

УДК 631.417.2:543.42

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

КУЛЧАЕВ Э. М.

(Кафедра почвоведения)

В настоящее время оптическая спектроскопия широко применяется в исследованиях природы гумусовых веществ [2—22]. Установлено, что в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра оптическая плотность растворов гумусовых веществ монотонно уменьшается по мере увеличения длины волны, хотя на кривых оптической плотности в некоторых случаях обнаруживаются небольшие максимумы, обусловленные, как считают исследователи, открывшие и изучившие это явление [19, 20], особой фракцией гуминовых кислот — так называемой «зеленой» гуминовой кислотой, имеющей максимумы поглощения при 613, 568, 430 и 281 нм. Поэтому кривая оптической плотности, особенно в видимой области спектра, иногда сильно отклоняется от соответствующей ей экспоненты. Эти максимумы были обнаружены также Д. С. Орловым [12, 13] на кривых оптической плотности в видимой области спектра щелочных вытяжек и гуминовых кислот, извлеченных из многих подтипов подзолистых, серых лесных, лугово-дерновых, горнолуговых и бурых лесных почв. По мнению исследователя, эта фракция образуется обычно в почвах, испытывающих влияние избыточного увлажнения, но при их распашке, как правило, исчезает.

В инфракрасной (ИК) области спектра по характеру поглощения удалось установить [7, 13, 15] наличие в гумусовых веществах многозамещенных шестичленных ароматических ядер, карбоксильных, фенольных и спиртовых гидроксилов, боковых алифатических цепей, метильных и метоксильных группировок. И в этой области спектра установлены характерные особенности гуминовых кислот, определяемые генезисом почв.

Метод фракционирования гуминовых кислот по В. В. Вильямсу для последующего определения оптических свойств полученных фракций является весьма перспективным, хотя еще не нашел широкого применения. Он был, в частности, использован при изучении оптических свойств гумусовых кислот коричневых почв Грузии [5].

В своей работе мы также пользовались этим методом для получения фракций гуминовых кислот целинных и окультуренных вариантов типичных черноземов и дерново-подзолистых почв с целью исследования их оптических свойств для решения следующих вопросов: 1. У всех ли веществ, входящих в состав смеси гуминовых кислот, оптические характеристики одинаковые, или они являются средневзвешенными из большого числа значительно отличающихся друг от друга значений для каждого отдельного вещества смеси? 2. Происходит ли существенное изменение оптических свойств фракций гуминовых кислот под влиянием условий, создаваемых при окультуривании? 3. Насколько различны оптические свойства одноименных фракций гуминовых кислот, извлеченных из разных по генезису почв?

## Объекты и методы исследования

Гуминовые кислоты были выделены из следующих почв: а) чернозема типичного тяжелосуглинистого на участках целины, пашни более чем 60-летней и черного пара с 1947 г. (Стрелецкая степь в Центрально-черноземном заповеднике им. В. В. Алексина); б) дерново-подзолистой на целинном и старопахотном (более 60 лет) участках (Опытная станция полеводства, 9-полный севооборот кафедры растениеводства и Опытная станция лесоводства Тимирязевской академии, г. Москва).

Каждый образец составляли из 20 проб, взятых с глубины пахотного слоя 0—25 см для чернозема и 0—20 для дерново-подзолистой почвы. Органическое вещество вытяжек, полученных по Тюрину [14], фракционировали по методу В. В. Вильямса [2]. В настоящей работе рассматриваются только результаты исследований фракций гуминовых кислот из вытяжки, извлекаемой многократной обработкой декальцированной почвы при комнатной температуре 0,1 н. NaOH. Очистка препаратов гуминовых кислот проведена так, как это описано у В. В. Вильямса [2]. Зольность <3%.

Кривые оптической плотности полученных фракций в видимой и УФ-областях были сняты на спектрометре фирмы Chitachi (Япония). Растворителем служил 0,1 н. NaOH. Толщина кюветы 1 см.

Растворы фракций гуминовых кислот чернозема для записи спектра в видимой области были одинаковой концентрации — 10 мг абсолютно сухого беззольного вещества на 100 мл раствора, для УФ-области их разбавляли в 5 раз. Концентрацию растворов препаратов, выделенных из дерново-подзолистой почвы, доводили до уровня, в 2 раза превышающего концентрацию аналогичных растворов препаратов из вариантов чернозема.

