

УДК 631.417.2:543.42:[631.82+631.862]

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
И ФУЛЬВОКИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЫ
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ПРИ ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ**

Е. С. БРОДСКИЙ, Л. К. ШЕВЦОВА, И. М. ЛУКАШЕНКО,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, С. И. РЯБЧЕНКО

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Состав и структура гумусовых веществ, содержащихся в почве, в значительной степени определяют почвенное плодородие и возможность его воспроизводства в условиях интенсивного земледелия. При внесении в почву органических и минеральных удобрений состав и структура гумусовых веществ меняются. Знание направленности этих изменений имеет большое значение для рационального применения удобрений. Анализ структуры гумусовых веществ представляет собой сложную задачу. Одним из наиболее эффективных методов исследования структуры подобных объектов является пиролитическая масс-спектрометрия, в которой сочетается термическое разложение высокомолекулярных веществ на более простые фрагменты с масс-спектрометрической идентификацией продуктов деструкции [5]. Указанный метод, успешно используемый для характеристики отдельных гумусовых веществ [4, 6—8], почв с разным типом гумуса [9, 10], гумифицированных остатков [11] и других, позволяет оценить различия в их структуре на основании кривых выделения тех или иных продуктов деструкции и данных о составе последних. Этот метод использовался нами для определения структуры гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из пахотного слоя выщелоченного чернозема длительного опыта (51 севооборот) Мироновского НИИ озимой пшеницы: образец 1 — контрольный, образец 2 — с внесением максимальной дозы навоза (870 т/га), образец 3 — с внесением максимальной дозы минеральных удобрений (N — 4677 кг/га, P₂O₅ — 4379, K₂O — 4927 кг/га). Была выделена подвижная часть гумусовых кислот 0,1 н. NaOH без декальцирования, вытяжки очищали от илестых частиц на проточной ультрацентрифуге, осаждали концентрированной H₂SO₄ при pH 1 для выделения ГК и ФК и подвергали электродиализу.

Исследование проводили на установке, включавшей пиролизер из нержавеющей стали, присоединенный через вакуумный вентиль к ионному источнику масс-спектрометра MX 1303 [5]. После вакуумирования образца температура увеличивалась от комнатной до 800° со скоростью 20° в 1 мин, масс-спектры летучих продуктов деструкции регистрировались в диапазоне 15—250 ат. ед. массы через каждые 2 мин, энергия ионизирующих электронов равна 50 эВ, температура ионного источника 250°.

Измеряли интенсивности пиков полученных масс-спектров и выпи-

сывали их в специальные таблицы гомологических рядов ионов [5]. Анализ масс-спектров продуктов деструкции проводили по характеристическим группам ионов в гомологических рядах [1], соответствующих молекулярным и осколочным ионам определенных классов соединений, а также по характеру изменения интенсивностей пиков в зависимости от температуры [3]. Основную трудность при анализе масс-спектров продуктов деструкции таких сложных объектов, как ГК и ФК, представляют взаимные наложения масс-спектров разных компонентов. Для учета этих наложений использовали результаты корреляционного анализа зависимости интенсивностей пиков ионов от температуры.

Термограммы полного ионного тока (ПИТ), характеризующие суммарное выделение летучих продуктов пиролиза, показывают наличие трех температурных областей, в которых происходят основные процессы деструкции ГК и ФК: до 200°, от 250 до 600° и выше 600° (рис. 1). Начальная область соответствует разложению наиболее слабосвязанных структурных групп. На кривых ГК-1 и ГК-2 имеется четкий максимум в области низких температур пиролиза (80—90°), на кривой ГК-3 такой максимум отсутствует. Во второй температурной области, на которую, по-видимому, приходятся основные процессы деструкции ГК и ФК и в которой выделяется большая часть продуктов деструкции, характер кривых более сложный. В этой области наблюдается ряд максимумов, температурное положение их на всех трех кривых для ГК одинаковое, но сами максимумы различаются по величине. Максимум в области 210° на кривой ГК-1 наибольший, ГК-3 — значительно меньше, а в случае ГК-2 он представляет собой лишь небольшое плечо. Величина максимума в области 270° примерно одинакова для всех ГК, но для ГК-2 и ГК-3 он выражен в виде плеча на более интенсивном пике с максимумом в области 330°. Последний сливается с другим пиком, имеющим максимум в области 360—370°, который наиболее сильно выражен для ГК-3. На спаде этих больших пиков находится максимум в области 450°. При более высоких температурах пиролиза интенсивность выделения летучих продуктов заметно снижается. Здесь происходят деструкция наиболее прочно связанных структурных групп и разрушение вторичных структур.

