

УДК 631.417.2:543.42

ИЗУЧЕНИЕ ФРАКЦИЙ ФУЛЬВОКИСЛОТ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ПОЧВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

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

Применение инфракрасной спектроскопии для исследования гумусовых кислот (ГК) затруднено вследствие некоторого смещения полос относительно приведенных в литературе по тем же атомным группировкам [1, 6, 11, 12]. Расшифровка спектров ГК посвящено большое количество работ [9, 12, 14, 16, 17, 19]. Многие исследователи [12, 13, 20] пришли к единому мнению, что гуминовые и фульвокислоты (ФК) характеризуются сходным строением независимо от типа и генезиса почв.

В настоящее время считается установленным, что как ГК, так и ФК являются сложными гетерогенными системами; это доказывается различными приемами фракционирования [3, 4, 5, 7, 18]. Без предварительного фракционирования чрезвычайно трудно интерпретировать данные всех методов исследования, в том числе ИК-спектроскопии, касающихся состава данных природных соединений. В связи с этим фракционирование сложной смеси ГК на ряд более однородных фракций приобретает важное значение в химии гумусовых соединений. В частности, в литературе крайне мало ИК-спектроскопических данных для ФК, разделенных на ряд фракций с различной молекулярной массой (ММ) [7, 10].

Объекты и методы

Нашей задачей было сравнительное изучение состава и свойств фракций ФК различных типов почв, полученных методом Форсита [2], водоацетоновой фракции (ВАФ), снятой с угля 50 % водным раствором ацетона по методике Вильямса [3], а также фракций ФК, выделенных на декстрановых гелях-сефадексах по ММ.

Интерпретацию ИК-спектров проводили по [1, 2, 6], при этом использовали также таблицу характеристических полос гумусовых соединений, составленную по обобщенным литературным данным [12, 14]. Методика выделения и фракционирования фульвокислот приведена в работе [5].

Для получения ИК-спектров ФК образцы ФК в количестве 1,5—2 мг смешивали с 220 мг KBr, смесь растирали в агатовой ступке и переносили в пресс-форму (все операции проводили под ИК-лампой). Полученная таблетка монтировалась в держатель образцов прибора. Съемку спектров проводили на двучленном инфракрасном спектрофотометре UR-20 (ГДР) в диапазоне волновых чисел 3600—2800 см⁻¹ и 1800—700 см⁻¹.

Результаты

Собственно фульвокислоты. При интерпретации ИК-спектров гумусовых соединений особый интерес представляет

область волновых чисел от 3800 до 700 см⁻¹. Во-первых, она является наиболее удобной для исследования и в то же время охватывает поглощение, обусловленное основными колебаниями почти всех обычных группировок, характерных для органических соединений. Весь участок поглощения на ИК-спектрах можно разделить на две основные области: 3600—2800 см⁻¹ и 1800—700 см⁻¹.

В области 3600—2800 см⁻¹ у ФК всех почв отмечаются широкие и интенсивные полосы поглощения при 3440—3170 см⁻¹. Широкая полоса поглощения в области 3440—3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ОН-групп адсорбционной воды и может быть смещена за счет межмолекулярных водородных связей [13]. Область поглощения 3230—3200 см⁻¹ обусловлена поглощением NH-группы в различных положениях, однако интенсивность этих полос значительно меньше, чем у ОН-групп. На спектрах ФК южного и южного карбонатного черноземов гор. В₁ и ВС, дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного и солонча малонатриевого обнаруживается максимум поглощения при 3200 см⁻¹, который следует отнести за счет валентных колебаний NH-группы.

Полосы поглощения с максимумами 2980, 2940 и 2875 см⁻¹ обусловлены ассиметричными и симметричными валентными колебаниями СН₂ и СН₃-групп. Для ФК черноземов гор. А (рис. 1) полосы поглощения при 2850—2880 см⁻¹ отсутствуют, а при 2980 и 2970 см⁻¹ очень слабо выражены, что говорит о незначительном участии алкильных радикалов в построении макромолекулы ФК. У ФК нижних горизонтов черноземов отмечено некоторое увеличение интенсивности полос поглощения алкильных радикалов. Наиболее вероятно, оно вызвано преимущественно метиленовыми группировками. Сопоставление результатов спектроскопических исследований с данными элементного состава показало, что отношение Н:С, характеризующее «насыщенность» связей углерода водородом, согласуется с интенсивностью полос поглощения. Для ФК южного и южного карбонатного черноземов гор. В₁ и ВС она уменьшается с увеличением интенсивности полос метиленовых группировок. При слабой интенсивности поглощения данных групп деформационные колебания в спектре в области 1470—1380 см⁻¹ отсутствуют.

У ФК дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного интенсивность полос поглощения в области 3600—2800 см⁻¹ меньше, чем у ФК нижних горизонтов южного и южного карбонатного черноземов. Полосы поглощения ФК солонча малонатриевого аналогичны соответствующим полосам у ФК чернозема южного гор. В₁, данные кислоты близки и по отношению Н:С (рис. 2).