Кривые светопропускания<sup>1</sup> в ИК-области спектра снимали на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr. Содержание изучаемого препарата 1 мг на 300 мг KBr. Элементный анализ проведен на автоматическом анализаторе CHN (ЧССР). Общее содержание кислых функциональных групп определяли по Драгуновой [14].

## Обсуждение результатов

В УФ-области спектра по мере увеличения длины волн от 230 до 360 нм (рис. 1) наблюдалось снижение оптической плотности всех исследованных препаратов. При длине волны 279—281 нм на всех кривых заметен уступ, который, по мнению Д. С. Орлова [12], соответствует полосе поглощения хинонов. По форме кривые рассматриваемых препаратов мало отличались друг от друга, однако Е-величины при длине волны 281 нм ( $E_{281}^{1\% \text{ ГК}}$ ) у них различны (табл. 1): у всех препаратов фракции ульминовых кислот (УК) они выше, чем у препаратов собственно гуминовой кислоты (СГК), что, по-видимому, объясняется относительно более высоким содержанием в УК хромофорных групп, поглощающих в этой области. Значительно меньшие Е-величины были у обеих фракций из дерново-подзолистой почвы.

Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  является строгой характеристической величиной любого индивидуального соединения. Однако, не располагая точными данными о молекулярных массах изучаемых препаратов, мы были вынуждены вычислить его на одну элементарную ячейку [13], найденную по данным элементного состава. Молярный коэффициент поглощения, как и Е-величина, значительно ниже у обеих фракций, извлеченных из дерново-подзолистой целинной и старопахотной почв, чем у выделенных из чернозема.

<sup>1</sup> Спектры поглощения гуминовых кислот записаны в сервисной лаборатории кафедры органической химии ТСХА.

Сопоставление отношений Е-величин СГК и УК при 281 и 465 нм ( $E_{281}^{1\% \text{ГК}}:E_{465}^{1\% \text{ГК}}$ ), позволяющее судить о характере изменения удельного поглощения ГК в этом интервале, показало, что данное соотношение изменяется в том же направлении, что и Е-величины и  $\epsilon$ , но различий типов почв, а также их вариантов по этому признаку не обнаружено.

Поглощение света гуминовыми кислотами в видимой области спектра носит экспоненциальный характер [2, 3, 9—11, 14]. Кривая поглощения гуминовых кислот не имела заметных максимумов у большинства препаратов (рис. 2). Только у УК из дерново-подзолистой почвы отмечено 2 максимума при длинах волн 570 и 613 нм. Некоторые исследователи [12, 13, 19, 21] считают, что появление максимумов в этой области спектра связано с поглощением «зеленой» гуминовой кислоты. СГК из этой почвы, а также СГК и УК из чернозема на кривых оптической плотности имели малозаметные уступы при длинах волн, соответствующих полосам ее поглощения. В результате расчета коэффициентов Салфельда для данной области спектра было установлено, что все кривые в той или иной мере отклоняются от соответствующих им экспонент.

При длине волны 465 нм можно видеть, что Е-величины обеих фракций гуминовых кислот между собой почти не различались в пределах одной и той же почвы в различных ее вариантах. Вместе с тем у препаратов из чернозема они были почти в 2 раза выше аналогичных величин у препаратов из вариантов дерново-подзолистой почвы.

Молярный коэффициент поглощения при 465 нм ( $\epsilon_{465}^{\text{ГК}}$ ), рассчитанный на одну элементарную ячейку, был различным для разных фракций — выше у УК и ниже у СГК. Наибольшим он оказался, как и при длине волны 281 нм, у обеих фракций чернозема.

