

УДК 631.417.2

ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

М.В. Зайцева¹, А.Л. Кравченко¹,
Ю.А. Стекольников¹, Г.В. Славинская²

*Кафедра защиты растений и химии, ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина» (1); zaiz.maria@yandex.ru;
кафедра физики и химии, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» (2)*

Ключевые слова и фразы: гумусовые вещества; кислотно-основные свойства гуминовых и фульвокислот.

Аннотация: Проведена идентификация фульвокислот физико-химическими методами. Установлен их элементный состав и вероятная структура. Определено наличие нескольких типов кислотных групп и их количество.

Основными группами гумусовых веществ являются гуминовые кислоты (**ГК**) и фульвокислоты (**ФК**). Из гумусовых кислот наиболее растворимы в воде ФК, что связано с меньшей молекулярной массой как самих ФК, так и их ассоциатов, наличием в их структуре гидроксильных, карбоксильных и фенольных оксигрупп [1, 2]. Изменение в содержании гуминовых кислот по почвенным типам связано с изменением в содержании гумуса, больше всего их находится в черноземах.

Исследовались почвы северо-западной части Липецкой области. Образцы отбирались с пахотных участков водораздельных пространств с глубины 10...20 и 20...40 см.

Для повышения уровня плодородия почв северо-западной части Липецкой области необходим комплекс мероприятий, направленный на повышение его уровня, а ГК и ФК в основном и определяют плодородие почв.

В связи с этим исследовали ГК и ФК чернозема среднесуглинистого. Сведения о количестве и кислотно-основных свойствах ГК позволяют прогнозировать поглотительную способность почв. Получение препаратов ГК проводили согласно существующим методам щелочной обработки почвенных образцов. Экстракция гумматов действием смеси гидроксида и пирофосфата натрия при $\text{pH} \approx 13$ является наиболее эффективной. Образующиеся при щелочной экстракции растворы далее обрабатывали минеральными кислотами, что приводило к осаждению ГК.

Объектом исследования были ГК, выделенные из образца чернозема выщелоченного по стандартной методике [3, 4]. Навеска почвы обрабатывалась 0,1 М раствором пирофосфата натрия в 0,1 М растворе гидроксида натрия в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный экстракт отделялся центрифугированием от твердой фазы, в котором под действием HCl ($\text{pH} 1,5 \dots 2,0$) осаждали ГК. Далее их отделяли от раствора центрифугированием и высушивали на воздухе.

Кислотно-основные свойства ГК, очищенных при помощи электродиализа, определяли потенциометрическим титрованием (начальные и конечные точки титрования ГК по функции Грана, расчет количества кислых функциональных групп по точкам эквивалентности, констант диссоциации функциональных групп ГК по уравнению Гендерсона–Хассельбаха). Препараты ГК (1 мг/мл) получали растворением осадка ГК в 0,02 н. NaOH. Инфракрасные спектры анализировались на спектрофотометре ИКС-29.

Элементный состав чернозема выщелоченного (Данковский район Липецкой области), определенный на анализаторе Hewlett Packard, показал следующее в пересчете на атомные проценты на сухое, беззольное вещество: С (39,7); Н (36,4); S (0,4); N (2,6); О (20,8), а инфракрасные спектры ГК показаны на рис. 1.

Ввиду сложного строения ГК трудно конкретизировать соответствие данной функциональной группы и фрагмента ГК. Однако из литературных данных следует, что определяемые алкалиметрическим титрованием функциональные группы в препаратах ГК являются карбоксильными. Функциональные группы с рК 9,70...9,95, полученные при ацидиметрическом и алкалиметрическом титровании, можно отнести к фенольным гидроксогруппам, в соответствии с [3], а с рК 3,8...7,07 – к карбоксильным группам различной силы (табл. 1).

Выделение ФК из почвы проводили при помощи ионитной очистки от минеральных примесей. Использовали ФК, выделенные ранее из почвы щелочной экстракцией (освобожденные от ГК), с подкислением экстракта до рН ~ 1.