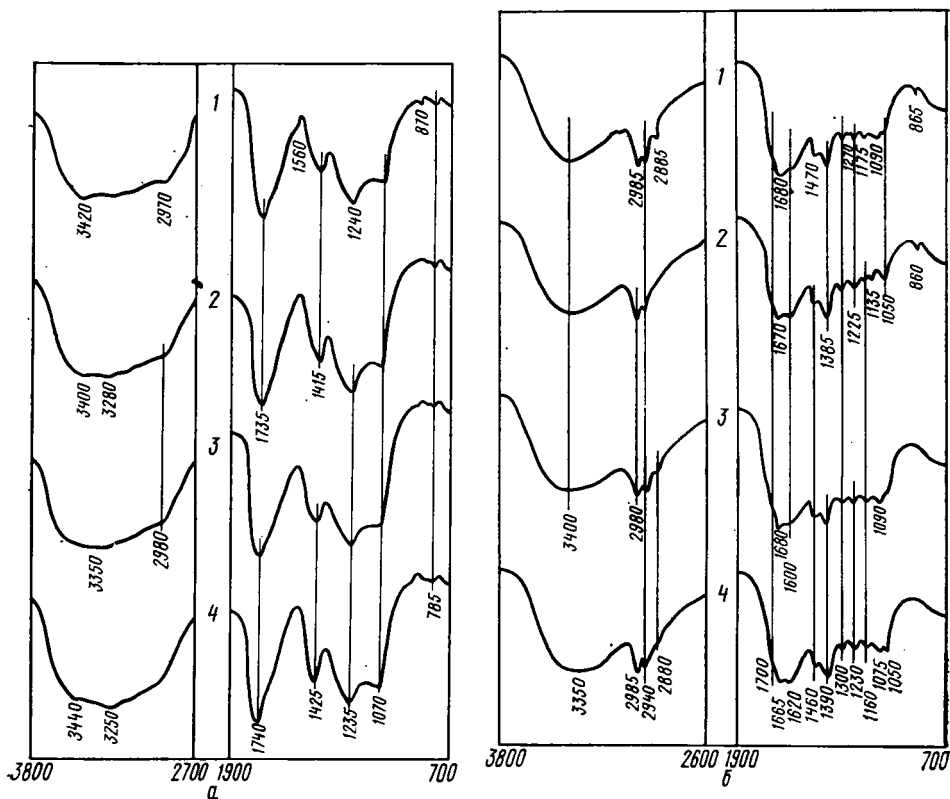


Рис. 1. ИК-спектры фульвосоединений южного чернозема (1), южного карбонатного (2), обыкновенного (3) и выщелоченного (4).

а — фракции собственно фульвокислот; б — фульвокислот ВАФ.

В области $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ в спектрах всех ФК присутствуют шесть интенсивных полос поглощения: $1740\text{--}1720$, 1670 , 1620 , $1425\text{--}1415$, $1260\text{--}1235$ и $1115\text{--}1070\text{ см}^{-1}$. Поглощение с максимумом в области $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ является наиболее интенсивным. Положение этой полосы зависит от сопряжения заместителей и наличия водородной связи. Экспериментально доказано, что в ФК эта полоса поглощения в основном обусловлена карбоксильными группами, что указывает на кислую природу данных соединений. Однако интенсивность полосы слабо коррелирует с содержанием карбоксильных групп и даже при наиболее полном замещении до солей можно обнаружить остаточное поглощение, выраженное в виде уступа [12]. Интенсивность этой полосы мало изменяется в ряду сравниваемых препаратов, но можно отметить, что более четкие и интенсивные максимумы отмечены для ФК дерново-подзолистой почвы и солонца малонатриевого. Следует отметить, что для этих ФК характерно поглощение при более высоких частотах (область 1740 и 1735 см^{-1}), что, возможно, обусловлено присутствием сложных эфиров и альдегидов в их составе. Полоса поглощения при 1680 и 1670 см^{-1} может быть обусловлена карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$, которая отмечена небольшим уступом в области поглощения $1720\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2).

В области поглощения $1625\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения ароматиче-

ских $\text{C}=\text{C}$, карбонилы $\text{C}=\text{O}$, связанных водородной связью, хинонов, также связанных с группами OH водородной связью. Подобная неопределенность затрудняет интерпретацию полос поглощения в этой области. Но так как при нагревании эта полоса смещается до 1610 см^{-1} без изменения интенсивности, то данное обстоятельство позволяет связать ее с ароматическими $\text{C}=\text{C}$ связями, максимум поглощения которых лежит в этой области [10].

Полосы поглощения в области $1425\text{--}1415\text{ см}^{-1}$ могут быть вызваны деформационными колебаниями алкильных радикалов, OH -групп спиртов и фенолов. Интенсивность полосы мало меняется в ряду сравниваемых ФК, что обусловлено сложностью полосы поглощения в этой области спектра.

В области $1280\text{--}1235\text{ см}^{-1}$ ФК характеризуются переменной интенсивностью поглощения. Положение максимума также неустойчиво. Интенсивность полосы уменьшается при образовании фульватов, что, вероятно, происходит за счет поглощения карбоксильной группы карбоновых кислот. В основном считают, что это уменьшение вызвано присутствием кислородсодержащих соединений [12, 13].