При длинах волн 465 и 650 нм наблюдалась значительные различия Е-величин у одноименных фракций из чернозема и дерново-подзолистой почвы, чего нельзя сказать о величине отношения  $E_{465}^{\text{ГК}}:E_{650}^{\text{ГК}}$ , в этом случае сильно отличались только СГК от УК. По мнению большинства исследователей, указанное соотношение является одной из диагностических характеристик гуминовых кислот. Считается, что оно свидетельствует о степени конденсированности ароматического ядра гумусовых веществ: чем меньше это отношение, тем вещество конденсированнее. Опираясь на данное положение, можно сказать, что СГК соединения более конденсированные, чем УК. Это подтверждается данными о содержании углерода (в массовых процентах) и общем содержании кислых функциональных групп, которые также служат косвенными показателями степени конденсированности ароматического соединения. Препараты с наиболее конденсированным ароматическим ядром (согласно величине  $E_{465}^{\text{ГК}}:E_{650}^{\text{ГК}}$ ) содержат больше углерода и меньше кислых функциональных групп.

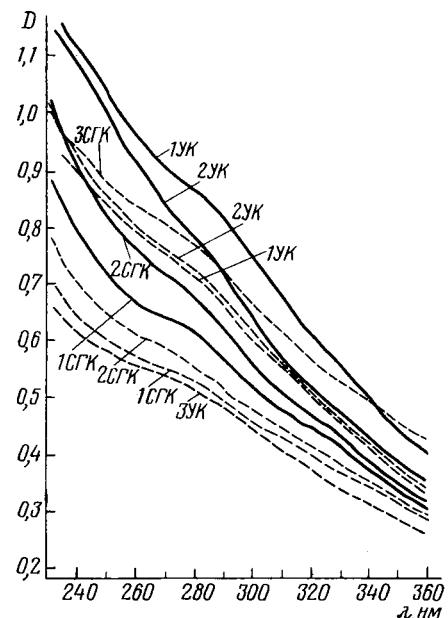


Рис. 1. Спектры поглощения фракций ульминовой (УК) и собственно гуминовой кислот (СГК) в УФ-области, выделенные по методу Вильямса из дерново-подзолистой почвы (сплошные линии) и чернозема (прерывистые линии).

1 — пашня; 2 — целина; 3 — пар.

Т а б л и ц а 1

## Характеристики фракций гуминовых кислот в УФ-области спектра

Фракция	Брутто-формула	$E_{281}^{1\% \text{ГК}}$	$E_{281}^{1\% \text{C}}$	$\varepsilon_{281}$	$\frac{E_{281}^{1\% \text{ГК}}}{E_{465}^{1\% \text{ГК}}}$
Ч е р н о з е м					
а) целина					
СГК УК	$C_{12}H_{12}O_6N$ $C_{16}H_{16}O_9N$	271 357	502 691	7179 13078	6,22 9,00
б) пашня					
СГК УК	$C_{12}H_{13}O_6N$ $C_{15}H_{15}O_9N$	257 352	473 676	7091 12417	5,29 8,19
в) постоянный пар					
СГК УК	$C_{12}H_{12}O_6N$ $C_{15}H_{17}O_8N$	267 344	493 662	7102 12146	6,00 7,88
Д е р н о в о - п о д з о л и с т а я почва					
а) целина					
СГК УК	$C_{11}H_{14}O_6N$ $C_{19}H_{25}O_{10}N$	203 228	380 439	5207 9753	7,42 10,40
б) пашня					
СГК УК	$C_{11}H_{13}O_5N$ $C_{17}H_{21}O_9N$	183 258	347 494	6204 9876	6,90 9,05

П р и м е ч а н и е . в рассчитана по минимальной молекулярной массе [13], значения  $E_{465}^{1\% \text{ГК}}$  взяты из табл. 2.

Естественно, возникает вопрос: почему одноименные фракции из разных по генезису почв близки по элементному составу (табл. 1), мало различаются по содержанию кислых функциональных групп, по величине  $E_{281}$ : $E_{465}$  и  $E_{465}^{\text{ГК}}:E_{650}^{\text{ГК}}$ , но значительно различаются по абсолютным значениям Е-величины и молярного коэффициента поглощения в УФ- и видимой областях спектра поглощения? На наш взгляд, это обусловлено тем, что разные характеристики гуминовых кислот имеют неодинаковые пределы колебаний. Так, содержание углерода в препаратах гуминовых кислот из самых различных почв колеблется, по данным Д. С. Орлова [13], от 45 до 65%, а минимальное значение Е-величины в УФ- и видимой областях спектра может быть в несколько раз меньше максимального. Поэтому различия одноименных фракций по элементному составу не могут быть столь же резкими, как по величинам оптических характеристик. По этой причине генетические различия между гумусовыми кислотами экспериментально легче установить, используя оптические методы.