Очистке подвергали небольшие аликвоты раствора – не более 200 мл. Вначале его пропускали через колонку с анионитом, затем – через слой катионита. В результате первого этапа обработки раствор сильно защелачивался (до рН 10...11), после второго – закислолся в результате обменной реакции на катионите: $R - H + NaCl \leftrightarrow R - Na + HCl$. Обе колонки промывали после этого дистиллированной водой для вытеснения из межгранульного пространства рабочего раствора. Катионит затем регенерировали 1 М раствором HCl, анионит – раствором NaOH такой же концентрации. После отмывки от избытка реагентов

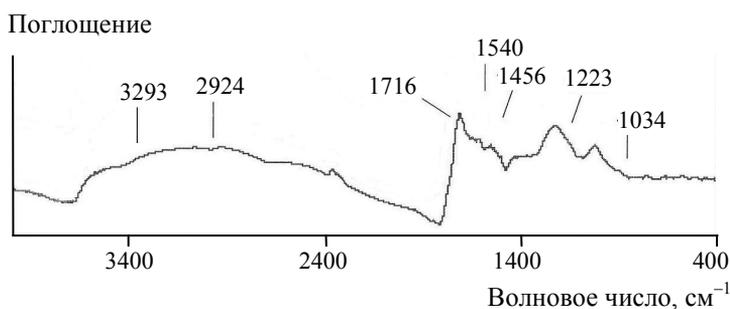


Рис. 1. Инфракрасные спектры гуминовых кислот

Таблица 1

Содержание функциональных групп ГК чернозема и их константы диссоциации, определенные методом титрования

рН	Содержание функциональных групп ГК, моль/100 г	рК
3,5...5,5	298	4,55
5,5...8,5	273	6,70
8,5...11,0	175	9,65

через колонки вначале пропускали промывные воды с низким содержанием ФК, затем – основной фильтрат после первого цикла. Деминерализацию данной аликвоты раствора ФК повторяли до тех пор, пока рН фильтрата после контакта с ионообменниками не изменялся. Для предотвращения потерь ФК растворы пропускали с максимально возможной скоростью (40 м/ч), чтобы сократить время контакта ионитов и ФК.

Контроль полноты деминерализации осуществляли путем постоянного измерения удельного электрического сопротивления ρ . Неоднократные циклы сорбции-десорбции проводили до тех пор, пока величины ρ раствора на входе и выходе из колонки не становились одинаковыми. Это обстоятельство давало нам право считать, что практически все минеральные ионы удалены из раствора.

Вышеописанным способом получен раствор водных ФК с концентрацией около 2 г/дм³. Полученное вещество хранили в течение всего времени исследований в виде раствора, однако, для определения точной концентрации препарата и изучения его химических свойств часть жидкости упаривали под инфракрасной лампой при относительно низкой температуре 35...40 °С, чтобы не разрушить структуру ФК. Выделенные из почвы ФК в твердом виде оказались игольчатыми кристаллами темно-фиолетового цвета со специфическим приятным запахом.

Для идентификации полученного вещества определен его элементный состав, оценена кислотно-основная функция, получены УФ- и ИК-спектры, определена емкость связывания едкого натра, проведено разделение на фракции методом электрофореза.

Фульвокислоты существенно отличаются по своему элементному составу от гуминовых кислот. Они содержат значительно меньше углерода и заметно больше кислорода (табл. 2).

Из сопоставления приведенных данных с литературными следует, что выделенный из почвы препарат ФК имеет элементный состав, близкий к указанному другими исследователями [7–10].

Использовали ускоренный метод определения функциональных групп гуминовых кислот, разработанный Н.М. Кононовой для анализа сухого образца ГК [11]. К навеске вещества приливали раствор NaOH концентрацией 0,1 М для перевода кислоты в гуммат натрия: $\text{H} - \text{Hum} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na} - \text{Hum} + \text{H}_2\text{O}$. Избыток едкого натра нейтрализовали прибавлением BaCl_2 с образованием осадка Ba(OH)_2 . Через сутки раствор фильтровали и в фильтрате определяли щелочность титрованием 0,1 М раствором HCl. Параллельно проводился холостой опыт без навески.

