода вещества (V_e) определяется его молекулярной массой [4], можно установить значение ММ разделяемых веществ.

При определении ММ с помощью геляхроматографии исходят из того, что элюционный объем вещества, ММ которого лежит в пределах разделения данного геля, является линейной функцией логарифма ММ этого вещества. Указанная зависимость установлена эмпирически и подтверждается многочисленными данными [4, 12]. Для одной и той же колонки при постоянной массе геля постоянными будут собственный объем геля (V_g) и объем растворителя, связанного с гелем (V_i — внутренний объем), а изменяться будет свободный объем несвязанного растворителя (V_o). V_e можно вычислить по формуле

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i \text{ или } V_e - V_o = K_d \cdot V_i.$$

Для расчета ММ чаще используют зависимость

$$K_d = f(\lg MM) \text{ или } K_d = \frac{V_e - V_o}{V_i}.$$

Коэффициент K_d , или коэффициент распределения, равен той доле объема растворителя, связанного гелем, которая доступна для веществ с данной ММ.

Для каждого геля были подобраны эталонные вещества с известными ММ и экспериментально найдены их элюционные объемы (табл. 1). На колонку с гелем наносили 5 мл раствора эталонных веществ при концентрации 50—120 мг. Растворы сахаров типа глюкозы, сахарозы и рафинозы были меньшей концентрации. Инсулин и альбумин окрашивали реактивом Фолина. Выходные кривые этих веществ получены путем измерения экстинции, концентрации и угла вращения. По калибровочным кривым для ряда веществ построены графики в координатах K_d — $\lg MM$ для каждой колонки с гелем в отдельности (рис. 1).

Определение ММ фульвокислот

Мы стремились добиться наиболее полного разделения смеси фульвокислот, что возможно только при использовании системы гелей с различными пределами разделения (табл. 2).

Для разделения смеси фульвокислот в колонку вводили 5 мл раствора с концент-

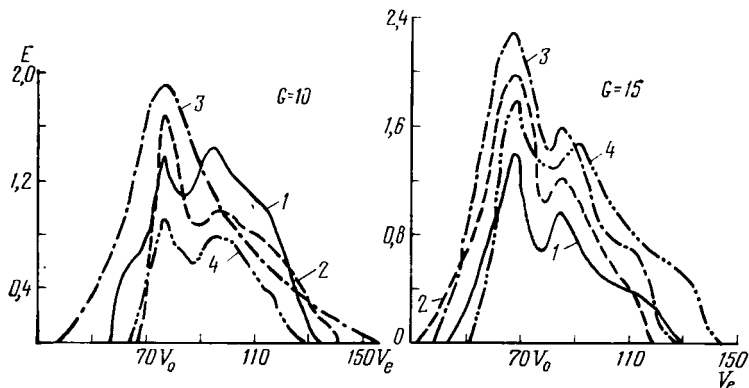


Рис. 2. Выходные кривые фракционированных фульвокислот черноземов.

1 — южного; 2 — южного карбонатного; 3 — обыкновенного; 4 — выщелоченного.

Молекулярные массы фульвокислот и относительное содержание фракций

Фракции в порядке увеличения ММ	ММ	Относительное содержание фракций	lg ММ	K_d	Среднеэффективная ММ
Чернозем южный, гор. А ₁					
1	560	35,0	2,75	0,16	3866
2	1 200	28,3	3,08	0,17	
3	9 200	36,7	3,98	0,67	
Чернозем южный карбонатный, гор. А ₁					
1	560	30,7	2,75	0,16	4490
2	1 380	26,3	3,14	0,10	
3	9 200	43,0	3,92	0,67	
Чернозем обыкновенный, гор. А ₁					
1	1 380	17,4	3,14	0,10	6766
2	3 220	33,7	3,51	0,62	
3	6 300	43,5	3,78	0,83	
4	50 000	5,4	—	—	
Чернозем выщелоченный, гор. А					
1	560	30,5	2,75	0,16	2385
2	1 380	33,4	3,14	0,16	
3	2 500	13,7	3,42	0,25	
4	6 300	22,4	3,78	0,83	