Большое влияние на рассматриваемые величины оказывает метод фракционирования. Например, одноименные фракции, полученные по методу В. В. Вильямса из разных почв, как уже отмечалось выше, были очень сходными по элементному составу, мало отличались друг от друга по величине отношения  $E_{465}:E_{650}$  и содержанию кислых функциональных групп, но сильно различались по значению Е-величины и УФ- и видимой областях спектра. Вместе с тем у одноименных фракций, выделенных из различных типов почв по методу Тюрина, все характеристики, включая и оптические, весьма различны, а сходство фракций проявляется только в одинаковой способности переходить в вытяжку из почвы при их выделении.

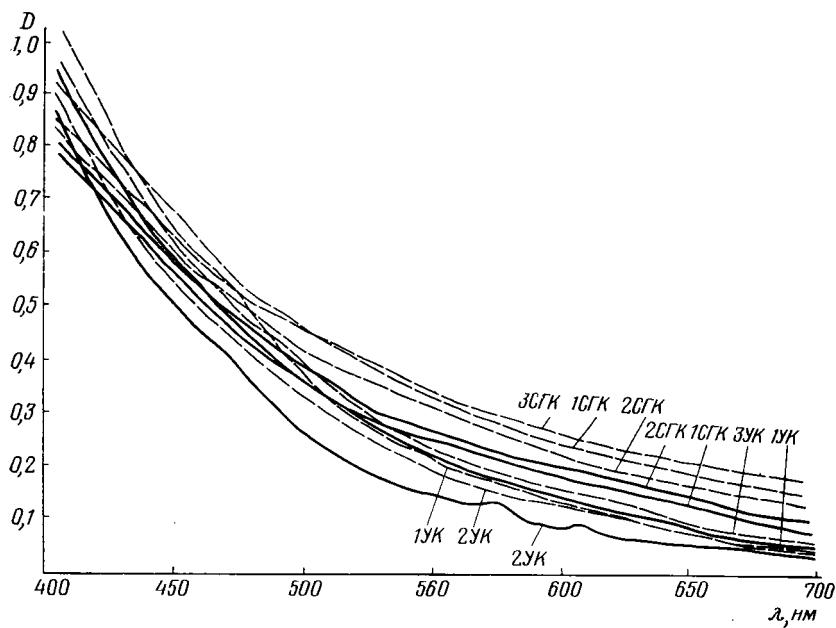


Рис. 2. Спектры поглощения УК и СГК в видимой области.  
Обозначения те же, что на рис. 1.

Физической причиной различной Е-величины у одноименных фракций гуминовых кислот чернозема и дерново-подзолистой почвы, по-видимому, является их неодинаковое коллоидное состояние в растворах, обусловленное различным генезисом этих почв. Так, по данным Д. С. Орлова [13], поглощение света в УФ- и видимой областях спектра обусловлено не только устойчивыми хромофорными группами, но

Таблица 2

Характеристики фракций гуминовых кислот в видимой области спектра .

Фракция	Содержание углерода в % на беззольное вещество	$E_{465}^{1\% \text{ ГК}}$	$E_{465}^{1\% \text{ С}}$	$E_{650}^{1\% \text{ ГК}}$	$\varepsilon_{465}$	$\frac{E_{465}^{1\% \text{ ГК}}}{E_{650}^{1\% \text{ ГК}}}$	Содержание кислых функциональных групп, мэкв/100 г
Чернозем							
а) целина							
СГК УК	53,95 51,73	44 40	81 77	13,3 5,4	1157 1453	3,31 7,38	500,2 650,3
б) пашня							
СГК УК	54,23 52,03	49 43	89 82	14,9 6,6	1292 1516	3,28 6,50	530,6 686,4
в) черный пар							
СГК УК	54,06 51,98	45 44	82 84	16,1 6,4	1182 1541	2,80 6,88	517,3 674,2
Дерново-подзолистая почва							
а) целина							
СГК УК	53,48 52,06	27 22	51 42	7,4 2,9	702 938	3,66 7,50	563,3 579,8
б) пашня							
СГК УК	52,74 52,15	27 28	50 55	6,7 4,4	898 1090	4,07 6,33	573,3 585,9

также физическим состоянием молекул гуминовых кислот, например степенью их агрегированности.