Для определения суммарного количества функциональных групп кислотного характера использовали раствор ФК с концентрацией 2,0 мг/см³. Соотношение объемов раствора ФК, NaOH и BaCl_2 варьировалось. Аликвоты фильтрата для определения щелочности после отделения осадка BaCl_2 составляли в опытах 1–3 соответственно от 5 до 10 мл. В каждом опыте проводили по три

Таблица 2

Элементный состав фульвокислот

№ препарата ФК	C, %	N, %	H, %	O, %
1	48,8	2,4	5,3	43,52
2	47,7	2,1	6,0	43,6
3	45,3	1,9	5,1	47,7
По [5, 6]	45...53	2,3...4,1	5,7...6,9	42...49

определения. Определена емкость фульвокислот по гидроксиду натрия, которая составила $(7,43 \pm 0,4)$ мг-экв/г, что близко к результатам работы [12]. Расчет емкости ФК по кислотным группам проводили по известному уравнению [7, с. 78].

Следует отметить, что по указанной методике в зависимости от условий опыта количество функциональных групп определялось с относительной ошибкой около 10 %. То есть методика, предложенная для анализа ГК, в случае ФК дала результат с большим разбросом данных. Тем не менее, такая точность оказалась вполне достаточной для анализа ФК и выбора концентрации титранта для их последующего потенциометрического титрования.

Известно, что ФК имеют кислотные группы разной силы. При выборе условий титрования исходили из необходимости определения констант ионизации с использованием небольшого количества препарата в связи с трудностями его выделения. Согласно [8], без потери точности определение количества анализируемого вещества может быть уменьшено до концентрации 0,005 М или 0,005 мг-экв/л, что экономит материал.

Для приготовления раствора 0,01 М КОН использовали прокипяченную в течение 30 мин дистиллированную воду, после охлаждения хранящуюся под пробкой с трубкой, заполненной натронной известью для изоляции от атмосферной углекислоты. Гидроксид калия был синтезирован из хлорида натрия следующим образом.

Полученный из фиксана 0,1 М раствор хлорида калия пропустили через заранее подготовленный анионит АВ-17-8 в гидроксильной ионной форме. Все операции по его регенерации и отмывке осуществляли горячим раствором щелочи и горячей дистиллированной водой. В результате реакции обмена $R - OH + KCl \leftrightarrow R - Cl + KOH$ был получен гидроксид калия, в растворе которого отсутствовали карбонат и гидрокарбонат калия, мешающие потенциометрическому определению функциональных групп. После разведения в 10 раз раствор титранта с концентрацией 0,01 М использовали в работе.

Измерения проводили с помощью стандартного потенциометра рН-340. В качестве измерительного применяли стеклянный электрод ЭСЛ-41Г-04, а электродом сравнения служил проточный хлорсеребряный электрод. Для защиты реакционной ячейки с титруемой пробой, термокомпенсатором и электродами от CO_2 атмосферного воздуха через раствор постоянно продували очищенный поглотителями аргон.

Для электродов сначала осуществляли пробное титрование вещества с известной константой ионизации – уксусной кислоты ($pK_a = 4,74$).

Найденная нами величина pK_a равна $4,74 \pm 0,03$. Такая точность определения константы ионизации считается удовлетворительной [8].

Согласно литературным данным [9], молекулы ФК содержат определенное количество карбоксильных групп. То обстоятельство, что при концентрации ФК всего $2,0 \text{ г/дм}^3$ рН раствора равен 2,8, дало нам основание предположить, что эти группы достаточно ионизированы. Были определены величины константы ионизации наиболее ионизированных кислотных групп прямым титрованием одной навески ФК.

Вид кривых потенциометрического водного титрования ФК показан на рис. 2, а.

Значения pK_a рассчитаны по уравнению Гендерсона–Гассельбаха [9]:

$$pK_a = pH + n \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (1)$$

где параметр n связан с электростатическим взаимодействием функциональных групп; α – степень нейтрализации вещества, равная V/V_0 ; V – объем титранта

