

УДК 631.417.2+547.757

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Г. Г. ГУТИЕВ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, В. П. ФРОЛОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Ранее нами были разработаны основные принципы анализа масс-термограмм [3] и предложена методика определения качественного структурно-группового состава продуктов пиролиза гумусовых кислот [4, 5]. Полученные данные использовались для установления корреляций между термограммами и генетическими характеристиками почв.

Цель настоящей работы — установить с помощью масс-термограмм корреляцию между составом пиролизатов и строением органического вещества почв.

Органическое вещество почв выделяли и разделяли на фракции методом последовательной экстракции гексаном (фракция I), смесью спирта и бензола — 1 : 1 (фракция II) до «декальцирования» 0,1 н. HCl и диметилформамидом (фракция III), водой (фракция IV), 0,1 н. NaOH (фракция V) после «декальцирования». В описанную ранее методику [1] внесены некоторые изменения: для уменьшения деструктирующего воздействия гуминовые кислоты не осаждали из щелочного экстракта, а сухой препарат получали путем удаления растворителей при температуре 30—40°. Экстракт перед высушиванием подвергали электродиализу до pH 7 для удаления из него NaOH. Кроме этих фракций, исследовали остаток почвы после предельной экстракции 0,1 н. NaOH, условно названный «гумином» (фракция VI).

В качестве объекта исследования использовали образец чернозема типичного (A<sub>1</sub>) из Курского черноземного заповедника, содержание гумуса 8,7 %.

Данные об элементном составе, зольности и выходе полученных фракций приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1  
Некоторые физико-химические характеристики полученных фракций

Фракция	Выход C/Сорг. %	Зольность, %	мас. %			
			C	H	N	O*
I	0,4	—	77,4	10,8	—	11,8
II	1,3	—	71,5	9,5	Сл.	19,0
III	5,4	2,8	49,9	6,7	4,8	38,6
IV	8,5	33,8	44,1	6,3	5,5	44,2
V	30,0	38,0	40,3	5,9	6,0	47,8

\* Определяли по разнице.

Во фракциях III, IV и V определяли состав металлов на атомно-адсорбционном спектрофотометре Перкин-Эльмер-275 (табл. 2).

Выделенные фракции были использованы для получения масс-термограмм на модифицированном отечественном масс-спектрометре МХ-1303. Навеску образца в количестве 0,5 мг помещали в пиролитическую ячейку и нагревали от 40 до 800° со скоростью 15° в 1 мин. Каждые 1,5—2 мин производилась запись масс-спектров продуктов пиролиза в диапазоне массовых чисел 12—350. За один эксперимент получали 25—30 масс-спектров.

Содержание металлов в зольных фракциях органического вещества чернозема типичного (% от содержания золы)

Фракция	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Zn	Co	Ni	Cu	Mn	Cr
III	61,2	27,3	7,8	—	0,4	—	0,8	1,4	—	—	1,0
IV	69,3	17,3	12,7	—	0,1	—	0,1	0,2	0,1	—	0,1
V	78,5	7,7	13,6	—	0,1	—	—	0,1	—	—	—

Исследования показали [4], что термическое поведения гумусовых кислот зависит не только от строения углеродного скелета их структурных единиц, но и в меньшей степени от характера связи между ними. Эти связи осуществляются, вероятно, за счет кислород- и азотсодержащих функциональных групп, иногда за счет одного гетероатома (например, кислорода) и углеводородных цепочек и циклов, замещенных кислород- и азотсодержащими радикалами. Совокупность указанных выше структурных фрагментов может быть отнесена к так называемым лабильным «мостиковым» системам, которые, по нашему мнению, играют весьма важную роль в образовании связей чисто органических фрагментов с металлами хелатов и минералов. Лабильность этих систем в основном определяет трудность расшифровки структуры органического вещества, так как при любых воздействиях на него в процессе выделения прежде всего претерпевают необратимые изменения мостиковые системы. Поэтому в настоящей работе особое внимание было обращено на процессы, связанные с образованием не только продуктов деструкции углеродного скелета, но и продуктов разрушения функциональных групп. Основную информацию о характере и формах связи мостиковых структур в исследуемых составляющих органического вещества можно получить, изучая динамику выделения продуктов пиролиза по масс-термограммам.

Используя предложенные ранее принципы анализа масс-термограмм, мы разработали методику анализа пиролизатов исследуемых образцов, в наибольшей мере отвечающую поставленным задачам. По этой методике продукты пиролиза разделялись на две основные группы,

Т а б л и ц а 3

Массовые числа характеристических ионов

Анализируемые группы	Массовые числа
Алкилбензолы	77, 78, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, 147, 148, 161, 162, 175, 176, 189, 190
Оксибензолы, бензолкарбоновые кислоты, хиноны	94, 108, 110, 121, 122, 124, 125, 126, 76, 90, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 149, 150, 151, 163, 164
Алкилфураны	68, 82, 96
Алкилпирролы	67, 81, 95, 109, 123
Пиридины, аминбензолы	79, 93, 107
Бидвциклические O- и N-содержащие ароматические и гидроароматические соединения	128, 141, 142, 152, 153, 154, 155, 156, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 179, 180, 181, 182, 183, 89, 103, 104, 117, 118, 131, 132, 145, 146, 159, 160, 174, 188
Полициклические O- и N-содержащие ароматические, гидроароматические и нафтенонные соединения	177, 178, 187, 191, 192, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235
Жирные кислоты и их эфиры	73, 74, 87, 88, 101, 102, 115, 116, 129, 130, 143, 144, 157, 158, 171, 172, 185, 186, 199, 200, 213, 214, 227, 228, 241; 242, 255, 256

для удобства условно называемые группами «газообразных» и «жидких+твердых» продуктов пиролиза. Первую группу, в состав которой входят  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и другие, устанавливают по характеристическим аналитическим ионам с массовыми числами 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 44. Эта группа соответствует разрушению функциональных групп радикалов мостиковых систем. В состав второй группы входят как неароматические, так и ароматические структурные фрагменты, образующиеся при деструкции углеродного скелета. Массовые числа характеристических ионов анализируемых групп приведены в табл. 3.