рацией воздушно-сухого вещества 10—15 мг/мл, и когда окрашенный раствор фульвокислот впитывался в гель, начинали элюирование дистиллированной водой. Фракционирование начинали с геля G-10. При хроматографировании на геле G-10 формировались три окрашенные зоны, но при дальнейшем хроматографировании две зоны объединялись в одну, наиболее четкую. Такая картина наблюдалась при хроматографировании фульвокислот южного карбонатного, южного и выщелоченного черноземов. В качестве примера на рис. 2 изображена кривая выхода фракций фульвокислот. Эти кривые получены измерением экстинкции на ФЭК-56Н при длине волны 434 нм. Таким образом, смесь фульвокислот исследуемых черноземов разделилась на две фракции. Фракция 2 — это вещества с наиболее высокой ММ, размер их молекул больше, чем пропускная способность геля. Фракция 1 имеет ММ 560, значения которой были определены по графику при координатах K_d и lg ММ (рис. 1). Смесь фульвокислот чернозема обыкновенного на геле G-10 не разделилась на фракции, т. е. смесь в основном представлена высокомолекулярными соединениями, размер которых больше, чем предел разделения данного геля. Раствор фульвокислот, вышедший со свободным объемом (ММ > 700), упаривали до 2—3 мл и наносили на колонку с гелем G-15. В этом случае формировались две окрашенные зоны для всех фульвокислот исследуемых черноземов. Таким образом, были получены четыре фракции фульвокислот с различной ММ, их выходные кривые представлены на рис. 2. Смесь фульвокислот, вышедшая со свободным объемом, поступала на дальнейшее хроматографирование.

При пропускании этой смеси через колонку с гелем G-25 формировались три окрашенные зоны только для черноземов обыкновенного и выщелоченного, но в процессе дальнейшего хроматографирования зоны первая и вторая объединились в одну наиболее интенсивную и четкую. Фульвокислоты черноземов южного карбонатного и южного на четкие зоны не разделялись. Получены две фракции — с ММ 3220 и 2500. Вещества с ММ > 5000, вышедшие со свободным объемом, упаривали и наносили на колонку с гелем G-75.

При хроматографировании на геле-сефадексе G-75 четкие зоны были только у фульвокислот чернозема обыкновенного; в остальных случаях деления не отмечалось, но, как следует из анализа кривых элюирования и объемов выхода (V_e), наиболее тяжелые фракции находились в пределах разделения данного геля ($V_e > V_0$). В связи с небольшим количеством полученного вещества (5,6 %) фракцию фульвокислот с ММ > 50 000 обыкновенного чернозема в дальнейшем не разделяли. Фульвокислоты всех черноземов разделились на 3—4 фракции с ММ от 560 до 9200, исключение составили фульвокислоты чернозема обыкновенного — фракции ММ от 1380 до > 50 000.

Для получения определенного количества вещества было фракционировано от 400 до 500 мг исходной смеси фульвокислот. Результаты 4—5-кратного хроматографирования одной и той же порции фульвокислот на каждом геле-сефадексе показали идентичное молекулярно-массовое распределение (элюионные кривые совпадают), т. е. при повторной геле-филтрации молекулярно-массовый состав их не менялся (рис. 2).

При фракционировании фульвокислот на-

ми было получено 14 фракций (табл. 3) с диапазоном ММ от нескольких сотен (560) до нескольких тысяч (6300, 9200 и >50 000). Нами приводятся истинные значения ММ, определенные по максимуму экстинкции на кривой элюирования каждой фракции.

Полученные результаты хорошо воспроизводимы, максимальные отклонения от средних значений в 4—5 измерениях не превышали 2—3 %.

Кривые элюирования фульвокислот, выделенных из различных подтипов черноземов, как правило, однотипны (рис. 2). Они имеют вид пиков, симметричность которых нарушается небольшим шлейфом. Относительное содержание высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций можно оценить как по площадям пиков, так и по массе препарата каждой фракции (табл. 3).