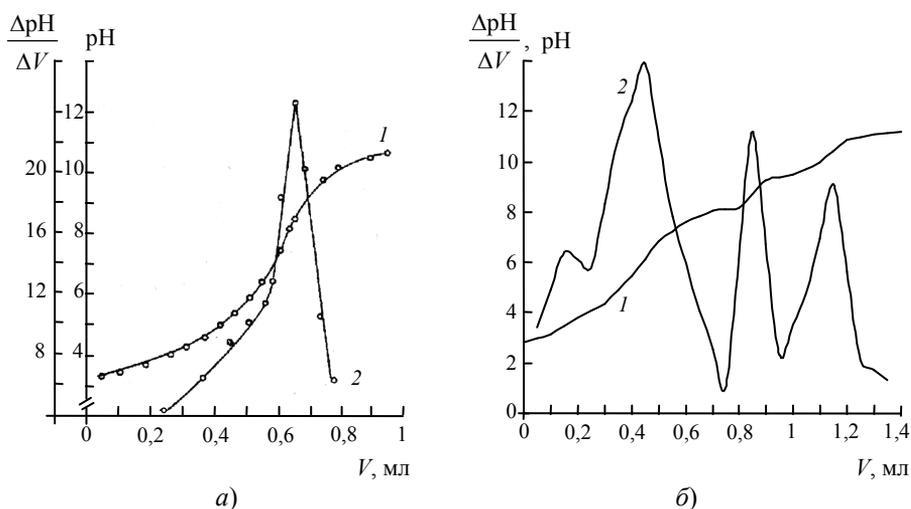


Рис. 2. Интегральные (1) и дифференциальные (2) кривые потенциометрического титрования раствора фульвокислот методами одной навески (а) и ряда навесок (б)

при данном значении рН; V_0 – его объем, затраченный на полную нейтрализацию навески. В трех параллельных опытах получены весьма близкие значения величин – рК_а и емкости E , ммоль/дм³:

рК_а4,45 4,45.....4,35;
 E4,48 4,53.....4,53.

Из сопоставления емкости ФК по гидроксиду натрия и полученных данных следует, что прямым титрованием одной навески ФК определяются не все группы: скорее всего это только наиболее диссоциированные функциональные группы препарата. Ими могут быть карбоксильные группы, входящие в состав аминокислот, образующих периферийные цепочки или связанные с ароматическим кольцом. Интересно, что найденное количество равно примерно половине общего содержания кислотных групп всех типов. В работе [10] приведен обширный перечень результатов анализа почвенных ГК и ФК, проведенного разными авторами в разное время. Оказалось, что найденное нами соотношение сильных и слабых функциональных групп в ФК согласуется с приведенными в [10] данными.

Определение количества типов функциональных групп и констант их ионизации проводилось методом титрования ряда навесок.

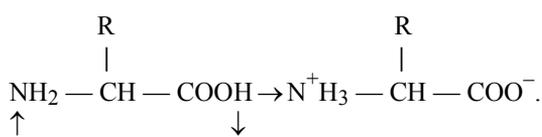
Для этого в сухие колбы объемом 50 мл дозировали по 10 мл раствора, содержащего 2,0 мг/дм³ ФК. В колбы добавляли 0,01 М раствор КОН, увеличивая дозу на 0,1 мл. Затем быстро закрывали колбы пробками. В каждую были вставлены две стеклянные трубки: через одну, опущенную до слоя жидкости, подавали аргон, через другую (короткую) – отводили его в атмосферу. После пятиминутной продувки краны на трубках закрывали. Изолированные от СО₂ пробы выдерживали в течение недели в термостате при (20 ± 1) °С.

По прошествии указанного времени аликвоты растворов переносили в ячейку для титрования и с целью изоляции от атмосферного воздуха подавали в нее аргон. Перемешивали раствор в ячейке с помощью магнитной мешалки. Результаты измерений рН представлены на рис. 2, б. Из полученных данных следует, что при длительном контакте ФК со щелочью происходит депротонирование трех типов функциональных групп с величинами рК 3,9; 7,6 и 9,5. Расчет показал, что их количество соответственно равно 3,50; 3,58 и 2,42 мг-экв/г, что в сумме составляет 9,50 мг-экв/г ФК [13, 14].

Следует подчеркнуть, что последнее значение pK_a 9,5 не является истинным, так как методом водного титрования можно идентифицировать кислотные группы в многоосновных кислотах только в том случае, если $K_1/K_2 = 10^4$ и $pK < 7$ [12, 13], где K_1 и K_2 – константы диссоциации первой и второй ступеней.

Согласно литературным данным, фульвокислоты представляют собой специфические органические вещества кислотной природы и состоят из конденсированного ароматического ядра и боковых цепей, содержащих фенольные и спиртовые гидроксиды, карбоксильные и метаксильные группы, СН-ароматические, CH_2 -, CH_3 -алифатические, а также свободные радикалы и аминогруппы. Поэтому их относят к типу амфотерных соединений, которые способны давать соли как с кислотами: $Cl^- [N^+H_3 - CH_2 - COOH]$, так и с основаниями: $[H_2N - CH_2 - COO^-]Na^+$.