Сопоставление полученных результатов с данными элементного состава позволило выяснить, в какой мере характер полосы поглощения связан со степенью окисленности. Для всех препаратов ФК в нашем случае характерно небольшое различие по степени

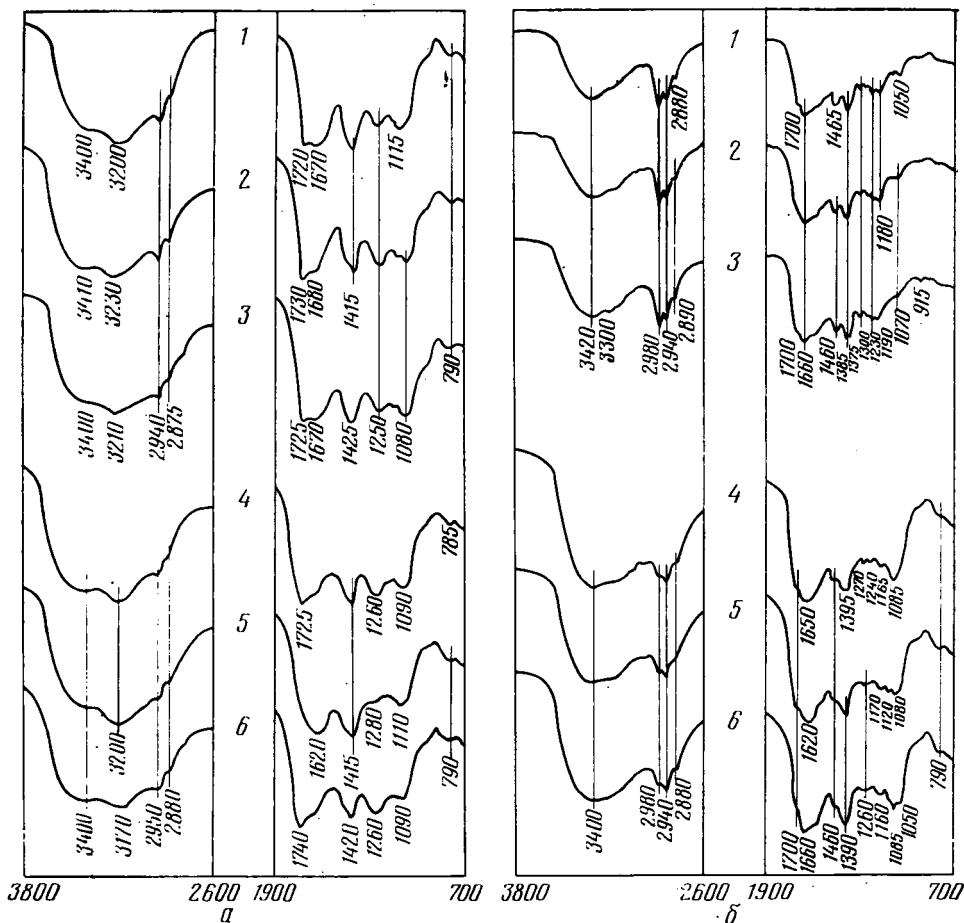


Рис. 2. ИК-спектры фракций фульвокислот чернозема южного карбонатного, гор. В₁ (1) и ВС (2); чернозема южного, гор. В₁ (3); дерново-подзолистой почвы, гор. А_{пах} (4); краснозема типичного, гор. А_{пах} (5); солонча малонатриевого, гор. А₁ (6).

Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

окисленности — (ω 0,28—0,45), кроме ФК краснозема типичного, которые являются восстановленными соединениями ($\omega = -0,02$). Об указанных различиях свидетельствует меньшая интенсивность полосы 1280 см^{-1} , что говорит о наличии определенной корреляции между интенсивностью этой полосы и степенью окисленности [15].

Полосы поглощения в области $1100\text{—}1030\text{ см}^{-1}$ обычно связывают с колебаниями СОН спиртов, простых и сложных эфиров. Однако эта область слабо изучена из-за трудностей, обусловленных влиянием многочисленных минеральных компонентов, присутствующих в ФК в виде примесей или находящихся в соединении с ними. Характерные полосы поглощения обнаруживают здесь и для ряда органических соединений. В области $1180\text{—}950\text{ см}^{-1}$ выявляются гликозидные связи; полисахариды идентифицируют по поглощению при 1030 см^{-1} . Ввиду малозольности исследуемых ФК полосы поглощения в области $1115\text{—}1070\text{ см}^{-1}$ можно отнести за счет колебаний спиртовых групп и соединений углеводного характера.

Поглощение в области $790\text{—}780\text{ см}^{-1}$, вероятно, обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями С—Н в аро-

матических кольцах. Наличие поглощения в этой области, несмотря на его незначительную интенсивность, является подтверждением того, что в состав макромолекул ФК входят ароматические соединения.

Таким образом, исследуемые ФК различного происхождения характеризуется принципиальной общностью построения макромолекул. Однако на этом фоне вырисовываются некоторые структурные различия макромолекул ФК, в частности в количестве отдельных алифатических группировок и функциональных групп, входящих в их состав.