На термограммах ПИТ для ФК в начальном интервале температур пиролиза пики сравнительно небольшие, но в основной области разложения имеется большой пик с максимумом при температуре 220—250°. Пик в этой области на кривой ФК-1 значительно больше, чем на кривых двух других ФК, в области более высоких температур пиролиза, напротив, кривая ФК-1 располагается ниже. Интенсивность выделения летучих продуктов пиролиза в рассматриваемой области относительно высокая, что свидетельствует, по-видимому, о большой роли вторичных процессов структурирования при деструкции ФК.

Для характеристики термического поведения разных ГК и ФК, отражающего различия в их структуре, можно использовать данные об относительной интенсивности процессов выделения ле-

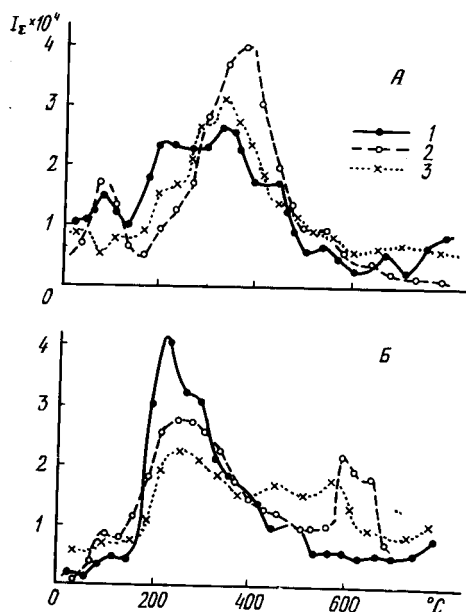


Рис. 1. Термограммы полного ионного тока ГК (А) и ФК (Б).

1 — контроль; 2 — навоз; 3 — минеральные удобрения

Выделение летучих продуктов деструкции ГК и ФК
(относительные интенсивности)

Этап пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3	ФК-1	ФК-2	ФК-3
Сумма летучих продуктов деструкции						
1	0,195	0,151	0,128	0,051	0,097	0,110
2	0,702	0,802	0,769	0,812	0,703	0,638
3	0,104	0,048	0,103	0,138	0,201	0,252
H ₂ O						
1	0,29	0,19	0,25	0,15	0,25	—
2	0,63	0,58	0,59	0,83	0,71	—
3	0,07	0,23	0,16	0,02	0,04	—
Сумма (по отношению к интегральному ПИТ)	0,045	0,027	0,120	0,081	0,130	—
CO ₂						
1	0,08	0,09	0,05	0,05	0,05	0,04
2	0,54	0,66	0,64	0,88	0,82	0,83
3	0,38	0,25	0,30	0,07	0,13	0,13
Сумма	0,015	0,028	0,050	0,055	0,041	0,037
Фенол						
1	0,15	0,12	0,033	0,09	0,12	0,21
2	0,78	0,83	0,89	0,80	0,63	0,57
3	0,07	0,05	0,08	0,12	0,25	0,22
Сумма	0,003	0,0069	0,003	0,0009	0,0014	0,0017
Белковоподобные вещества						
1	0,20	0,12	0,15	0,08	0,04	0,17
2	0,62	0,75	0,69	0,73	0,69	0,61
3	0,18	0,13	0,16	0,19	0,26	0,22
Сумма	0,009	0,017	0,013	0,0014	0,0031	0,0021

тухих продуктов деструкции на разных этапах пиролиза, оцениваемые по интегральному значению ПИТ (таблица).