Кроме того, они могут существовать в виде внутренних солей цвиттерионов, которые рассматриваются как биполярные ионы:



Особенности строения ФК подтверждали изучением ИК-спектров.

На всех спектрах (рис. 3) имеется широкая полоса поглощения $3600 \dots 2600 \text{ см}^{-1}$. Она является результатом наложения полос валентных колебаний групп OH и NH [15]. При снижении pH правая ветвь полосы поглощения претерпевает значительные изменения: становится более пологой, на ней появляются дополнительные полосы поглощения в виде небольших пиков и порогов, причем их тем больше, чем ниже pH раствора перед упариванием. В этой области спектра

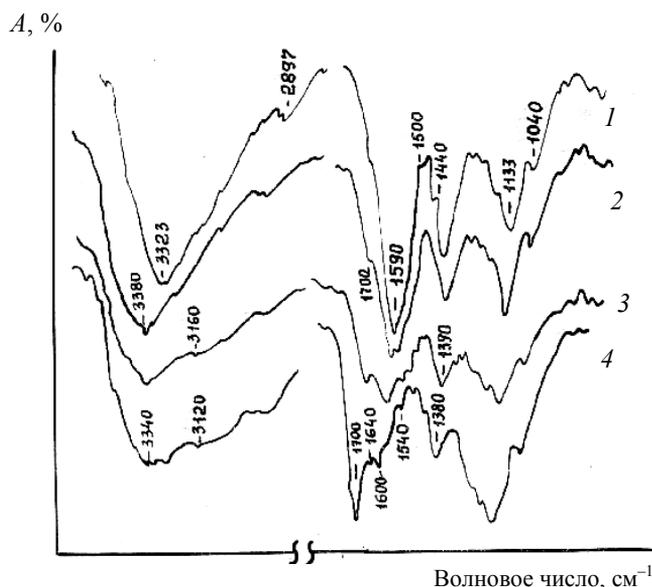


Рис. 3. ИК-спектры поглощения A фульвокислот почв в зависимости от значения pH:
1 – 9,0; 2 – 7,0; 3 – 3,5; 4 – 2,0

полосы при $3160...3050\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания групп NH_3^+ в аминокислотах, а полосы при 1640 и 1540 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ (амид I) и деформационные колебания NH (амид II) соответственно.

Однако в связи с тем, что карбоксильная группа в щелочной среде депротонирована, в спектрах проявляются полосы поглощения валентных асимметричных ν_{as} и симметричных ν колебаний групп $\text{C}-\text{O}$ в COO^- -ионах с четко выраженными максимумами при 1590 и 1400 см^{-1} . В связи с этим амидные полосы имеют вид слабовыраженных плеч на интенсивной полосе при 1590 см^{-1} [16].

Следует отметить, что с понижением pH раствора в спектрах появляется полоса поглощения протонированной карбоксильной группы при 1700 см^{-1} . При значении pH раствора 1,5 она становится самой интенсивной полосой спектра. Одновременно с этим небольшие пороги при 1640 и 1540 см^{-1} преобразуются в четкие пики, так как исчезает полоса при 1590 см^{-1} .

Полоса в области 1400 см^{-1} составная. Она характеризует симметричные валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в COO^- -группе, а также деформационные симметричные колебания CH в метильно-метиленовых группах (1380 см^{-1}). Вид полосы при 1445 см^{-1} и группы полос в области $2960...2850$ не изменяется ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}$ и $\nu\text{ CH}$ в метильно-метиленовых группах).

Следует заметить, что если в сильно щелочной среде максимальна интенсивность поглощения COO^- -групп (1590 см^{-1}), то в слабощелочном растворе интенсивнее полоса 1600 см^{-1} (скелетные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца и деформационные колебания NH при слабой полосе 1580 см^{-1}). При дальнейшем снижении pH интенсивность полосы 1600 см^{-1} снижается, полоса при 1590 см^{-1} исчезает, а та, что расположена в области 1700 см^{-1} , становится самой интенсивной в спектре, что говорит о полной протонизации карбоксильных групп.