Фульвокислоты водоацетоновой фракции. ИК-спектры ФК этой фракции (рис. 1, 2) заметно отличаются от спектров вышерассмотренных собственно ФК как по набору полос поглощения, так и по их интенсивности. Максимум полосы поглощения адсорбционной воды (валентные колебания) для всех препаратов более стабилен, чем для ФК, и имеет более узкую полосу поглощения при 3400 см^{-1} . Полосы поглощения валентных колебаний CH_2 и CH_3 -групп несколько варьируют по типам и подтипам почв, а также по горизонтам. Для ФК ВАФ различных подтипов черноземов

отмечены более интенсивные полосы поглощения при 2980 см^{-1} и 2940 см^{-1} и слабоинтенсивные — при 2880 см^{-1} . У ФК ВАФ южного карбонатного чернозема полоса при 2800 см^{-1} отсутствует, а у южного чернозема интенсивность всех трех полос поглощения более высокая. При переходе к южному карбонатному и обыкновенному черноземам интенсивность полос 2980 см^{-1} и 2940 см^{-1} уменьшается и снова возрастает у ФК выщелоченного подтипа. Отличительными особенностями данных кислот является наличие полосы поглощения при 2980 см^{-1} , которая характерна для валентных колебаний C—H в CH_2 -группах. Это свидетельствует о том, что у данных кислот отдельные фрагменты макромолекулы представлены относительно короткими алкильными радикалами. При переходе к гор. В₁ и ВС южного и южного карбонатного черноземов интенсивность полос несколько возрастает; более ярко выраженной становится полоса поглощения при 2880 см^{-1} .

Сопоставление данных ИК-спектроскопии с данными элементного состава показывает, что атомное отношение Н:С не всегда соответствует интенсивностям полос поглощения валентных колебаний CH_2 и CH_3 -групп.

Область $1700\text{—}790\text{ см}^{-1}$ представлена группами полос поглощения при 1700 , 1660 , $1620\text{—}1600$, 1460 , $1390\text{—}1300$, $1200\text{—}1230$, $1190\text{—}1130$, $1080\text{—}1050\text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивными являются полосы поглощения при 1660 , $1620\text{—}1600$, 1390 и 1160 , 1080 и 1050 см^{-1} . Они занимают доминирующее положение в ИК-спектрах ФК ВАФ.

Две первые полосы поглощения (1660 , $1620\text{—}1600\text{ см}^{-1}$) имеют примерно одинаковую интенсивность. Полоса поглощения при 1700 см^{-1} выражена в виде небольшого плеча и указывает на наличие COOH -групп. Выраженность этого плеча для всех препаратов одинакова. Полоса поглощения $1620\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии ароматических соединений, а полоса 1660 см^{-1} имеет, как указывалось ранее, сложное происхождение. Вероятнее всего, поглощение в этой области в данном случае обусловлено присутствием карбоксилата-иона (COO^-), а также соединений с пептидной связью (полоса Амид-1). Довольно значительное изменение частоты этого колебания может происходить вследствие сильных межмолекулярных либо внутримолекулярных водородных связей, характерных для соединений типа β -кетонов и хинонов [4, 20, 21]. Наличие COOH -групп, кроме того, может быть установлено по полосе поглощения при 1260 см^{-1} , которая характерна для OH -деформационных колебаний карбоксильных групп. Однако следует иметь в виду, что у ФК ВАФ наибольшая часть COOH -групп присутствует, очевидно, в виде карбоксилата-иона, о чем свидетельствует довольно интенсивная полоса поглощения при 1390 см^{-1} . Это подтверждается также слабой и нечеткой полосой при 1700 см^{-1} (рис. 1, 2).

Наряду с указанными полосами поглощения в ИК-спектрах ФК ВАФ отчетливо проявляются полосы поглощения с максимумом 1460 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями CH_2 и CH_3 -групп и деформационными колебаниями CH -групп ароматических соединений при 790 см^{-1} . Полоса поглощения при 1460 см^{-1} наибо-

лее четкая у ФК ВАФ южного и южного карбонатного черноземов гор. В₁ и ВС и слабо выражена у ФК ВАФ дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного. Это хорошо согласуется с данными элементного состава исследуемых препаратов.

В спектрах ФК ВАФ отмечена малоинтенсивная полоса в области $1300\text{—}1260\text{ см}^{-1}$, обусловленная наличием кислородсодержащих группировок (эфирной связью). При сопоставлении элементного состава с полученными результатами можно отметить, что ее интенсивность определяется степенью окисленности [8]. Это обусловлено тем, что собственно ФК со степенью окисленности, равной 0,35, свойственна интенсивная полоса поглощения при 1260 см^{-1} , а в спектрах ФК ВАФ она проявляется слабо ($\omega = -1,00$).

Полосы поглощения в области $1190\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ с максимумом при $1085\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями спиртовых групп (C—OH), гликозидными связями (C—O—C) и являются характерными для простых и сложных углеводов. Наиболее интенсивны полосы поглощения в этой области спектра для ФК ВАФ дерново-подзолистой почвы, чернозема типичного и солонча малонатриевого, менее интенсивны — для ФК различных подтипов черноземов (гор. А₁, В₁ и ВС). Не исключена возможность присутствия в препаратах сульфат-иона (группа S=O), который также дает полосу поглощения в этой области спектра.