Для ГК из удобренных почв характерны несколько меньшая относительная интенсивность выделения летучих продуктов деструкции на 1-м этапе пиролиза и большая на 2-м. ГК-2 свойственна относительно меньшая интенсивность деструкции на 3-м этапе пиролиза. У ФК-2 и ФК-3, выделенных из удобренной почвы, напротив, относительные интенсивности продуктов деструкции на 1-м и 3-м этапах пиролиза больше, а на втором — меньше, чем у ФК-1, выделенных из неудобрявшейся почвы.

Масс-спектры продуктов деструкции имеют сложный характер, что обусловлено наложением масс-спектров большого числа индивидуальных компонентов. На 1-м этапе пиролиза в продуктах деструкции ГК и ФК содержатся ароматические углеводороды (m/z 77, 91), ароматические карбоновые кислоты и их сложные эфиры (m/z 105, 119, 133, 149), алкилнафталины (m/z 141, 155), кроме того, выделяются фенол (m/z 94) и фураны (m/z 67, 68, 81, 82), но отсутствуют замещенные фенолы. Выделяются также большие структурные фрагменты (m/z 168, 189, 190, 217, 231, 193 и др.), точная идентификация которых в данных условиях невозможна. Общий характер масс-спектров типичен для алифатических и алициклических кислородосодержащих соединений.

На 2-м этапе разложения общий вид масс-спектров мало меняется, но возрастает интенсивность пиков, несколько увеличивается вклад пиков ионов, характерных для ароматических структур: бензолов, нафталинов, полициклических ароматических соединений (m/z 153, 154, 165 и др.). Группы ионов, соответствующих фурановым соединениям и фенолам, не выражены достаточно четко в гомологических рядах. Интенсивность выделения фенолов увеличивается при повышении температуры, при этом образуются фенол (m/z 94), его метилзамещенные про-

изводные (m/z 108, 122), а также двухатомные фенолы (m/z 110, 124). Образование фенолов характерно для деструкции части органического вещества почвы [2]. В этой области температур в масс-спектрах можно выделить пики ионов с массами 98, 113, 114, 126, 140, 154, 168, 182, которые, по-видимому, соответствуют разложению полисахаридных структур. Интенсивные пики ионов с четными массами (m/z 26, 40, 54), вероятно, соответствуют нитрилам, образующимся при деструкции аминокислот и пептидов.

На 3-м этапе пиролиза (выше 500°) масс-спектры становятся менее интенсивными, увеличивается интенсивность пиков ионов, соответствующих ароматическим структурам; фенолы в продуктах деструкции практически отсутствуют.

Таким образом, в слабосвязанной части структуры ГК и ФК, деструктирующей при сравнительно низких температурах, содержатся такие же полисахаридные, лигнинные, аминокислотные компоненты, как и в основной части структуры, деструктирующей при более высоких температурах. В основной части структуры данные компоненты сильнее связаны между собой и с металлами, при этом они образуют шитую трехмерную структуру, включающую ароматические и алициклические структурные группы.

По термограммам, характеризующим выделение отдельных продуктов деструкции, можно судить о больших различиях в структуре ГК и ФК, выделенных из почв разных вариантов опытов. Эти различия связаны прежде всего с выделением H_2O и CO_2 , образующихся из гидроксильных и карбоксильных групп (кроме, может быть, начального этапа повышения температуры, когда возможны процессы десорбции).

Следует отметить, что при пиролизе ГК-3 выделяется значительно больше H_2O , чем при пиролизе ГК-1 и ГК-2 (таблица). В случае ГК-2 и ГК-3 в вариантах с удобренными почвами относительная интенсивность выделения H_2O на последнем этапе пиролиза намного больше, чем в случае ГК-1. Для ФК характерно некоторое увеличение относительной интенсивности выделения H_2O на 1-м этапе пиролиза и общего количества H_2O .