Судя по набору полос поглощения, можно предположить наличие в составе ФК группы ароматических кислот (им соответствуют полосы при 1690 , 1604 , 1588 см^{-1}) и фенольных гидроксигрупп (полосы 1500 , 1380 , 1200 см^{-1}).

Заряженные аминокруппы, связанные внутримолекулярными водородными связями, обнаружены по поглощению в области $3350...3150\text{ см}^{-1}$, незаряженные – при 3370 см^{-1} . Наличие одновременного поглощения при 3300 , 3080 , 1630 , 1575 , 1540 см^{-1} свидетельствует о присутствии пептидных связей [17].

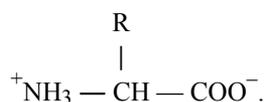
Таким образом, ИК-спектры и их зависимость от pH исходного раствора препарата показали, что основные полосы поглощения фульвокислот обусловлены как карбоксильными группами, так и аминокруппами с разной степенью протонизации. Следовательно, можно предположить, что и в электрическом поле фульвокислот будут вести себя как обычные амфотерные вещества, меняя знак своего заряда в зависимости от pH. Для подтверждения этого положения нами был использован метод электрофореза.

Фульвокислоты разделяли на зоны при разной реакции среды, которую корректировали добавлением раствора соляной кислоты или борно-боратного буфера. Рабочие растворы ФК имели pH 1,2; 3,8 и 8,6. Полученные результаты даны в работе [14].

В сильнокислой среде, когда не только фенольные, но очевидно и карбоксильные группы неионизированы, ФК содержат в форме катиона $\text{HOOC}-\text{R}-\text{NH}_3^+$. Поэтому частицы ФК перемещаются в сторону отрицательно заряженного катода в виде одной зоны. Вторая зона остается на линии старта, что свидетельствует о наличии в составе ФК частиц, не несущих в столь кислой среде заряда. В веществе этой зоны обнаружены эфиры и фенолы. Естественно, что фенольные гидроксилы, относящиеся к слабодиссоциированным функциональным группам, при величине $\text{pH} \sim 1$ остаются неионизированными и не смещаются, как и эфиры, с линии старта.

В щелочной среде карбоксильные группы ионизированы и ФК образуют анионы $^-OOC - R - NH_2$. Эти частицы перемещаются в этом случае к положительно заряженному аноду. Интересно, что при этом образуются две зоны на разном расстоянии от анода. Некоторое количество вещества и в этом варианте остается на линии старта. Пребывание основной части ФК в щелочной среде в виде анионов подтвердили впоследствии ИК-спектры сухого вещества этой зоны. Зону, находящуюся между анодом и линией старта, как оказалось, образуют ароматические кислоты и фенолы. В наиболее подвижной зоне обнаружены алифатические аминокислоты в ионизированном состоянии.

В слабокислой среде при $pH \sim 3,8$ вся доза ФК, нанесенная на бумагу, осталась на месте. Поэтому можно заключить, что это значение pH характеризует изоэлектрическую точку вещества (обозначают как pI). Это то значение pH , при котором ФК в растворе пребывают в виде биполярных ионов – цвиттер-ионов:



В изоэлектрической точке ФК не перемещаются под влиянием электрического поля, как и аминокислоты [18, 19].

Для моделирования строения фульвокислот использованы модели строения ФК Шнитцера [1]. Компьютерное исследование взаимодействий между этими структурами проведено по программе ChemOffice методом молекулярной механики MM2, широко используемым для изучения многоатомных образований [20]. Модель молекулы ФК была построена в соответствии с данными Шнитцера, считая, что ароматический карбоксилированный фрагмент связан с углеводной и белковой цепочками. Модель была дополнена введением в молекулу атомов азота и сложноэфирной связи, что соответствует литературным данным [1]. Учитывая, что ФК содержат атомы углерода преимущественно в высоких степенях окисления, углеводный фрагмент был представлен в виде окисленной сахарной кислоты. Подбором соответствующих аминокислот в белковом фрагменте (глицина и серина) была получена формула ФК с молекулярной массой 700 а.е.м. и количеством групп, приведенных в работе [21]. Формула фульвокислоты показана на рис. 4. Оптимизация такой структуры и ее анализ показали, что максимальная длина молекулы составит 17,6 нм, а ее ширина 9,2 нм.