Спектры светопропускания в ИК-области (рис. 3 и 4) у обеих фракций из всех почв имеют сходные черты [8,13—18]: отсутствуют узкие полосы поглощения, максимумы часто получаются нечеткими. Наиболее интересными для изучения являются только два участка в ИК-области: между 2500 и 3700 и 800—1800 см<sup>-1</sup>.

В области 3600—3300 см<sup>-1</sup> нами, как и всеми исследователями гуминовых кислот, отмечена широкая и интенсивная полоса с максимумом при 3400—3460 см<sup>-1</sup>. Она обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, преимущественно связанных межмолекулярными

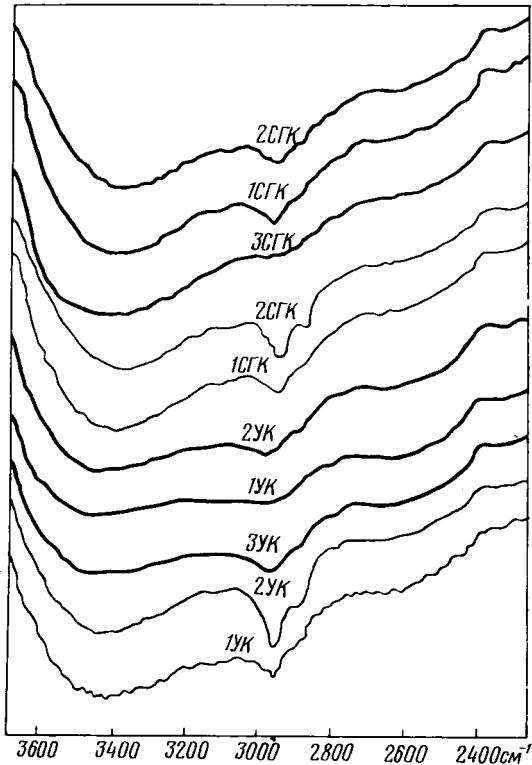


Рис. 3. ИК-спектры УК и СГК в области 2300—3700 см<sup>-1</sup>, выделенных из дерново-подзолистых почв (тонкая линия) и чернозема (толстая линия).

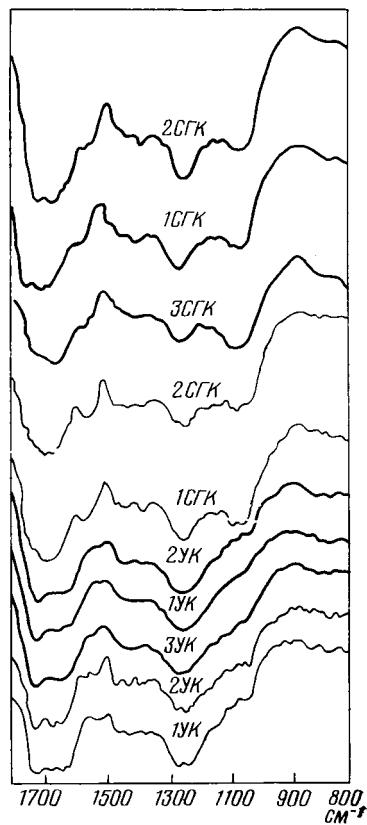


Рис. 4. ИК-спектры в области 1800—800 см<sup>-1</sup>.