Обсуждение результатов

Результаты гель-хроматографии показали высокую степень неоднородности исследуемых препаратов фульвокислот. Фракция с ММ 560 характерна для черноземов южного, южного карбонатного и выщелоченного. Во всех исследованных препаратах есть фракции, ММ которых равна 1200 и 1380. В составе фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов имеются фракции с ММ 9200, а у обыкновенного и выщелоченного черноземов — фракции с ММ 6300, типичные только для данных подтипов почвы. Препараты преимущественно представлены низкомолекулярными фракциями, на которые приходится 56—67 %. Лишь у фульвокислот обыкновенного чернозема на эти фракции приходится 17,4 %, а основную массу препарата составляют фракции с ММ 3220 и 6300 (77,2 %).

Элементный состав определяли на автоматическом С, Н, N-анализаторе фирмы «Паккард» в 3-кратной повторности. Степень окисленности рассчитывали по Орлову. Имеются фракции, общие для всех подтипов, и фракции, характерные только для данного подтипа почв.

Следует отметить, что полученные значения ММ, общие для всех фульвокислот, не могут служить критерием однородности фракций; последние могут быть представлены смесью нескольких веществ с очень близкими размерами молекул.

Зольность полученных фракций фульвокислот варьирует в значительных пределах — от 1,61 до 4,50 % (табл. 4).

Фракции с различными ММ одних и тех же фульвокислот резко различаются по элементному составу (табл. 4). Наибольшее содержание углерода свойственно фракциям с ММ 560 южного и южного карбонатного черноземов, наименьшее — фракциям с ММ 1380 и 560 соответственно обыкновенного и выщелоченного подтипов.

С увеличением ММ содержание углерода уменьшается, что хорошо прослеживается на примере фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов. Для фульвокислот, которые разделились на 4 фракции (обыкновенный и выщелоченный черноземы), характерны меньшие изменения в со-

держании углерода. Так, у фульвокислот обыкновенного подтипа во фракциях с ММ 1380 и 6300 содержание углерода почти равное, но выше, чем у фракции с ММ >50 000. Для фульвокислот выщелоченного подтипа оно равное во фракциях с ММ 560 и 6300, но меньше, чем в низкомолекулярных фракциях остальных препаратов.

Количество водорода изменяется от 39,7 до 47,8 %. Во всех фракциях его содержится больше, чем углерода. Наибольшим содержанием водорода отличаются фракции с ММ 1380, 9200 южного карбонатного чернозема и фракции с ММ 9200, >50 000 соответственно южного и обыкновенного черноземов. С увеличением ММ содержание водорода несколько возрастает.

Содержание азота во фракциях варьирует в довольно широких пределах — от 0,9 до 5,2 %. Этот показатель наибольший во фракции с ММ 9200 южного чернозема, наименьший — во фракции с ММ >50 000 обыкновенного подтипа. В высокомолекулярных фракциях всех подтипов почв, кроме обыкновенного чернозема, содержится больше азота, чем в низкомолекулярных. Во фракциях с ММ 1380, 3220 и 6300 обыкновенного чернозема количество азота изменяется в незначительных пределах. Таким образом, азот в основном содержится в высокомолекулярных фракциях. Исключение составляет фракция с ММ >50 000.

Содержание кислорода изменяется от 24,2 до 31,3 ат.%. Наибольшее его количество характерно для фракций с ММ 2500 выщелоченного и с ММ 9200 южного карбонатного черноземов. У последнего подтипа значение этого показателя увеличивается с повышением ММ. Фракции фульвокислот с ММ 560 и 9200 южного подтипа и фракции с ММ 1380, 6300 и >50 000 обыкновенного подтипа мало различаются по содержанию кислорода.