Анализируя вышеизложенное, можно отметить, что при переходе от ФК ВАФ черноземов в ВАФ дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного и солонча малонатриевого увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих кислородсодержащим группировкам типа C—OH спиртов, эфиров и углеводов. Для собственно ФК отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения при 1740 , 1420 , 1260 и 1080 см^{-1} (C=O и C—OH), а для ФК ВАФ наблюдалось уменьшение интенсивности этих полос поглощения и появление отдельных полос при 1660 , 1460 , 1390 и 1300 см^{-1} в указанных типах почв.

Таким образом, литературные данные [3, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22] и полученные нами результаты исследований для собственно ФК и ФК ВАФ позволяют рассматривать эти фракции как поликомпонентную систему различных органических веществ. По ИК-спектрам данных кислот удается только выявить конкретные функциональные группы, участвующие в образовании структурных единиц, и виды возникающих связей между ними.

Фракции фульвокислот с различной ММ. ИК-спектры фракций ФК с различной ММ в общих чертах сходны между собой (рис. 3, 4). В коротковолновой области спектра ($3800\text{—}2700\text{ см}^{-1}$) для всех ФК свойственны валентные колебания свободных гидроксильных групп ($3440\text{—}3400\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний CH_3 и CH_2 -групп ($2980\text{—}2940$ и 2827 см^{-1}). У ФК с ММ 560 южного чернозема можно отметить незначительную полосу поглощения при 3030 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями $\text{N}=\text{CH}$ -группировкой. Наиболее четкая и интенсивная полоса поглощения при 2950 см^{-1} отмечена для фракции

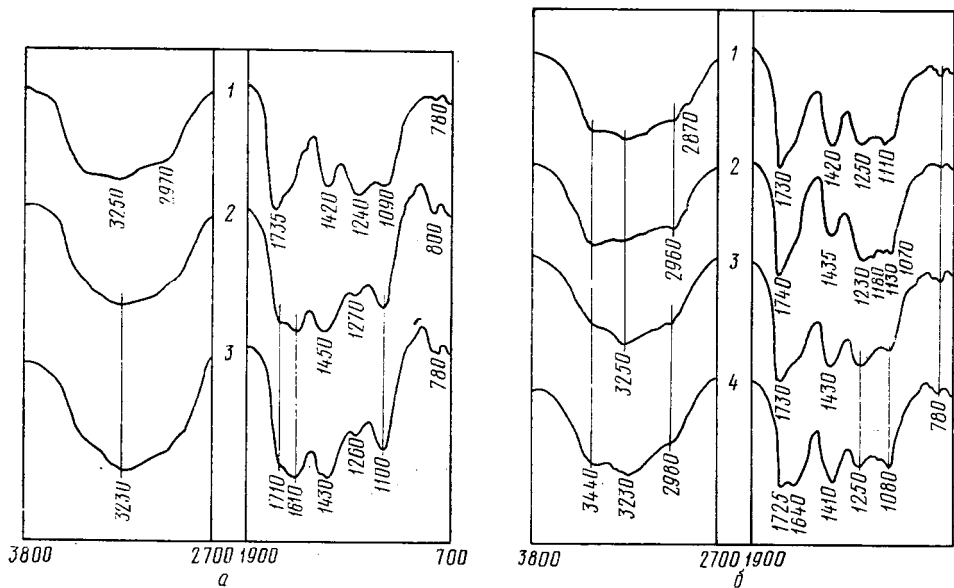


Рис. 3. ИК-спектры фракций фульвокислот с различной ММ черноземов обыкновенного (б) и южного (а).

Для б: 1 — 1380, 2 — 23 200, 3 — 6300; для а: 1 — 560, 2 — 1200, 3 — 9200.

ФК чернозема обыкновенного с $ММ > 50\ 000$. Это хорошо согласуется с атомным отношением $H:C=1,80$; для остальных фракций ФК такой зависимости не отмечено. В спектре ФК и ММ 9200, 6300 и 3220 южного, южного карбонатного и обыкновенного черноземов наиболее интенсивное поглощение наблюдается в области $3240-3200\text{ см}^{-1}$, обусловленное, по всей

вероятности, присутствием азотсодержащих группировок. Это также хорошо согласуется с элементным составом; содержание азота в данных ФК более высокое, чем в остальных фракциях (соответственно 5,2; 4,7 и 4,2 %). Малая интенсивность указанной полосы поглощения отмечена в спектре ФК обыкновенного чернозема с $ММ > 50\ 000$, которые характеризуются самым низким