Обозначения те же, что на рис. 3

водородными связями. Для УК максимум смещен в более коротковолновую область на 50—60 см<sup>-1</sup>. Для некоторых препаратов в данной области обнаруживается несколько малозаметных максимумов: у ИК из вариантов дерново-подзолистой почвы при 3480—3470, 3430, 3400, 3350, 3170 см<sup>-1</sup>, а в вариантах чернозема — только при 3400, 3385 и 3300 см<sup>-1</sup>. Максимум при 3480—3470 см<sup>-1</sup>, по-видимому, является антисимметричной частотой поглощения ( $\nu_a$ ) NH-группы первичного амина, так как соответствующая симметричная частота ( $\nu_s$ ), вычисляемая эмпирическим уравнением Беллами и Вильямса  $\nu_s = 345,5 + 0,876 \nu_a$  [6], находится на графиках при 3394—3400 см<sup>-1</sup>.

При 3080—3060 см<sup>-1</sup> у фракции УК из дерново-подзолистой почвы наблюдался небольшой максимум в виде уступа, обусловленный ва-

лентными колебаниями С — Н-связей ароматического кольца. Малая его интенсивность, видимо, говорит о том, что незамещенных атомов Н в ароматических кольцах немного. Можно предположить, что причина отсутствия этого максимума в спектрах других препаратов та же.

Интенсивная полоса поглощения с максимумом около 2960 см<sup>-1</sup> отмечена в спектрах всех препаратов. Согласно Беллами [1], данная полоса принадлежит концевым —CH<sub>3</sub>-группам насыщенных алифатических цепей. Однако Д. С. Орлов [13] считает, что она появляется в результате колебаний связей С — Н в метиленовых группах алифатических цепей, имеющих наибольшую длину (менее четырех атомов углерода в цепи). Наиболее интенсивной была эта полоса у фракции УК из вариантов дерново-подзолистой почвы, менее интенсивна — у СГК из этих же почв и еще менее — у фракций из вариантов чернозема. У некоторых препаратов она имела малозаметный максимум при 2930 см<sup>-1</sup>. Возможно, он соответствует метильным группам, присоединенным к бензольным ядрам. Еще один максимум при 2890—2880 см<sup>-1</sup> вызван валентными колебаниями С — Н-связи насыщенных углеводородных цепей. Он особенно хорошо заметен у всех фракций из целинной дерново-подзолистой почвы. Фракции из вариантов чернозема и окультуренной дерново-подзолистой почвы дают здесь весьма малозаметный прогиб, особенно фракция УК из пахотного варианта чернозема. Рядом обнаруживается слабый, но узкий максимум при 2820 см<sup>-1</sup>, принадлежащий метоксилиам, присоединенным к алифатическим цепям.

На отрезке спектра от 2500 до 1800 см<sup>-1</sup> не было четко расположенных полос поглощения и поэтому он нами не рассматривался. На участке от 800 до 1800 см<sup>-1</sup> (рис. 4) наиболее интенсивной оказалась полоса поглощения с максимумом при 1730 см<sup>-1</sup>. Она принадлежит карбонильной группе ароматических сложных эфиров. Рядом с этим максимумом отмечен максимум при 1710 см<sup>-1</sup>, принадлежащий преимущественно карбонилу карбоксилов ароматических кислот.

Имеющийся в спектрах всех фракций уступ при 1670 см<sup>-1</sup>, по-видимому, указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи.

Полоса при 1640 см<sup>-1</sup> (амид I), соотносимая с карбонильной группой третичных амидов, сливается с предыдущей полосой поглощения. Этот максимум хорошо выражен у фракции УК всех почв, а у фракции СГК не выявляется.

У фракции СГК наблюдается большой максимум при 1685—1695 см<sup>-1</sup>, принадлежащий карбонилам ароматических кислот, образовавших димеры. Видимо, молекулы этой фракции в твердом состоянии находятся в виде димеров. Интенсивность этой полосы поглощения у фракции СГК во всех случаях намного выше, чем полосы при 1710 см<sup>-1</sup>, а у УК указанные полосы сходны по интенсивности.

Следующая по порядку слабая полоса поглощения с максимумом при 1570—1560 см<sup>-1</sup> принадлежит амидной группе в твердых вторичных нециклических амидах и обусловлена деформационными колебаниями N — H и C — N-связей. Она наиболее выражена у СГК, особенно из вариантов дерново-подзолистой почвы, а наименее — у фракции УК из вариантов чернозема. Интенсивность ее коррелирует с содержанием азота в этих препаратах [4]. В рассматриваемой области у препаратов УК обнаруживается уступ с максимумом около 1510—1527 см<sup>-1</sup>, соответствующий колебаниям ароматических колец.