По атомному отношению Н/С можно судить об изменении степени конденсированности (сложности) фракций фульвокислот в зависимости от ММ. В работе [24] высказывается предположение, что степень конденсированности гуминовых кислот увеличивается по мере уменьшения их ММ. Это свойственно и фракциям фульвокислот, что подтверждается данными элементного состава. Для фракций фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов с увеличением ММ степень конденсированности увеличивается от 1,25 до 1,69. Таким образом, из всех фракций фульвокислот указанных подтипов наиболее сложным строением характеризуются фракции с наименьшей ММ. По мере увеличения ММ их строение упрощается. У обыкновенного чернозема для фракций фульвокислот с ММ 1380, 3220 и 6300 атомное отношение Н/С практически одинаковое, а при переходе к высокомолекулярной фракции оно возрастает. Это говорит о том, что в составе последней имеются циклоалканы и разветвленные алканы, что свидетельствует о ее алифатическом характере, наименьшей степени конденсированности. У фульвокислот выщелоченного подтипа с увеличением ММ до 2500 атомное отношение Н/С несколько возраста-

Элементный состав, выход фракций фульвокислот с различной ММ некоторых подтипов черноземов (ат. % на абсолютно сухое * беззольное вещество)

ММ	Зола, мас. %	С	Н	N	O	H/C	O/C	ω	С алифатических фрагментов, %
Чернозем южный, гор. А ₁									
560	2,80	32,1	40,0	3,00	24,9	1,25	0,78	+0,32	44,0
1 200	2,14	28,5	40,8	3,90	25,8	1,43	0,94	+0,45	57,1
9 200	1,61	27,1	43,5	5,20	24,2	1,61	0,89	+0,18	70,7
Чернозем южный карбонатный, гор. А ₁									
560	2,81	31,8	41,1	3,20	23,9	1,29	0,75	+0,21	46,6
1 380	4,50	28,4	43,4	3,40	24,8	1,53	0,87	+0,22	65,0
9 200	3,43	25,4	42,9	4,70	27,0	1,69	1,06	+0,44	76,7
Чернозем обыкновенный, гор. А ₁									
1 380	3,85	30,2	41,8	3,50	24,5	1,38	0,84	+0,24	53,4
3 220	3,00	29,2	40,1	4,20	26,5	1,37	0,91	+0,44	53,0
6 300	2,79	30,9	41,2	3,40	24,5	1,33	0,79	+0,25	50,0
>50 000	1,75	26,6	47,8	0,90	24,7	1,80	0,93	+0,06	85,0
Чернозем выщелоченный, гор. А _{пах}									
560	2,13	29,6	41,7	2,00	26,7	1,41	0,90	+0,40	55,6
1 380	1,81	28,3	41,6	3,30	26,8	1,47	0,95	+0,43	60,2
2 500	1,35	27,0	39,7	2,20	31,1	1,47	1,15	+0,83	60,2
6 300	3,00	29,1	40,9	4,50	25,5	1,41	0,88	+0,35	55,6

* При пересчете на абсолютно сухое вещество использовали коэффициент, вычисленный с учетом потери массы препарата по первому эндотермическому эффекту на кривой ДТГ.

ет, а при переходе к ММ 6300 — уменьшается.

Атомное отношение О/С в исследованных препаратах в основном увеличивается от низкомолекулярной фракции к высокомолекулярной. Однако в южном, выщелоченном и обыкновенном черноземах отмечены и некоторые отклонения: у фракций с ММ 9200 и 6300 этот показатель ниже, чем у фракций с меньшей ММ. Резко повышается значение О/С при переходе от фракций с ММ 500 и 1380 к фракции с ММ 2500 выщелоченного подтипа и достигает значения 1,15.

По степени окисленности (ω) исследуемые фракции фульвокислот относятся к окисленным соединениям. Для фракций фульвокислот южного карбонатного чернозема четко прослеживается увеличение степени окисленности по мере повышения степени алифатичности, разветвленности этих соединений (судя по атомному отношению Н/С). Фракция фульвокислот с ММ 2500 чернозема выщелоченного характеризуется наибольшей степенью окисленности. Высокомолекулярные фракции фульвокислот являются менее окисленными соединениями, а низкомолекулярные — более окисленными.

Процент углерода алифатических фрагментов варьирует в довольно широких пределах — от 44 до 85. Для фракций фульвокислот южного и южного карбонат-

ного черноземов с увеличением ММ количество углерода алифатических фрагментов закономерно возрастает — до 70,7 и 76,7 %. У фракций с ММ 1380, 3220 и 6300 обыкновенного подтипа этот показатель практически одинаковый, но немного меньше, чем у высокомолекулярной фракции. Для фракций фульвокислот выщелоченного подтипа характерно примерно равное распределение углерода алифатических фрагментов, несмотря на широкий диапазон значений ММ.