Относительная интенсивность выделения CO_2 на 1-м этапе незначительная как для ГК, так и для ФК, причем на всех этапах пиролиза значения этого показателя близки. Лишь для ГК-1 он несколько больше на 3-м этапе и соответственно меньше на 2-м. Для ФК-1 интенсивность выделения CO_2 на 3-м этапе меньше, чем для ФК-2 и ФК-3. Обращает на себя внимание относительно высокая интенсивность выделения CO_2 на 3-м этапе пиролиза ГК. Общее количество выделившегося CO_2 для ГК-2 и особенно для ГК-3 намного выше, чем для ГК-1, а для ФК-1 — выше, чем для ФК-2 и ФК-3.

Таким образом, удобрения существенно влияют на количество и форму связи гидроксильных и карбоксильных групп.

Из термограмм для $\Sigma 68$ (суммарной интенсивности пиков ионов с массами 68, 82, 96) видно, что активное выделение фуранов и фурфурола наблюдается как при высокой, так и при низкой температуре пиролиза. На термограмме для $\Sigma 68$ в случае ГК-1 имеются острый пик в интервале низких температур и широкий пик со сложной структурой в основной области разложения (рис. 2). Характер кривой для ГК-2 такой же, но интенсивность пиков на ней значительно выше, а пик в основной области разложения уже. На кривой для ГК-3 пик при низкой температуре пиролиза практически отсутствует.

На кривых для ФК в области низких температур величина этого пика для ФК-2 и особенно для ФК-3 значительно больше, чем для ФК-1. В основной температурной области разложения пик для ФК-1 по сравнению с ФК-2 и ФК-3 смещен в интервал более низких температур. При температуре выше 500° интенсивность выделения этих продуктов достаточно высокая и прежде всего в случае ФК-3.

На основе масс-термограммы пика иона с молекулярной массой 94 (фенол) можно составить представление о деструкции лигнинных со-

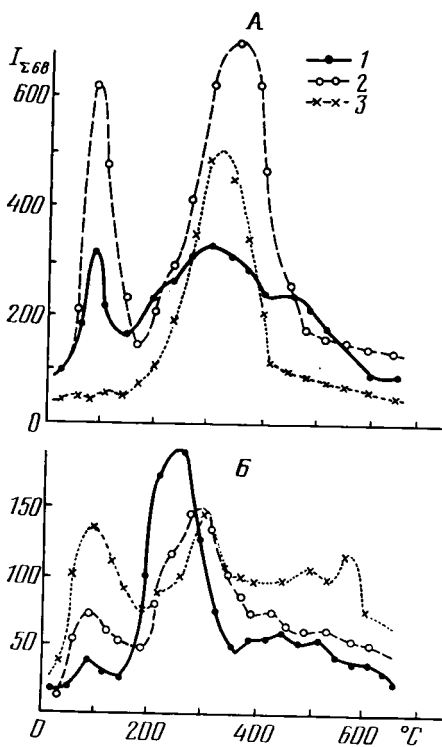


Рис. 2. Термограммы суммарных интенсивностей пиков ионов с молекулярными массами 68, 82 и 96 для ГК и ФК. Обозначения те же, что на рис. 1.

По относительной интенсивности выделения белковоподобных веществ, которые приближенно можно характеризовать пиком иона с массой 30 ($\text{CH}_2 = \text{NH}_2^+$), на разных этапах пиролиза все ГК близки между собой. Что касается ФК, то на первом этапе пиролиза более высокая относительная интенсивность выделения данных продуктов свойственна ФК-3. Суммарная интенсивность образования этих продуктов, оцениваемая по интегральному значению ПИТ, у ГК и ФК, выделенных из удобренных почв, более высокая.

По пику иона с молекулярной массой 15 можно судить о выделении CH_4 , происходящем при сравнительно высоких температурах пиролиза (рис. 4). Для выделенных из удобренных почв ГК-2 и ГК-3 по сравнению с ГК-1 характерны преобладание более высокотемпературных процессов выделения CH_4 , а также увеличение общей интенсивности этих процессов. Для ФК в варианте с удобренными навозом почвами свойственно выделение CH_4 при более низких температурах, причем на кривой появляется дополнительный максимум в области температур, превышающих 500° (для ФК-3 получить эту кривую не удалось).