Для выявления положения функциональных групп различной природы в молекуле ФК были использованы данные потенциометрического титрования (рис. 2, б). Исходя из этих данных, можно считать, что соотношение количеств более сильно диссоциирующих карбоксильных групп к более слабо диссоциирующим и к фенольным гидроксилам составляет: 1,45 : 1,48 : 1, то есть примерно 3 : 3 : 2, что соответствует модели Шнитцера. Следует сказать, что в почвах при pH , близких к нейтральному, ионизированными будут только карбоксильные группы с $pK_a = 3,9$.

Рассмотрим, какие из карбоксильных групп в молекуле ФК (см. рис. 4) в наибольшей мере могут быть диссоциированы. Это, во-первых, две группы, связанные с ароматическими ядрами, имеющие в орто-положении фенольный гидроксил или атом кислорода (фрагмент салициловой кислоты с $pK_a = 2,97$) [21], а также карбоксил в углеводной цепи, входящий во фрагмент, имеющий аналогом молочную кислоту ($pK_a = 3,86$).

Другие карбоксильные группы, связанные с ароматическими ядрами, слабо диссоциированы, так как имеют аналогами вторую и третью ступень диссоциа-

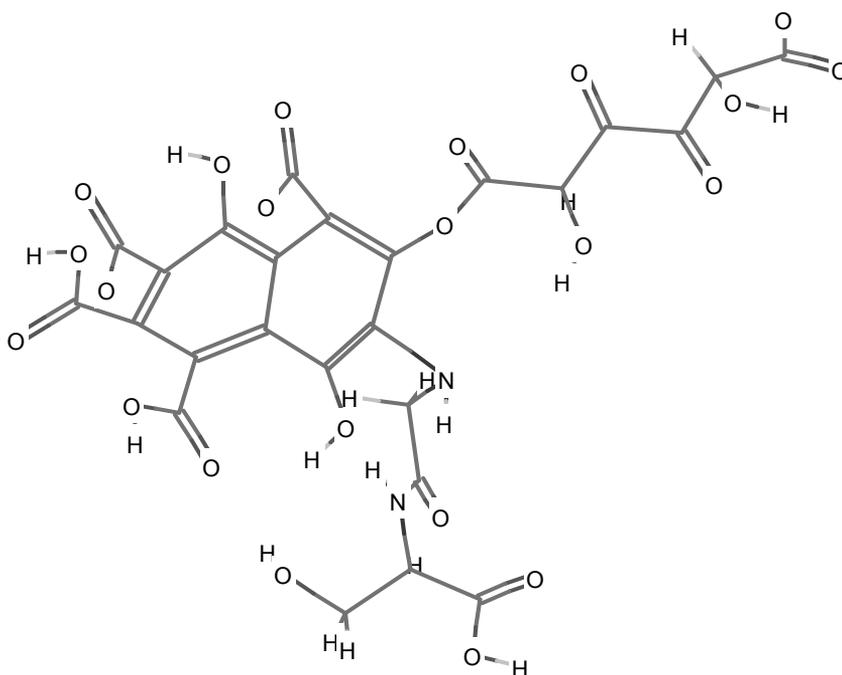


Рис. 4. Формула фульвокислоты

ции в бензолтрикарбонных кислотах. Карбоксильная же группа в белковом фрагменте также слабо диссоциирована ($pK_a = 9,8$ [21]). В соответствии с этими представлениями соответствующие карбоксилы представлены на рис. 4 в виде фиксированных карбоксилат-ионов.

Итак, функциональные группы, входящие в состав гуминовых веществ: карбоксильные, карбонильные, фенольные, гидроксильные, аминные. Наличие карбоксильных, гидроксильных групп, диссоциирующих в водной среде, присутствие нуклеофильных центров обуславливают реакционную способность гумусовых веществ.

Таким образом, установлено, что фульвокислоты присутствуют в растворах в виде катионов, анионов, цвиттер-ионов. Выявлено наличие в составе ФК трех типов протондонорных групп с pK 3,9; 7,6; 9,5 у ГК с pK 4,5; 6,8; 9,7. Изоэлектрическая точка ФК в растворе $pI = 3,8$.