Графо-статистический анализ данных элементного состава с использованием диаграммы Н/С — О/С показал, что исходные фульвокислоты всех черноземов более гидратированы, чем полученные из них фракции фульвокислот с различной ММ (рис. 3 и 4). В наименьшей степени это различие выражено в случае фульвокислот чернозема выщелоченного.

У чернозема южного карбонатного фракции фульвокислот различаются практически только гидратированностью макромолекул: с увеличением ММ она возрастает (рис. 3), высокомолекулярная фракция с ММ 9200 (4), кроме того, несколько более окислена. У чернозема южного фракция с ММ 1200 (3) более гидратирована и окислена, чем фракция с ММ 560, а с ММ 9200 (4) более гидратирована, чем предыдущая с ММ

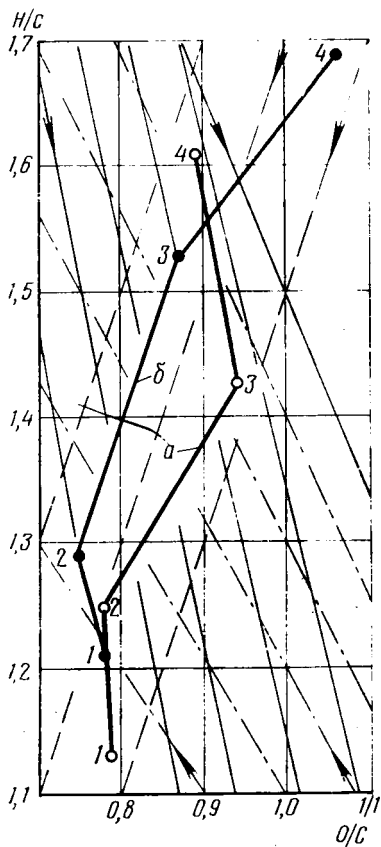


Рис. 3. Диаграмма атомных отношений Н/С—О/С фракций фульвокислот чернозема южного (а) и южного карбонатного (б).

Для чернозема южного: 1—исходные фульвокислоты; 2—560; 3—1200; 4—9200; для чернозема южного карбонатного: 1—исходные фульвокислоты; 2—560; 3—1380; 4—9200.

1200, но более восстановлена. Таким образом, высокомолекулярные фракции южного и южного карбонатного черноземов отличаются от низкомолекулярных фракций и исходных фульвокислот значительно большей гидратированностью и насыщенностью водородом.

Менее изменились в ходе фракционирования исходные и первые три фракции обыкновенного чернозема и все фракции фульвокислот выщелоченного подтипа. На диаграмме атомных отношений этих фракций скученность точек была наибольшей (рис. 4). Несколько иначе, чем у фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов, изменяются свойства фульвокислот с различной ММ чернозема обыкновенного. Фракция с ММ 3220 более окислена, чем с ММ 1380. С увеличением ММ фульвокислоты приобретают более восстановленный и гидратированный характер. Высокомолекулярная фракция с ММ > 50 000 характеризуется большей гидратированностью и гидроденизированной макромолекулы по сравнению с низкомолекулярными.

