

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЦЕЛИННЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ РАЗНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ

Обсуждаются характеристики элементного состава гуминовых кислот целинных черноземов ЕТР, Южного Урала, Западной Сибири и Горного Алтая разных условий формирования. Показано, что массовые проценты, долевое содержание отдельных элементов и их соотношение четко отвечают ландшафтным условиям. Материалы могут служить основой для оценки земель сельскохозяйственного использования, выявления специфики антропогенного преобразования, а также диагностики природной среды.

Ключевые слова: элементный состав, гуминовые кислоты, черноземы, европейская территория России, Южный Урал, Западная Сибирь, Горный Алтай, ландшафтные условия

Внимание к элементному составу гуминовых кислот было обращено начиная с классических работ исследователей XIX века [7]. Уже Шпренгель [15] приводил данные о количестве углерода в гуминовой (по Шпренгелю – гумусовой) кислоте. Содержание основных элементов определялось и последующими учеными. Так, Мульдер [14] во всех своих исследованиях привлекал определение элементного состава гумусовых веществ. Он считал, что гумусовые кислоты состоят из углерода, водорода и кислорода, а азот, который всегда обнаруживался в препаратах гумусовых кислот, полученных из торфа и почвы, рассматривался им вначале как примесь, находящаяся главным образом в виде аммиака. Все последующие исследователи гумусовых кислот прежде всего определяли содержание основных элементов в полученных ими массах вещества, которые они относили к гумусовым, таким образом, элементный состав гуминовых (гумусовых) кислот был одним из первых методов, примененных исследователями к их изучению.

В настоящее время также ни одна работа, характеризующая гуминовые (гумусовые) кислоты, не обходится без результатов элементного анализа. И это имеет под собой основание, поскольку элементный состав является одним из главных признаков, по которым идентифицируются эти природные вещества [10]. Кроме того, их состав специфичен по отношению к экологической (биоклиматической) обстановке, в которой они формируются, во всяком случае, уже во второй половине прошлого столетия

было показано, что элементный состав гуминовых кислот изменяется в зональном аспекте [8–10]. Это позволило привлекать данную характеристику гуминовых кислот к рассмотрению географических закономерностей формирования почв. Позднее было показано, что гуминовые кислоты, являясь системой, не только отражают особенности формирующей его среды в своих внутренних состояниях, что сказывается на составе, структуре и свойствах этих кислот, но и сохраняют ряд специфических особенностей (среди которых и элементный состав), адекватных характеристикам формирующей их природной среды, во времени, за счет присущей им как системе способности к саморегуляции и самовосстановлению в процессе функционирования в меняющейся обстановке [2–4].

Этот достаточно устойчивый во времени на типовом и подтиповом уровнях почв признак может изменяться при воздействии каких-либо антропогенных факторов, например, реагировать на ввод целинных земель в сельскохозяйственное производство, отражать изменение увлажнения при орошении и т. д. Но эти изменения кратковременны и временной предел их обнаружения зависит от саморегулирующего потенциала системы гумусовых веществ почв [1]. Кроме того, как правило, изменчивость элементного состава происходит в среднестатистических пределах варьирования показателей на типовом (подтиповом) уровнях. Только катастрофические и/или очень длительные воздействия, превышающие саморегуляторные возможности гуминовых кислот, могут обусло-

вить изменения, выходящие за рамки типовых и подтиповых особенностей этого компонента гумуса.

Поэтому, с одной стороны, элементный состав гуминовых кислот может использоваться при изучении трансформационных процессов, с другой – он является одним из компонентов, формирующих память почв.

Элементный состав гуминовых кислот применяется при решении разных вопросов почвоведения, поскольку гуминовые вещества выполняют в почвах и экосистемах ряд функций, участвующих в разнообразных процессах, обеспечивающих жизнь на Земле: играют большую роль в круговороте органического углерода в природе, принимают участие в биохимических процессах в почве, в создании условий произрастания и питания растений, в регуляции устойчивости экосистем и т. д. Все это обуславливает необходимость наличия как можно большего количества данных, характеризующих элементный состав гуминовых кислот разных условий формирования.

Черноземы, к сожалению, относятся к почвам, испытывающим существенные трансформационные процессы под влиянием антропогенеза. В целинном состоянии их становится все меньше и есть опасность отсутствия эталонов (исходного состояния), используемых при мониторинге поведения почв и гумуса в них в меняющейся естественным и антропогенным путем природной обстановке.