Таким образом, внесение органических и минеральных удобрений приводит к значительным изменениям структуры ГК и ФК, отражающимся на ходе процессов их термической деструкции. ГК-2, выделенные из почвы, удобрявшейся навозом, отличаются более интенсивными деструкцией полисахаридных, лигниновых, аминокислотных компонентов и отщеплением слабосвязанных алифатических и других структурных групп, при этом выделяется широкая гамма алифатических, алициклических, ароматических соединений и главным образом кислородсодержащих. Процессы дегидратации и декарбоксилирования менее интенсивны, чем в ГК-1, выделенных из почвы контрольного варианта.

ставляющих ГК и ФК. На масс-термограммах для ГК-1 и ГК-2 есть пики во всех трех областях пиролиза (рис. 3). На кривой для ГК-3 пик в начальной области температур пиролиза отсутствует, в основной области имеется широкий пик при той же температуре, что и один из пиков на сложных кривых для ГК-2 и ГК-3. Масс-термограмма для ФК-1 характеризуется наличием относительно небольшого пика в начальном температурном интервале пиролиза и широкого пика сложной формы во 2-м температурном интервале. В области более высоких температур пиролиза интенсивность выделения фенола снижается. Для ФК-2 и ФК-3 величина пика в начальном температурном интервале значительно больше, чем для ФК-1, этот пик смещен в область более низких температур, как и пик во 2-м температурном интервале. В 3-м температурном интервале пики для ФК-2 и ФК-3 отличаются сложной формой, их величина намного больше, чем для ФК-1. Суммарная интенсивность выделения фенола для ГК-2 существенно превышает такую для ГК-1 и ГК-3, а для ФК-3 этот показатель больше, чем для ФК-1 и ФК-2 (таблица).

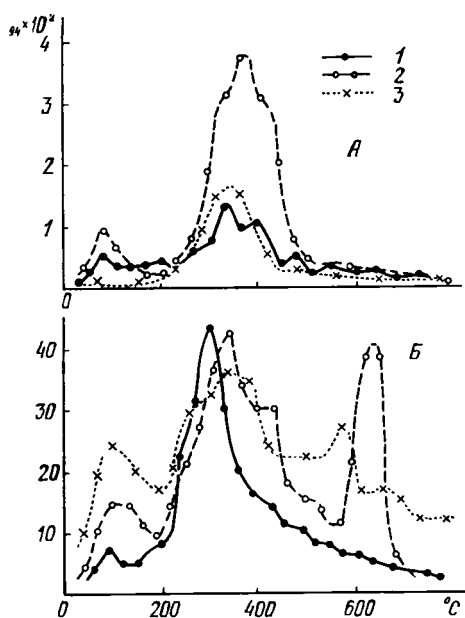


Рис. 3. Термограмма пика иона с молекулярной массой 94 для ГК и ФК. Обозначения те же, что на рис. 1.

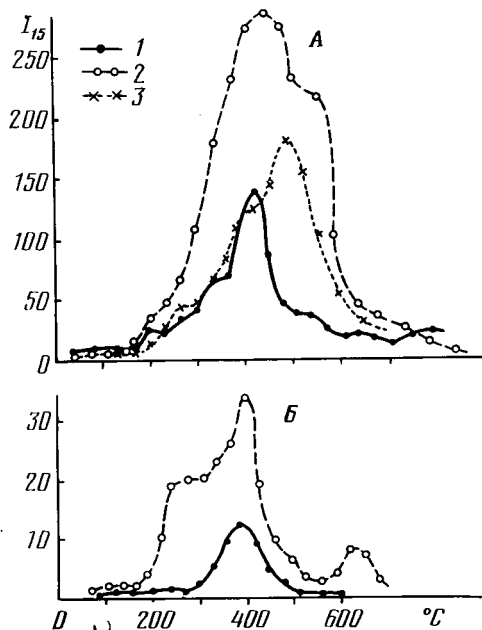


Рис. 4. Термограмма пика иона с молекулярной массой 15 для ГК и ФК. Обозначения те же, что на рис. 1.