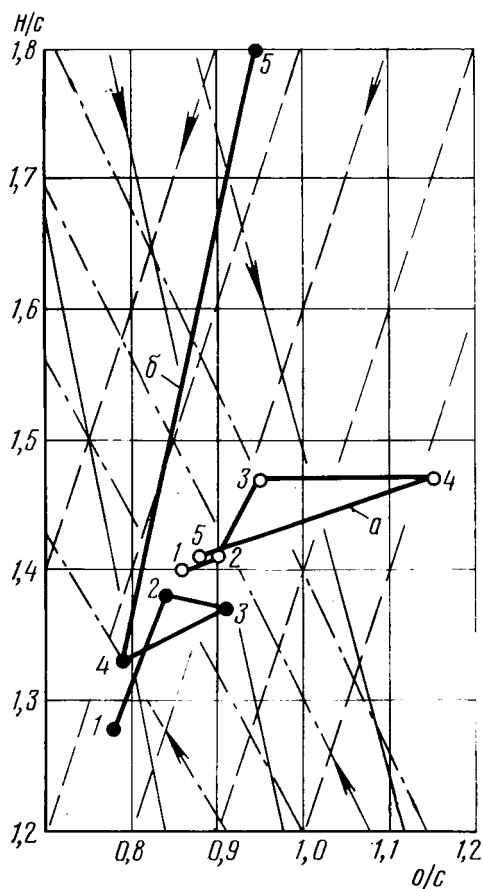


Рис. 4. Диаграмма атомных отношений Н/С—О/С фракций фульвокислот чернозема выщелоченного (а) и обыкновенного (б).

Для чернозема выщелоченного: 1—исходные фульвокислоты; 2—560; 3—1380; 4—2500; 5—6300; для чернозема обыкновенного: 1—исходные фульвокислоты; 2—1380; 3—3220; 4—6300 и 5—>50 000.

Таким образом, если допустить возможность трансформации в естественных условиях фульвокислот с высокой ММ в фульвокислоты с низкой ММ, то для южного, южного карбонатного и обыкновенного черноземов она может происходить почти исключительно путем дегидратации высокомолекулярных фракций с незначительным наложением процесса декарбоксилирования. Характер процессов трансформации фульвокислот с различной ММ в черноземе выщелоченном существенно отличается от такового у черноземов южного, южного карбонатного и обыкновенного. Она может проходить в основном за счет процессов окисления и восстановления с наложением дегидратации.

Выводы

1. Количественный выход фракций фульвокислот четырех подтипов черноземов Северного Казахстана, полученный методом

систематизированной гелевой хроматографии, неодинаков. Препараты в основном представлены низкомолекулярными фракциями, на которые приходится 56—67 % препарата. Лишь у фульвокислот чернозема обыкновенного эти фракции составляют 17,4 %, а высокомолекулярные — 77,2 %. Близкие значения ММ фракций не могут служить критерием однородности их состава. Фульвокислоты этих фракций могут быть представлены смесью нескольких соединений с очень близкими размерами молекул.

2. В фульвокислотах южного и южного карбонатного черноземов содержание углерода уменьшается по мере увеличения ММ фракций. В фульвокислотах выщелоченного подтипа оно закономерно уменьшается только в первых трех фракциях. Низкомолекулярные фракции фульвокислот южного, южного карбонатного и выщелоченного черноземов и фракции с ММ 3220 и 6300 обыкновенного чернозема по содержанию углерода приближаются к нефракционированным фульвокислотам.

3. Содержание водорода во фракциях фульвокислот изменяется в небольших пределах — от 39,7 до 43,5 %. Исключение составляет фракция фульвокислот с ММ > 50 000 обыкновенного подтипа (47,8 %). В высокомолекулярных фракциях фульвокислот всех подтипов черноземов содержится больше водорода, чем в низкомолекулярных.

4. Наибольшее содержание азота харак-

терно для высокомолекулярных фракций, кроме фракции с ММ > 50 000. В фульвокислотах, имеющих по 4 фракции, содержание азота изменяется скачкообразно, но оно не превышает соответствующего показателя для нефракционированных фульвокислот. Полученные фракции, как и нефракционированные фульвокислоты, являются окисленными соединениями.

5. По содержанию углерода алифатических фрагментов исследуемые фракции фульвокислот относятся к соединениям типа циклоалканов, в состав которых входит от 44 до 85 % углерода. С увеличением ММ фракций фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов атомное отношение Н/С возрастает. Это свидетельствует о том, что наиболее сложным строением для данных двух подтипов характеризуются фракции с наименьшей ММ, по мере увеличения последней строение фракций упрощается. Наиболее высоким атомным отношением Н/С обладают фульвокислоты с наибольшей ММ.