Несмотря на наличие современных приборов и применение вроде бы одних и тех же методик изучения гуминовых кислот, полученные разными авторами материалы часто несопоставимы, что затрудняет формирование баз данных, которые способствовали бы быстрому и эффективному использованию элементного состава гуминовых кислот в решении разнообразных теоретических и прикладных задач не только почвоведения, но и других наук, где эти характеристики требуются. Нами создается такая база данных, основанная на строго стандартизированном методе выделения гуминовых кислот без применения жесткой очистки их от минеральных элементов и их анализа.

В настоящей статье характеристики элементного состава только целинных черноземов, сформированных в условиях лесостепи, умеренно-засушливой и сухой степи, представлены на регио-

нальном уровне. Мы не преследовали цель дать исчерпывающую информацию об элементном составе целинных черноземов всей территории России. Предпринята попытка ввести в научный обиход новые результаты, полученные в строго стандартных условиях выделения и анализа препаратов гуминовых кислот, с целью их использования в качестве основы для изучения почв как на уровне почва–момент, так и на уровне почва–память.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались современные черноземы лесостепной и степной зон локальных территорий разных по природным условиям регионов (ЕТР, Южного Урала, Западной Сибири, Горного Алтая). На территории ЕТР проанализированы гуминовые кислоты черноземов, локализованных в районах Самарской, Воронежской, Ростовской, Саратовской областей, на Южном Урале – в пределах Троицкого и Брединского районов Челябинской области, в Западной Сибири – в разных районах Омской, Новосибирской областей и Алтайского края, в Горном Алтае – в его северо-западном и центральном районах. В настоящей статье рассматриваются данные, характеризующие более 200 препаратов гуминовых кислот, выделенных из черноземов перечисленных регионов. Использовались только целинные варианты черноземов или те, которые находятся в залежи не менее 50 лет.

Изучение элементного состава и соотношение элементов в гуминовых кислотах проводилось с единых методических позиций отбора образцов почв, выделения препаратов гуминовых кислот, аналитических и инструментальных исследований, что имеет большое значение для получения сравнимых материалов и их обобщения.

Отбор образцов почв для выделения гуминовых кислот проводился подробно, послойно, сплошной колонкой каждые 5–10 см или менее с учетом морфологически выделяемых границ горизонтов. Препараты гуминовых кислот выделялись в строго стандартных условиях в ходе анализа состава гумуса по методике В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой в модификации 1968 года [11] из щелочной вытяжки после предварительного декальцирования почв путем осаж-дения (и переосаждения) при рН=2 с использо-

ванием 2n HCl. Широко распространенная в практике изучения гуминовых кислот очистка от зольных элементов 6n HCl или смесью кислот HF+HCl не проводилась, поскольку содержание минеральных компонентов в препаратах обусловлено эколого-генетическими особенностями формирования почв [13]. При решении вопросов экологии гумусо- и почвообразования, влияния на них антропогенных воздействий сведения о количестве и составе минеральных элементов в гуминовых кислотах очень важны, поскольку позволяют выявлять различия в формировании этого компонента гумуса и их трансформации в разных условиях во времени. Кроме того, обработка гуминовых кислот 6n HCl или смесью HF+HCl приводит к существенному изменению их состава и структурных особенностей [12].

Элементный состав гуминовых кислот определялся на автоматических анализаторах Karlo Erbe, Hewlett Packard и EuroVector mod. EA 3000, а также дублировался классическим методом по Дюма–Преглю в аналитической лаборатории НИОХ СО РАН. Статистическая обработка данных проводилась согласно [6].

Для установления соответствия характеристик гуминовых кислот определенным ландшафтными условиям использовалась имеющаяся база данных, включающая основные параметры гуминовых кислот, а также сведения о природной среде: климате, растительности, рельефе, поро-

дах – на мезо- и микроуровнях. Сведения о мезоклимате введены для каждого конкретного разреза. Они вычислены по уравнениям регрессии для связей «высота над уровнем моря – количественные характеристики климата» [5].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 показано среднестатистическое содержание основных элементов в гуминовых кислотах ряда регионов России. Данные представлены в масс. %, что позволит использовать эти материалы как для оценки количества каждого из элементов, их запасов и соотношений, так и для расчетов атомных процентов и соотношений элементов при оценке структурных особенностей гуминовых кислот разных условий формирования. Для решения вопросов, связанных с рассмотрением почвы – момента, важнее иметь материалы о содержании отдельных элементов в гуминовых кислотах в масс. %, поскольку они позволяют оценивать поведение углерода и азота этого компонента гумуса в круговороте веществ и его динамику в меняющейся обстановке, тогда как познание роли гуминовых кислот в решении проблем почва – память наибольшее значение имеют структурные особенности гуминовых кислот и элементный состав их в атомных процентах и соотношениях.