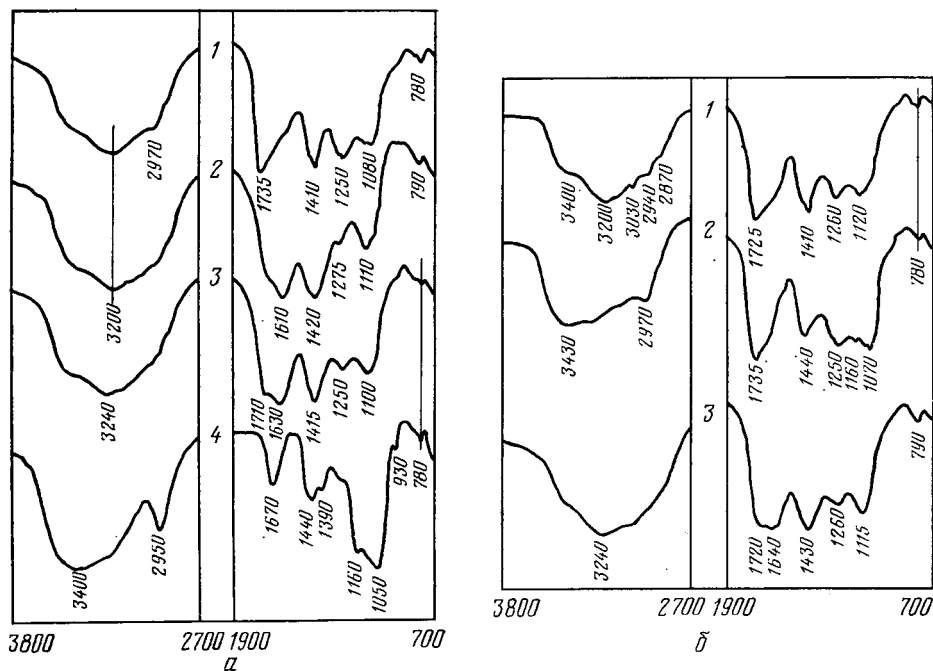


Рис. 4. ИК-спектры фракций фульвокислот с различной ММ черноземов южного карбонатного (б) и выщелоченного (а).

Для б: 1 — 560, 2 — 1380, 3 — 9200; для а: 1 — 560, 2 — 1380, 3 — 2500, 4 — 6300.

содержанием азота (0,9 %), что значительно отличает эту фракцию ФК от высокомолекулярных фракций остальных черноземов.

В области 1900—700 см⁻¹ в спектрах ФК обыкновенного чернозема присутствуют 6 интенсивных полос поглощения: 1735—1710, 1670, 1630—1610, 1440—1410, 1275—1250 и 1100—1050 см⁻¹.

В спектрах низкомолекулярной фракции ФК имеется отчетливая полоса поглощения при 1735 см⁻¹, обусловленная поглощением карбоксильной группы. Менее отчетливое, но все же заметное поглощение при 1710 см⁻¹ проявляется в спектре ФК с ММ 6300. В спектрах ФК с ММ 3220 и > 50 000 эта полоса поглощения отсутствует. Полоса поглощения при 1670 см⁻¹ обусловлена, по видимому, наличием карбоксилат-иона и соединений с внутримолекулярной водородной связью (насыщенные и ненасыщенные кетоны). Присутствие амидной группировки менее вероятно ввиду того, что указанная полоса поглощения и полоса при 3200 см⁻¹ появляются в спектрах при повышенном содержании азота в ФК. В данном случае содержание азота наиболее низкое по сравнению с его количеством в остальных ФК.

О наличии карбоксилат-иона в исследуемых ФК свидетельствует полоса поглощения при 1420—1410 см⁻¹. Для ФК ММ > 50 000 отмечена полоса поглощения при 1440 см⁻¹, которую также следует отнести за счет деформационных колебаний СН₃ и СН₂-групп. Вместе с этой полосой поглощения обнаруживается полоса при 1390 см⁻¹, которую можно приписать симметричным деформационным колебаниям С—СН₃, для которых характерно поглощение в области 1390—1370 см⁻¹.

Наиболее четкую полосу поглощения при 1420—1410 см⁻¹ имеют ФК с ММ 1380, 3220 и 6300. ФК с ММ 3220 и 6300, кроме отмеченных выше полос поглощения, свойственны отчетливо выраженные полосы при 1630—1610 см⁻¹, что позволяет предположить наличие в их макромолекулах ароматических колец. Это существенно отличает их от ФК с ММ 1380 и > 50 000. В спектре ФК с ММ 6300 наблюдается отчетливое плечо при 1710 см⁻¹, обусловленное поглощением карбонильной группировки (С=О). Интенсивные полосы поглощения в области 1275—1050 см⁻¹ с максимумами при 1250, 1100 и 1050 см⁻¹ имеются в спектрах всех ФК. Наиболее интенсивная полоса поглощения с максимумом 1250 см⁻¹ отмечена для ФК с ММ 1380, обусловленная С—О—С (так называемая «эфирная полоса») и С—ОН гидроксильных групп спиртов или фенолов. Довольно высокое значение максимума поглощения «эфирной полосы» может служить косвенным доказательством наличия ароматических колец, поскольку такой сдвиг этой полосы поглощения характерен для ароматических эфиров. Кроме того, в данной области спектра проявляется поглощение, вызванное деформационными колебаниями ОН и валентными колебаниями С—О карбоновых кислот. В спектре ФК с ММ > 50 000 «эфирная полоса» едва заметна (в виде небольшого уступа). Сопоставление полученных результатов с элементным составом подтверждает выдвинутое ранее предположение, что интенсивность полосы поглощения с максимумом