Список литературы

1. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1992. – 400 с.
2. Заварзина, А.Г. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования / А.Г. Заварзина, В.В. Демин // Почвоведение. – 1999. – № 10. – С. 1246–1254.
3. Куричева, И.С. Практикум по почвоведению / И.С. Куричева. – М. : Агропромиздат, 1986. – 336 с.
4. Гребенюк, В.Д. Обессоливание воды ионитами / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо. – М. : Химия, 1980. – 254 с.

5. Рассел, Э. Почвенные условия и рост растений : пер. с англ. / Э. Рассел. – М. : Изд-во иностр. лит., 1955. – 623 с.
6. Laatsch, W. Untersuchungen über die Bildung und Anreicherung von Humusstoffen / W. Laatsch // Berichte über Landtechnik / Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft. – Wolfratshausen, 1948. – №. 7. – S. 17–24.
7. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев : Наукова думка, 1974. – 992 с.
8. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М. ; Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1964. – 179 с.
9. Ионообменные материалы, их синтез и свойства : учеб. пособие / Е.И. Кизанцев [и др.]. – Свердловск : Изд-во УПИ им. С.М. Кирова, 1969. – 150 с.
10. Жоробекова, Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот / Ш.Ж. Жоробекова. – Фрунзе : Илим, 1987. – 194 с.
11. Кононова, М.М. Органическое вещество почвы / М.М. Кононова. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
12. Чикин, Г.А. Асимптотическое уравнение динамики сорбции в режиме параллельного переноса / Г.А. Чикин, В.А. Кузьминых, М.В. Рожкова // Журн. физ. химии. – 1984. – Т. 58, № 1. – С. 1734–1738.
13. Славинская, Г.В. Фульвокислоты природных вод / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 166 с.
14. Славинская, Г.В. Кислотно-основная функция коллоидных фульвокислот природных вод / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев, Н.И. Глянец // Международная конференция по коллоидной химии, 4–8 окт. 1998 г., г. Москва : тез. докл. / Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М., 1998. – С. 194–197.
15. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы органических соединений / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – Л. : Химия, Ленингр. отд., 1991 – 560 с.
16. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
17. Наканиси, Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений : практ. рук. / Н. Наканиси : пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн под ред. А.А. Мальцева. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
18. Мискиджян, С.П. Введение в современную теорию кислот и оснований / С.П. Мискиджян, А.Д. Грановский. – Киев : Вища школа, 1979. – 153 с.
19. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Альянс, 2007. – 447 с.
20. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М. : Мир, 1990. – 381 с.
21. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 334 с.

Soil Humic Substances

M.V. Zaytseva¹, A.L. Kravchenko¹, Yu.A. Stekolnikov¹, G.V. Slavinskaya²

*Department “Plant Protection and Chemistry”, Yelets State University
named after I.A. Bunin (1); zaiz.maria@yandex.ru;*

*Department “Physics and Chemistry”, Voronezh State University
of Architecture and Civil Engineering (2)*

Key words and phrases: acid-base properties of humic and fulvic acids; humic substances.

Abstract: Fulvic acids have been examined by physical and chemical methods. Their elemental composition and probable structure have been established. The presence of several types of acid groups and their number has been identified.

Humusstoffe der Boden

Zusammenfassung: Es ist die Identifizierung der Fulvensäuren durch die physikalisch-chemischen Methoden durchgeführt. Es ist ihre Bestandteile und die wahrscheinliche Struktur festgestellt. Es ist das Vorhandensein der einigen Typen der Säuregruppen und ihre Menge bestimmt.

Substances de humus des sels

Résumé: Est réalisée l'identification des acides fulviques par les méthodes physiques et chimiques. Sont établies leur composition élémentaire et leur structure probable. Est définie la présence de plusieurs types des groupes d'acides et leur quantité.

Авторы: *Зайцева Мария Владимировна* – аспирант кафедры защиты растений и химии; *Кравченко Антонина Леонидовна* – аспирант кафедры защиты растений и химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой защиты растений и химии, ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец; *Славинская Галина Владимировна* – доктор химических наук, профессор кафедры физики и химии, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», г. Воронеж.

Рецензент: *Ступаков Алексей Григорьевич* – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой агрохимии и почвоведения, ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец.