Анализ данных, характеризующих среднестатистическое содержание основных элементов

Таблица 1. Среднестатистическое содержание основных элементов в гуминовых кислотах черноземов (% на сухое беззольное вещество)

Черноземы, условия формирования	n	C	H	N	O
ЕТР					
Чв, лесостепь	9	51,1±3,7	4,7±0,3	3,6±0,8	40,5±4,4
Чо, умеренно-засушливая степь	18	53,8±1,8	3,9±0,3	3,4±0,4	38,9±1,8
Чю, сухая степь	8	55,8±1,1	3,2±0,3	3,3±0,3	37,7±1,0
Южный Урал					
Чв, лесостепь	28	51,1±3,2	4,2±0,3	3,2±0,5	41,6±2,6
Чо, умеренно-засушливая степь	48	52,2±1,7	3,8±0,4	3,3±0,5	40,7±2,0
Чю, сухая степь	6	54,2±0,7	3,3±0,2	3,4±0,2	39,1±0,9
Западная Сибирь					
Чв, лесостепь	27	53,4±2,5	4,6±0,4	3,3±0,9	38,8±3,0
Чо, умеренно-засушливая степь	19	53,4±1,1	3,8±0,2	3,4±0,5	39,3±1,4
Чю, сухая степь	15	53,9±1,2	3,1±0,2	2,8±0,2	40,3±1,5
Горный Алтай					
Чв, лесостепь	16	51,3±1,8	4,4±0,5	3,3±0,9	41,1±1,7
Чо, умеренно-засушливая степь	12	55,9±2,6	4,0±0,4	4,0±0,5	36,1±2,5

в гуминовых кислотах изученных черноземов (табл. 1), показывает, что в пределах каждого из регионов в целом оно изменяется согласно известным закономерностям изменения климата от территорий лесостепных ландшафтов к сухим степям при возрастании суммы активных температур более 10 °С, уменьшении гидротермического коэффициента и среднегодовых осадков.

Содержание углерода в препаратах гуминовых кислот имеет тенденцию к возрастанию от лесостепных к сухостепным почвам (в предлагаемом нами массиве данных только в почвах Западной Сибири не выявлена четкая тенденция для углерода), в этом же направлении сокращается и процент водорода. В целом рассматриваемые гуминовые кислоты черноземов имеют 51–56% углерода, 3,1–4,7% водорода, 2,8–4,0% азота и 36–42% кислорода.

Гуминовые кислоты в своей молекулярной структуре несут информацию о природной среде, в которой они образуются [1, 2, 4]. Это положение хорошо иллюстрируется материалами обобщения данных по составу гуминовых кислот черноземов разных ландшафтных условий формирования (табл. 2). Так, обуглероженность макромолекул гуминовых кислот четко возрастает от лесостепных условий к сухостепным во всех изученных регионах, в то же время в этом же направлении доля водорода в их структуре уменьшается. Доля азота варьирует

незначительно и колеблется в пределах всего массива данных в абсолютном большинстве случаев в рамках 2,1–2,3.

Таким образом, изменение долей элементов в черноземах разных ландшафтных условий формирования вполне закономерны.

Соотношение элементов в гуминовых кислотах также имеет свои среднестатистические величины, которые изменяются со сменой ландшафтных условий их формирования (табл. 3). В то же время в аналогичных биоклиматических зонах они характеризуются близкими средними, которые, например Н:С, в черноземах сухой степи для всех изученных регионов лежат в пределах 0,67–0,73, умеренно-засушливой степи – 0,85–0,87, лесостепи – 0,99–1,10. Среднестатистические величины соотношения кислорода и углерода уменьшаются от лесостепных к сухостепным условиям формирования, хотя для долей кислорода такой четкой тенденции не выявлено (ср. табл. 2 и 3).