1250 см⁻¹ находится в прямой зависимости от степени окисленности ФК. Фракция ФК с ММ > 50 000 является наиболее восстановленной ($\omega=0,06$), а с ММ 1380 и 6300 — окисленными ($\omega=0,25$). В спектрах беззольных или малозольных ФК в области 1200—1000 см⁻¹ наблюдаются две, а иногда и три полосы, причем наиболее интенсивным обычно бывает поглощение около 1050 см⁻¹. Ориентировочно оно может быть объяснено наличием первичных групп в составе этих ФК. В нашем случае указанные полосы поглощения наиболее отчетливы и интенсивны в спектрах ФК с ММ > 50 000. ФК с ММ 1380, 3220 и 6300 имеют одну интенсивную полосу поглощения с максимумом при 1100 см⁻¹, которую можно отнести за счет колебаний ОН-групп вторичных спиртов.

Все ФК не имеют сильных полос поглощения в диапазоне 1000—700 см⁻¹.

В области 1900—700 см⁻¹ в спектрах ФК южного чернозема еще более резко вырисовывается полоса поглощения при 1735—1720 см⁻¹, что свидетельствует о большем присутствии в их составе свободных СООН-групп. Для высокомолекулярной фракции ФК характерно появление в области 1720—1600 см⁻¹ полосы поглощения при 1640 см⁻¹, следует отметить, что четкость и интенсивность полос при 1720 и 1260 см⁻¹ уменьшается. Появление полосы поглощения при 1640 см⁻¹ может быть обусловлено присутствием соединений с пептидной связью (Амид-1).

Полосы поглощения в области 1440—1410 см⁻¹ обусловлены колебаниями карбоксилат-иона. Кроме того, трудно исключить участие и деформационных колебаний С—Н в СН₂ и СН₃-группах. Полоса поглощения кислородсодержащих группировок при 1260—1250 см⁻¹ более отчетливо проявляется в спектрах низкомолекулярных ФК. Необходимо отметить, что взаимосвязь между интенсивностью этой полосы поглощения и степенью окисленности ФК в данном случае прослеживается слабо. Полосы поглощения соединений углеводного характера при 1120—1070 см⁻¹ наиболее интенсивны в спектре ФК с ММ 9200.

Таким образом, принципиальных различий в наборе атомных группировок и функциональных групп у ФК с различной ММ обоих черноземов не наблюдается. И в том, и в другом случаях ФК содержат важнейшие функциональные группы, среди которых преобладают карбоксильные группы и спиртовые гидроксилы. Не вызывает сомнений также участие пептидных связей в формировании макромолекулы ФК.

Для ФК южного карбонатного чернозема в области 1900—700 см⁻¹ отмечены полосы поглощения при 1735—1710 и 1610 см⁻¹ (рис. 4). В спектре низкомолекулярной фракции ФК имеется отчетливое поглощение при 1735 см⁻¹, обусловленное карбонильной группировкой. Менее отчетливое (в виде плеча), но все же заметное поглощение при 1710 см⁻¹ проявляется в спектре ФК с ММ 1380 и 9200. Для последних наблюдается отчетливая полоса поглощения при 1610 см⁻¹. Во многих случаях полоса карбонильного поглощения частично накладывается на полосу поглощения при 1620—1610 см⁻¹ и какие-либо дополнительные полосы не удается обнаружить на фоне

общего сильного поглощения. О наличии карбоксилат-иона свидетельствует полоса поглощения при $1430-1420\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектрах ФК с ММ 560 и 9200. Полоса поглощения при 1450 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям CH_2 и CH_3 группам. Кроме указанных выше полос поглощения, в спектрах ФК южного карбонатного чернозема имеется полоса поглощения кислородсодержащих группировок при $1260-1240\text{ см}^{-1}$, которая наиболее интенсивна в спектре ФК с ММ 9200. В этой области спектра проявляется поглощение, вызванное деформационными колебаниями ОН-групп спиртов и фенолов, интенсивность которой возрастает с увеличением ММ ФК. В данном случае это подтверждается и степенью окисленности: для низкомолекулярной фракции $\omega=0,21$, для высокомолекулярной фракции $\omega=0,44$.

ФК с различной ММ выщелоченного чернозема в области $1900-700\text{ см}^{-1}$ свойственен тот же набор полос поглощения, что и у всех рассмотренных выше ФК. Можно отметить только увеличение интенсивности карбонильной группировки в спектрах всех ФК. Низкомолекулярная фракция ФК с ММ 1380 содержит больше углеводных и кислородсодержащих соединений, о чем свидетельствует наличие трех полос поглощения — $1180, 1130$ и 1070 см^{-1} . Остальные фракции в области $1100-1050\text{ см}^{-1}$ имеют только одну полосу поглощения с максимумами 1100 и 1080 см^{-1} (рис. 4).

Выводы

1. Согласно ИК-спектрам, ФК верхних гумусовых горизонтов южного и южного карбонатного черноземов практически идентичны. ФК дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного и солонца малонатриевого содержат больше CH_3 и CH_2 -групп, а также кислородсодержащих групп, чем остальные изученные препараты. Из иссле-

дованных ФК минимальным количеством кислородсодержащих группировок отличались ФК типичного краснозема.