6. Исходные фульвокислоты всех черноземов более гидратированы, чем их фракции. Высокомолекулярные фракции фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов отличаются от низкомолекулярных и исходных фульвокислот значительно большей степенью гидратированности и насыщенностью водородом. В ходе фракционирования наименьшие изменения отмечены для первых трех фракций черноземов обыкновенного и выщелоченного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алабина Г. А., Жигунов А. В., Шурухина С. И. Использование метода гель-хроматографии в изучении гумусовых веществ почвы. — Почвоведение, 1975, № 9, с. 55—62. — 2. Александрова Л. Н., Найденова О. А. Состав и природа гумусовых веществ почвы. — Гумусовые вещества почвы. Зап. ЛГУ, 1970, т. 142, с. 83—156. — 3. Бильдыбаева Р. М. Состав и свойства гумусовых веществ главнейших почв Казахстана. — Автореф. канд. дис. М., 1977. — 4. Детерман Г. Гель-хроматография. М.: Мир, 1970. — 5. Дубин В. Н., Фильков В. А. Фракционирование гуминовых кислот некоторых типов почв Молдавии фильтрацией через сефадексы. — Почвоведение, 1968, № 5, с. 76—82. — 6. Карпухин А. И. Исследования взаимодействия фульвокислот и ионов железа методом радиоактивных индикаторов. — Автореф. канд. дис. М., 1970. — 7. Карпухин А. И., Кулчавев Э. М. Сравнительное гель-хроматографическое исследование фракций гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 94—101. — 8. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярного веса фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1970, вып. 5, с. 131—136. — 9. Колесников М. Н. Молекулярно-весовое распределение гуминовых кислот по данным гель-хроматографии на сефадексах. — Почвоведение, 1978, № 4, с. 32—41. — 10. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. К вопросу о молекулярной массе гуминовых кислот. — В сб.: Гуминовые препараты. / Науч. тр. Тюм. с.-х. ин-та, 1971, с. 116—125. — 11. Крымский Я. Я., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав и ИК-спектры фульвокислот, фракционированных методом гель-хроматографии. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 4, с. 115—125. — 12. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. — 13. Раскатов В. А. Исследование состава и физико-химических свойств почвенных фульвокислот. — Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1980. — 14. Симаков В. Н., Алабина Г. А. Изучение фракционного состава гуминовых кислот некоторых типов почв методом гелевой фильтрации. — Почвоведение, 1972, № 7, с. 58—62. — 15. Юхнин А. А., Орлов Д. С. Фракционирование фульвокислот на угле. — Науч. докл. высш. шк., биол. науки, 1972, № 5, с. 80—88. — 16. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—201. — 17. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—202. — 18. Butler J. H. A., Ladd J. M. —

J. Soil Res., 1969, vol. 7, N 3, p. 229—239. — 19. Butler J. H. A., Ladd J. M. — Soil Biol. a. Biochem., 1971, vol. 3, N 3, p. 249—257. — 20. Cameron R. S., Swift R. S., Thornton B. R., Posner A. M. — J. Soil Sci., 1972, vol. 23, N 3, p. 240—246. — 21. Ferrari O., Dell Agnola G., Maggioni A. — Studies about Humus. Transact. Intern. Symp. Hu-

mus et Planta, vol. V, Prague, 1967. — 22. Gangrver B. M. — Lablev. J. Sci. a. Technol., 1970, vol. 8, N 3, p. 148—150. — 23. Stevenson F. J. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1960, vol. 24, N 6, p. 660—668. — 24. Swift R. S., Thornton B. R., Posner A. M. — Soil Sci., 1970, vol. 110, N 2, p. 93—99.

Статья поступила 25 марта 1982 г.

SUMMARY

Fractioning of fulvoacids of four subtypes of chernozem showed that the quantitative output of the fractions obtained is not the same. Fulvoacids are mainly represented by low-molecular fractions which account for 56-67 per cent of the preparation. Only with fulvoacids of ordinary chernozem these fractions make up 17.4 per cent, and high-molecular ones, 77.2 per cent.

In fulvoacids of southern and southern calcareous chernozems the content of carbon lowers with an increase in molecular mass. In fulvoacids of leached chernozem it lowers rightfully only in the first three fractions. The largest amount of nitrogen is contained in highmolecular fractions. The original fulvoacids of all the types of chernozems are more hydrated than their fractions.