Анализ структурных особенностей гуминовых кислот на основе элементного состава в координатах Н:С–О:С показал в большинстве случаев наличие определенных практически неперекрывающихся границ расположения его показателей (рис. 1). Это четко проявилось при анализе почти всех массивов данных, за исключением Южного Урала. Несмотря на имеющиеся исключения, в целом облас-

Таблица 2. Среднестатистическое содержание основных элементов в гуминовых кислотах черноземов (атомные %)

Черноземы, условия формирования	n	С	Н	N	O
ЕТР					
Чв, лесостепь	9	36,5±2,3	40,0±1,9	2,2±0,5	21,8±2,8
Чо, умеренно-засушливая степь	18	40,5±1,9	35,2±2,0	2,2±0,2	21,9±1,1
Чю, сухая степь	8	44,9±2,1	30,0±2,4	2,3±0,2	22,7±0,6
Южный Урал					
Чв, лесостепь	28	37,6±2,6	36,8±2,2	2,1±0,4	23,3±1,5
Чо, умеренно-засушливая степь	48	40,0±1,4	34,4±2,3	2,1±0,3	23,4±1,8
Чю, сухая степь	6	43,0±0,4	31,3±1,1	2,3±0,1	23,4±0,9
Западная Сибирь					
Чв, лесостепь	27	38,2±1,7	38,9±2,0	2,1±0,5	20,8±2,0
Чо, умеренно-засушливая степь	19	40,6±1,0	34,6±1,5	2,2±0,3	22,6±1,2
Чю, сухая степь	15	43,7±0,6	29,9±1,5	1,9±0,1	24,5±1,4
Горный Алтай					
Чв, лесостепь	16	37,6±1,7	37,8±2,5	2,1±0,6	22,6±1,4
Чо, умеренно-засушливая степь	12	41,9±2,1	35,2±2,4	2,6±0,4	20,2±1,6

Таблица 3. Среднестатистические отношения основных элементов в гуминовых кислотах черноземов

Черноземы, условия формирования	n	H:C	O:C	C:N
ЕТР				
Чв, лесостепь	9	1,10±0,09	0,60±0,11	17,41±3,16
Чо, умеренно-засушливая степь	18	0,87±0,09	0,54±0,04	18,57±2,16
Чю, сухая степь	8	0,67±0,08	0,51±0,02	19,65±1,92
Южный Урал				
Чв, лесостепь	28	0,99±0,11	0,62±0,07	18,40±3,30
Чо, умеренно-засушливая степь	48	0,86±0,08	0,59±0,05	19,01±2,88
Чю, сухая степь	6	0,73±0,03	0,54±0,02	18,56±0,62
Западная Сибирь				
Чв, лесостепь	27	1,02±0,08	0,55±0,07	19,21±4,97
Чо, умеренно-засушливая степь	19	0,85±0,05	0,56±0,03	18,86±3,40
Чю, сухая степь	15	0,68±0,04	0,56±0,04	22,65±1,49
Горный Алтай				
Чв, лесостепь	16	1,01±0,11	0,60±0,04	19,71±7,19
Чо, умеренно-засушливая степь	12	0,85±0,09	0,48±0,05	16,64±2,44