После характерного для гуминовых кислот минимума при 1500 см<sup>-1</sup> у всех фракций идет резкое повышение интенсивности полос поглощения при 1445—1440 и 1470 см<sup>-1</sup>, появление которых вызывается антисимметричными колебаниями метиленовой группы.

У фракции СГК из всех почв и у фракции УК из целинной дерново-подзолистой почвы обнаружились небольшие, но узкие максимумы при

1400—1395 см<sup>-1</sup>, приписываемые наличию как карбоксилат-иона, так и плоскостных деформационных колебаний ароматических колец.

У рассматриваемых фракций из всех почв далее следует полоса поглощения с максимумами при 1280 и 1250—1255 см<sup>-1</sup>, вызванная соответственно колебаниями С—N-связи в ArNHR и ArNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. Эта полоса наиболее четко обнаруживается у препаратов СГК.

Последняя наиболее заметная полоса поглощения с максимумами при 1095—1100 и 1050—1060 см<sup>-1</sup>, обычно соотносимая с первичными спиртовыми группами, неодинакова по интенсивности у разных фракций: наиболее интенсивна она у фракции СГК, что, возможно, связано с их относительно более высокой зольностью, так как здесь же имеется полоса поглощения и Si—O-связи.

Далее имеется уступ при 840—870 см<sup>-1</sup>, принадлежащий деформационным колебаниям С—Н-групп у ароматических колец.

### Выводы

1. Значения Е-величины фракций собственно гуминовых и ульминовой кислот, выделенных по методу В. В. Вильямса, при длине волн 281 и 465 нм различны. У фракций гуминовых кислот, извлеченных из чернозема, значения Е-величины были выше, чем у аналогичных фракций из дерново-подзолистой почвы.

2. Для одноименных фракций гуминовых кислот из обоих типов почв и их вариантов значения отношения Е<sub>465</sub> : Е<sub>650</sub> близки. Наибольшим оно было у фракции ульминовых кислот.

3. Согласно расчетам по Сальфельду кривые оптической плотности в видимой области спектра отклоняются от соответствующих экспонент. У фракции ульминовых кислот из целинной дерново-подзолистой почвы это отклонение вызвано присутствием в ней «зеленой» гуминовой кислоты.

4. Инфракрасные спектры поглощения фракций гуминовых кислот имеют существенные различия при 2950, 1740, 1679, 1275—1250, 1470—1460, 1090—1055 см<sup>-1</sup>. Наиболее интенсивные полосы поглощения на отрезке 2945—2955 см<sup>-1</sup> отмечены у препаратов, выделенных из целинной дерново-подзолистой почвы. В двух других наиболее характерных областях поглощения при 1275—1250 см<sup>-1</sup> и 1090—1055 наибольшую интенсивность имели фракции собственно гуминой кислоты независимо от их происхождения.

5. Одноименные фракции гуминовых кислот, извлеченные из различных по генезису и производственному использованию почв, сходны по брутто-формулам и содержанию кислых функциональных групп, а разноименные фракции, полученные из одной и той же почвы, по этим характеристикам значительно отличаются друг от друга.

6. Влияния окультуривания на оптические свойства фракций гуминовых кислот, выделенных по Вильямсу, не обнаружено.