2. ФК нижележащих горизонтов у южного и южного карбонатного черноземов отличаются от ФК верхних горизонтов большим содержанием CH_3 и CH_2 -групп и заметно меньшим количеством кислородсодержащих группировок. По характеру спектров (набору полос поглощения и их интенсивности) они сходны с ФК дерново-подзолистой почвы и солонца малонатриевого.

3. Все ФК водноацетоновой фракции характеризуются более разнообразным набором полос поглощения; наиболее интенсивными полосами поглощения являются полосы $2980, 2940, 2880, 1660$ и 1620 см^{-1} , чем собственно ФК. Для ВАФ отмечены менее интенсивные полосы поглощения при 1700 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и область спектра $1260-1050\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{OH}$ спиртов, эфиров), что свидетельствует о меньшем участии свободных карбоксильных групп и кислородсодержащих группировок типа $\text{C}-\text{OH}$ в их составе. Повышенная интенсивность полос поглощения метиленовых и метиленовых групп свидетельствует о большем присутствии в их составе алифатических группировок, чем в собственно ФК.

4. ИК-спектроскопическое исследование фракций ФК с различной молекулярной массой показало, что их спектры имеют такой же набор полос поглощения, что и нефракционированные. Однако низкомолекулярные фракции ФК содержат больше карбоксильных и кислородсодержащих группировок. С ростом ММ увеличивается интенсивность полос поглощения в коротковолновой области спектра ($3250-3200\text{ см}^{-1}$), но в то же время снижается интенсивность полос $1625-1610\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$), что хорошо согласуется с данными элементного состава исследуемых препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. — 2. Бранд Дж., Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. — 3. Вильямс В. В. Разделение и количественное определение перегонных кислот почвы. — Изв. ТСХА, 1965, вып. 2, с. 84—90. — 4. Драгунов С. С., Мурзаков В. Г. Гетерогенность фульвокислот обыкновенного чернозема. — Почвоведение, 1970, № 3, с. 71—78. — 5. Дубин В. Н., Фильков В. А. Фракционирование гуминовых кислот некоторых почв Молдавии фильтрацией через сефадексы. — Почвоведение, 1968, № 5, с. 76—82. — 6. Казыцина Л. А., Куплетская Н. В. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Наука, 1971. — 7. Карпунин А. И., Фокин А. Д. Хроматографическое фракционирование фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1969, вып. 5, с. 131—136. — 8. Касаточкин В. И., Зильбербранд О. И. Рентгенография и инфракрасная спектроскопия в применении к исследованию строения гумусовых веществ. — Почвоведение, № 5, 1956, с. 131—137. — 9. Касаточкин В. И., Кононова М. М., Зильбербранд О. И. Инфракрасные спектры

поглощения гумусовых веществ. — Докл. АН СССР, 1953, т. 119, с. 115—121. — 10. Крымский Я. Я., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав и ИК-спектры фульвокислот, фракционированных методом гельхроматографии. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 4, с. 115—125. — 11. Ларина Н. Н., Касаточкин В. И. Спектральные методы исследования гуминовых веществ почв. — В сб.: Физ.-хим. методы исследования почв. М.: Наука, 1966. — 12. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. — 13. Орлов Д. С., Шульман Ю. А., Юхнин А. А. Инфракрасные спектры гумусовых кислот. — В сб.: Орган. в-во целлинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972. — 14. Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот. — Почвоведение, 1962, № 1, с. 115—120. — 15. Раскатов В. А. Исследование состава и физико-химических свойств почвенных фульвокислот. — Автореф. канд. дис. М., 1980. — 16. 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. — 17. Шурухи-

- на С. И., Шурухин В. В., Тарлаков Ю. П. Исследование гумусовых препаратов методом инфракрасной спектроскопии. — Почвоведение, 1973, № 4, с. 146—149. — 18. Forsyth W. J. C. — Biochem. J., 1947, vol. 41, N 2, p. 45—53. — 19. Schnitzer M., Ognier I. — Israel J. Chemistry, 1970, vol. 8, p. 48—54. — 20. Stevenson F. I., Goh R. M. — Geochim. at Cosmochim. Acta., 1971, vol. 35, N 5, p. 434—441. — 21. Stevenson F. J., Goh R. V. — Soil Sci., 1972, vol. 113, N 5, p. 438—446. — 22. Swift R. S., Posner A. M. — Rostl. Vyroba, 1974, vol. 20, N 8, p. 708—714.

Статья поступила 20 января 1984 г.

SUMMARY

Fulvoacids of upper humus horizons of chernozems are found to be practically identical as to the set and intensity of absorption bands. Fulvoacids of other soils contain more alkyl compounds with branching structure and oxygen-containing groups.

Fulvoacids of water-acetone fraction are characterized by less intensity of absorption bands at 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) and spectre field $1260\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$.

Low molecular fractions of fulvoacids contain more carboxyl and oxygen-containing groupings than high-molecular ones. The higher is the molecular mass of fulvoacid fractions the lower is intensity of absorption bands in the spectre field of $1625\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$), which is well in line with elementary composition data of preparations in question.