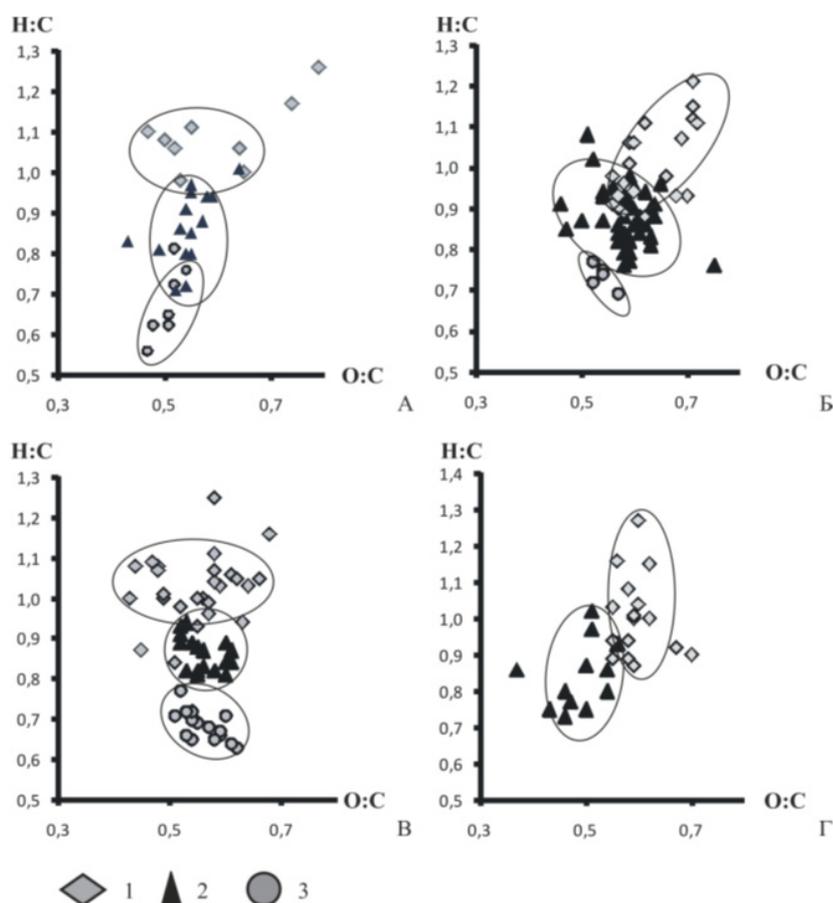


Рисунок 1. Области распределения характеристик соотношения элементного состава гуминовых кислот черноземов разных условий формирования в координатах H:C–O:C. Регионы: А – ЕТР; Б – Южный Урал; В – Западная Сибирь; Г – Горный Алтай. Обозначения: 1 – черноземы лесостепи; 2 – черноземы умеренно-засушливой степи; 3 – черноземы сухой степи

ти распределения показателей индивидуальности (рис. 1).

Большая совместимость отметок соотношения элементов в гуминовых кислотах черноземов лесостепи и степи на изученной территории Южного Урала возможно обуславливается тем, что большинство гуминовых кислот лесостепных условий формирования выделялось из почв самых южных районов этой зоны. Поскольку исследования в этом направлении продолжаются и банк данных интенсивно пополняется, представляется, что этот факт в ближайшем будущем будет обоснован.

Заключение

Анализ статистически значимого массива данных, отражающих количественные закономерности содержания и соотношения основных элементов в гуминовых кислотах це-

линных черноземов ряда регионов, показал четкую их зависимость и индивидуальные поля распределения показателей от условий их формирования. Проанализированный массив представляет собой данные изучения гуминовых кислот, к которым не применялись жесткие методы очистки.

Практически исчезающий тип почв должен, пока это не поздно, быть всесторонне изучен, и массивы данных должны составить особый фонд науки, поскольку познание закономерностей поведения таких почв в меняющейся обстановке естественным (под влиянием смены климата) и антропогенным (под влиянием как воздействий глобального, так и регионального масштабов) путями обеспечит более достоверные прогнозы и разработку сценариев возможного состояния золотого фонда почв России в ближайшем и отдаленном будущем.

14.09.2012

Исследования, касающиеся объектов Южного Урала, выполнены в Уральском федеральном университете и поддержаны грантом Правительства РФ, договор № 11.G34.31.0064

Список литературы:

1. Дергачева, М.И. Возможность использования гуминовых кислот для реконструкции естественных и агроландшафтов прошлого // Проблемы древнего земледелия и эволюции почв в лесных и степных ландшафтах Европы: Труды Межд. конф. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. – С. 6–13.
2. Дергачева, М.И. Гумусовая память почв // Память почв: почва как память биосферно-геосферно-антропогенных взаимодействий / Отв. ред. В.О. Таргульян, С.В. Горячкин. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – С. 530–560.
3. Дергачева, М.И. Гумусовые вещества как источник информации о природной среде формирования // Известия аграрной науки. – 2011. – V. 9, №2. – Р. 57–61.
4. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешикова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Очур К.О., Ондар Е.Э. Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // Сибирский экологический журнал. – 2012. – №5. – С. 643–647.
5. Дергачева М.И., Рябова Н.Н. Коррелятивные связи состава гумуса и климатических показателей в условиях горных территорий юга Сибири // Вестник Томского государственного университета. – 2005. – №15. – С. 68–71.
6. Дмитриев, Е.А. Математические методы в почвоведении. – М.: МГУ, 1971– 231 с.
7. История учения о перегное. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 413 с.
8. Кононова, М.М. Органическое вещество почв. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 313 с.
9. Кононова, М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 390 с.
10. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: МГУ, 1974. – 330 с.
11. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // Почвоведение. – 1968. – №11. – С. 104–117.
12. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Дергачева М.И., Шакиров М.М. Анализ изменений состава и структуры гуминовых кислот почв при кислотном и щелочном гидролизе // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №11. – С. 1957–1962.
13. Dergacheva, M.I. Humic acids of soils of different age and genesis // 10th International Meeting of the International Humic Substances Society. – Toulouse (France), 2000. – P. 267–270.
14. Mulder G.J. (1839, 1940, 1944; Цит. по [7])
15. Sprengel C. (1826, 1837; Цит. по [7])