### ЛИТЕРАТУРА

- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.—2. Вильямс В. В. Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы. «Изв. ТСХА», 1965, вып. 2, с. 126—141.—3. Касаточкин В. И., Кононова М. М., Ларина Н. К., Егорова О. И. Спектральное и рентгеновское исследование химического строения гумусовых веществ почвы. В сб.: Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. М., «Наука», 1964.—4. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.—5. Кончик В. А., Черников В. А., Наниташвили А. П. Исследование гумусовых кислот коричневых почв Грузии методом ИК-спектроскопии. «Изв. ТСХА», 1975, вып. 5, с. 71—81.—6. Коул А. Р. Г. Применение инфракрасной спектроскопии. В кн.: «Установление структуры органич. соединений физич. и химич. методами». Книга I. М., «Химия», 1967, с. 158—203.—7. Ларина Н. К., Касаточкин В. И. Спектральные методы исследования гуминовых веществ почв. В сб.: Физико-химические методы исследований почв. М., Изд-
- Черников В. А., Наниташвили А. П. Исследование гумусовых кислот коричневых почв Грузии методом ИК-спектроскопии. «Изв. ТСХА», 1975, вып. 5, с. 71—81.—6. Коул А. Р. Г. Применение инфракрасной спектроскопии. В кн.: «Установление структуры органич. соединений физич. и химич. методами». Книга I. М., «Химия», 1967, с. 158—203.—7. Ларина Н. К., Касаточкин В. И. Спектральные методы исследования гуминовых веществ почв. В сб.: Физико-химические методы исследований почв. М., Изд-

ния почв. Адсорбционные и изотопные методы. М., «Наука», 1966.—8. Ларина Н. К., Дроздова Т. В., Касаточкин В. И. Об участии белков в образовании гуминовых веществ в природе. «Почвоведение», № 12, 1970, с. 55—61.—9. Орлов Д. С. Поглощение света гумусовыми веществами в видимой части спектра. Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 1959, № 4, с. 192—196.—10. Орлов Д. С. К методике изучения оптических свойств гумусовых веществ. Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 1960, № 1, с. 204—207.—11. Орлов Д. С. Спектрофотометрический анализ гумусовых веществ. «Почвоведение», 1966, № 11, с. 84—94.—12. Орлов Д. С. Особенности спектров поглощения и распространения гуминовых кислот Р-типа в почвах СССР. «Почвоведение», 1968, № 10, с. 49—59.—13. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974.—14. Орлов Д. С., Гришина Л. Н., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969.—15. Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот. «Почвоведение», 1962, № 1.—16. Орлов Д. С., Шульман Ю. А., Юхин А. А. Инфракрасные спектры гумусовых кислот. В сб.: Органическое вещество целинных и освоенных почв. М., «Наука», 1972, с. 245—255.—17. Панов Н. П., Болдырев А. И., Кошкирина Э. И. Исследование качественного состава гуминовых соединений почв черноземно-солонцового комплекса методом инфракрасной спектроскопии. «Докл. ТСХА», 1965, вып. 115, ч. II, с. 43—50.—18. Черников В. А., Кончиц В. А. Сравнение показателей цветности ( $Q_{45}$  и  $A$ ) растворов гумусовых веществ дерново-подзолистых почв и чернозема. «Докл. ТСХА», 1972, вып. 176, с. 45—49.—19. Юркевич Е. А. Исследование торфа и его отдельных компонентов методом инфракрасной спектроскопии. Автореф. канд. дис. Минск, 1971.—20. Кимада К. «Soil Sci. a. Plant Nutrition», 1967, vol. 13, N 4, p. 121—122.—21. Кимада К. е. а. «Soil Sci. a. Plant Nutrition», 1967, vol. 13, N 5, p. 151—158.—22. Гох К. Н. «New Zealand J. Sci.», 1970, vol. 13, N 4.

Статья поступила 26 сентября 1977 г.

## SUMMARY

The spectra of absorption of the fractions of humic acids isolated from virgin and "cultivated" versions of chernozem and soddy-podzolic soil have been studied in ultraviolet, visible and infrared fields.

Maximum absorption under 281, 570 and 613 mm which are mostly pronounced in the spectra of the fraction of ulmic acids from virgin soddy-podzolic soil is caused by "green" humic acid.

Fractions of different names differ significantly in the ratio value  $E_{465} : E_{650}$  and in the nature of light absorption under 2950, 1170, 1740, 1740—1460, 1275—1250 and 1090—1055  $\text{cm}^{-1}$ . The differences found in  $E$  values under 281 and 465 nm between the preparations of the fractions of the same name from both soil types seem to be connected only with colloid-physical differences of the substances, as their element composition is quite similar, and they differ but slightly in the content of acid functional groups.

The processes of soil cultivation do not cause any noticeable changes in optic properties of the humic acid fractions. Probably only quantitative ratio of these fractions is changed.