В результате внесения минеральных удобрений интенсивность процессов деструкции полисахаридных и белковоподобных компонентов ГК также увеличивается, но процессы деструкции лигнинных компонентов меняются мало. Органические удобрения вызывают как бы «разрыхление» структуры ГК, что обуславливает ее более интенсивное разрушение в начальном и основном температурных интервалах пиролиза и относительно малую интенсивность выделения летучих продуктов деструкции при самых высоких температурах. Минеральные удобрения приводят к более сильному связыванию периферийных компонентов ГК, вследствие чего уменьшается выход продуктов деструкции на первом этапе пиролиза.

В ФК, выделенных из почв, в которые вносили органические и минеральные удобрения, усиливается связь структурных фрагментов, в итоге в основном температурном интервале пиролиза относительный выход продуктов деструкции уменьшается, при более высоких температурах — увеличивается. Относительно слабосвязанная часть структуры ГК и ФК, деструктирующая при сравнительно низких температурах, включает такие же полисахаридные, лигнинные, аминокислотные фрагменты, которые характеризуют и основную часть структуры ГК и ФК, деструктирующую при более высоких температурах. В основной части структуры эти фрагменты сильнее связаны между собой и с металлами, образуя трехмерную структуру, включающую алифатические, ароматические и алициклические структурные группы.

Выводы

1. Для термического разложения ГК и ФК характерны три этапа: 1-й (до 150—200°) — отрыв относительно слабосвязанных структурных фрагментов; 2-й (250—600°) — прохождение основных процессов деструкции; 3-й (выше 600°) — разложение наиболее термостабильных и вторичных структур.

2. Продукты деструкции, образующиеся на начальном этапе и при основных процессах, по составу не различаются, поэтому не обнаружено существенных различий между «периферией» и «ядром». Последние

состоят из одних и тех же структурных фрагментов и отличаются в основном степенью связи между собой.

3. При внесении в почву органических и минеральных удобрений изменяется структура подвижной части ГК и ФК: уменьшается относительное количество свободных и увеличивается количество гидроксильных и карбоксильных групп, участвующих в образовании связей между фрагментами; для гуминовых кислот из почвы, удобрявшейся органическими удобрениями, характерно увеличение относительного содержания в продуктах пиролиза фрагментов полисахаридных, лигнинных и белковоподобных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С. Качественный масс-спектральный анализ типов соединений в нефтяных фракциях и продуктах их переработки. — Нефтехимия, 1977, 27, № 3, с. 473—480. — 2. Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия гуминовых кислот почв. — Сельск. хоз-во за рубежом, 1981, № 5, с. 7—9. — 3. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Лебедевская В. Г. Об идентификации продуктов деструкции ВМС с помощью пиролитической масс-спектрометрии. — ВМС, 1977, 19, № 7, с. 1646. — 4. Бродский Е. С., Никитин Л. Н., Шевцова Л. К., Лукашенко И. М. Исследование почвенных гуминовых кислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. — Докл. ВАСХНИЛ, 1982, № 5, с. 6—8. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. — 6. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Методика анализа фульвокислот методом ПМС. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 201—206. — 7. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Основные направления исследования ГС почв с помощью инструментальных методов. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—197. — 8. Черников В. А., Раскатов В. А., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Выход и состав продуктов деструкции фульвокислот, выделенных из различных подтипов черноземов. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 1, с. 85—93. — 9. Bracewell J. — Geoderma, 1971, 6, p. 163—168. — 10. Bracewell J., Robertson G. J.-J. of Soil Sci., 1973, 24, N 4, p. 421—428. — 11. Bracewell J., Robertson G. J., Williams B. L. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 1, p. 53—62.

Статья поступила 16 июля 1984 г.

SUMMARY

Mobile part of humic and fulvo-acids extracted from unfertilized chernozem (a control variant) and from the one fertilized with mineral and organic fertilizers has been studied by method of pyrolytic mass-spectrometry. Fertilization has been shown to result in considerable changes in the structure of these acids, which affects the processes of thermal destruction of their components.