Сведения об авторах

Дергачева Мария Ивановна, главный научный сотрудник лаборатории биогеоценологии Института почвоведения и агрохимии СО РАН, доктор биологических наук, профессор 630099, г. Новосибирск, ул. Советская, 18, тел. (383) 2225415, e-mail: mid555@yandex.com

Некрасова Ольга Анатольевна, доцент кафедры экологии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидат биологических наук, доцент 620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51, тел. (343) 2617495, e-mail: o_nekr@mail.ru

Васильева Дарья Игоревна, доцент кафедры землеустройства и кадастров Самарского государственного экономического университета, кандидат биологических наук, доцент 443090, г. Самара, ул. Советской Армии, 141, e-mail: vasilievadi@mail.ru

Фадеева Валентина Павловна, заведующий лабораторией микроанализа Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, доктор химических наук, старший научный сотрудник 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, (383) 3309856, e-mail: fadeeva@nioh.nsc.ru

UDC 631.417.2**Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Vasilieva D.I., Fadeeva V.P.****HUMIC ACID ELEMENTAL COMPOSITION OF DIFFERENT FORMATION CONDITION VIRGIN CHERNOZEMS**

Humic acid element structure characteristics of virgin chernozems of different regions (ETR, Southern Ural, Western Siberia and Mountain Altai) and different formation conditions are discussed. It is shown that the mass percentages, share of individual element content and their relationship clearly responsible landscape conditions. Materials can serve as a basis for assessing agricultural land and use for revealing of anthropogenic transformation specificity and diagnostic environment as well.

Key words: elemental composition, humic acids, chernozems, European territory of Russia, Southern Ural, Western Siberia and Mountain Altai, different landscapes

Bibliography

1. Dergacheva, M.I. The possibility of using humic acids for reconstruction of natural and agricultural landscapes of the Past // Problems of ancient Agriculture and soil evolution in Europe forest and steppe landscapes: Proceedings of the Int. Conf. – Belgorod: Univ of BSU, 2006. – P. 6–13 [in Russian].
2. Dergacheva, M.I. Humus Memory of soils // Memory of Soils: Soil as a Memory of Biospheric – Geospheric – Anthropospheric Interactions. – Moscow, 2008. – P. 530–560 [in Russian].
3. Dergacheva, M.I. Humus substances as a source of information about the environment // Annals of Agrarian science. – 2011. – V. 9, №2. – P. 57–61.
4. Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Okoneshnikova M.V., Vasileva D.I., Gavrilov D.A., Ochur K.O., Ondar E. Ratio of elements in humic acids as a source of information on environmental formation of soils // Contemporary Problems of Ecology. – 2012. – №5. – P. 643–647.
5. Dergacheva M.I., Ryabova N.N.. Correlation links of humus composition and climatic parameters in mountainous areas of southern Siberia // Bulletin of the Tomsk State University. – 2005. – №15. – P. 68–71.
6. Dmitriev, E.A. Mathematical methods in soil science. – Moscow: Moscow State University, 1971. – 231 p.
7. History of humus study. – Leningrad: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1940. – 413 p.
8. Kononova, M.M. Organic Matter of Soils. – Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1963. – 313 p. [in Russian].
9. Kononova, M.M. The problem of soil humus and modern tasks of its study. – Moscow: USSR Academy of Sciences, 1951. – 390 p. [in Russian].
10. Orlov, D.S. Humic acids of soils. – Moscow: Moscow State University, 1974. – 330 p.
11. Ponomareva V.V., Plotnikova T.A. Chernozem Fractionation: The Method and Results // Pochvovedenie. – 1968. – №11. – P. 104–117 [in Russian].
12. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Dergacheva M.I., Shakirov M.M. Analysis of humic acids from various soils using acid hydrolysis // Rus. J. Of Applied Chemistry. – 2008. – V. 81, №11. – P. 1957–1962.
13. Dergacheva, M.I. Humic acids of soils of different age and genesis // 10th International Meeting of the International Humic Substances Society. – Toulouse (France), 2000. – P. 267–270.
14. Mulder G.J. (1839, 1940, 1944; Cit. on [7])
15. Sprengel C. (1826, 1837 Cit. on [7])