О содержании «газообразных» и «жидких+твердых» продуктов деструкции, а также основных кислородсодержащих газов в пиролизатах исследуемых фракций можно судить по данным табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Состав пиролизатов изученных фракций (отн. %)

Продукт пиролиза	Фракция					
	I	II	III	IV	V	VI
Сумма «газов»	40	36	43	79	68	64
в т. ч.:						
$\text{CO}_2$	22	19	15	30	38	25
$\text{CO}$		2	4	23	19	20
$\text{H}_2\text{O}$	10	9	10	17	9	18
Сумма «жидких+твердых»	60	64	57	21	32	36
в т. ч.:						
ароматические и гидроароматические соединения	7	16	19	8	23	22
неароматические соединения	53	48	38	13	9	14

Первые три фракции (табл. 4) наиболее богаты «жидкими+твердыми» продуктами деструкции, образующимися в основном в результате разрушения углеродного скелета. В последних трех фракциях резко возрастает количество суммарных «газообразных» продуктов пиролиза, в том числе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что определяется высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.

Распределение «жидких+твердых» продуктов пиролиза во фракциях имеет сложный характер и позволяет выделить с учетом зольности (табл. 1) две группы фракций. В первую входят беззольные фракции I и II, в которых содержание «жидких+твердых» продуктов значительно превышает 50 %, причем во фракции I их больше, чем во II; во вторую — высокозольные фракции IV—VI, содержащие менее 50 % «жидких+твердых» продуктов. Внутри этой группы количество «жидких+твердых» продуктов увеличивается от фракции IV к фракции VI; фракция III по этому показателю занимает промежуточное положение.

В табл. 5 представлены данные о составе фрагментов всех исследованных фракций. Наблюдается определенная закономерность в распределении как суммарных ароматических, так и отдельных ароматических продуктов пиролиза в составе пиролизатов анализируемых образцов. Содержание ароматических структур (в % к сумме «жидких+твердых» продуктов) во фракции I самое низкое, во фракции V самое высокое. Если количество алкилбензолов в пиролизатах от фракции I к фракции VI увеличивается, то концентрация моноциклических кислородсодержащих компонентов снижается.

Содержание основных структурных фрагментов в пиролизатах исследуемых фракций  
(% к сумме «жидких+твердых» продуктов)

Анализируемая группа	Фракция					
	I	II	III	IV	V	VI
Алкилбензолы	3,7	3,7	4,0	5,1	8,0	11,7
Оксибензолные+бензолкарбоновые кислоты, хиноны	2,4	2,2	2,6	1,6	1,2	0,9
Алкилфураны	1,4	3,0	0,6	0,9	1,5	2,7
Алкилпирролы	—	—	1,4	Сл.	—	—
Пиридины+аминобензолы	—	—	—	0,4	Сл.	—
Бициклические O- и N-содержащие соединения	—	5,5	6,5	2,4	3,0	5,1
Полициклические O- и N-содержащие соединения	—	1,5	4,1	Сл.	1,7	1,5
Жирные кислоты и эфиры	16,7	5,0	3,2	0,9	2,0	1,9

По содержанию в пиролизатах би- и трициклических ароматических кислородсодержащих фрагментов фракции можно разделить на две группы: к первой относятся фракции II и III, причем во фракции III этих компонентов значительно больше; ко второй — IV—VI. Содержание бициклических структур во фракциях второй группы увеличивается, концентрация трициклических соединений наибольшая во фракции V. Концентрация алкилфуранов наиболее высокая в пиролизатах фракций II и VI. Алкилпирролы в заметных количествах присутствуют во фракции III, а алкилпиридины — во фракции V. Таким образом, доля ароматических фрагментов в составе «жидких+твердых» продуктов пиролиза возрастает от фракции I к фракции VI, причем распределение отдельных ароматических компонентов в пиролизатах этих фракций различно.

Полученные данные о составе пиролизатов характеризуют суммарное количество образующихся фрагментов при пиролизе, но не дают полного представления о последовательности разрывов связей в изучаемой системе. Поэтому необходимо располагать данными о динамике выделения основных анализируемых групп.

Анализ кривых полного ионного тока (ПИТ), отражающих суммарный выход всех продуктов пиролиза (рис. 1), позволяет выделить три температурные области пиролиза для всех изученных фракций: 40—200°; 200—500 и 500—800°.

В первой температурной области происходит выделение не только «газообразных», но и «жидких+твердых» продуктов (рис. 1), причем относительное содержание последних особенно значительно для фракций I, III и V. Во фракции I в рассматриваемой области выделяются неароматические соединения, часть из которых идентифицирована по полученным масс-спектрам и представляет собой низкомолекулярные жирные кислоты, их эфиры, а также алканы. Максимум выхода этих продуктов приходится на 125°. Во фракции III (максимум на кривой ПИТ 100°) в данном температурном интервале отмечен выход предельных и непредельных спиртов и альдегидов, а также жирных кислот и их эфиров. Во фракции V в этой области (максимум выделения 110°) в основном присутствуют компоненты, аналогичные компонентам фракции III, но с большей длиной углеводородного радикала. Наличие описанных выше соединений во фракциях III и V можно объяснить деструкцией органического вещества в процессе «декальцирования» и экстрагирования NaOH. В указанном температурном интервале для всех фракций характерно образование CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (рис. 2). Из фрак-

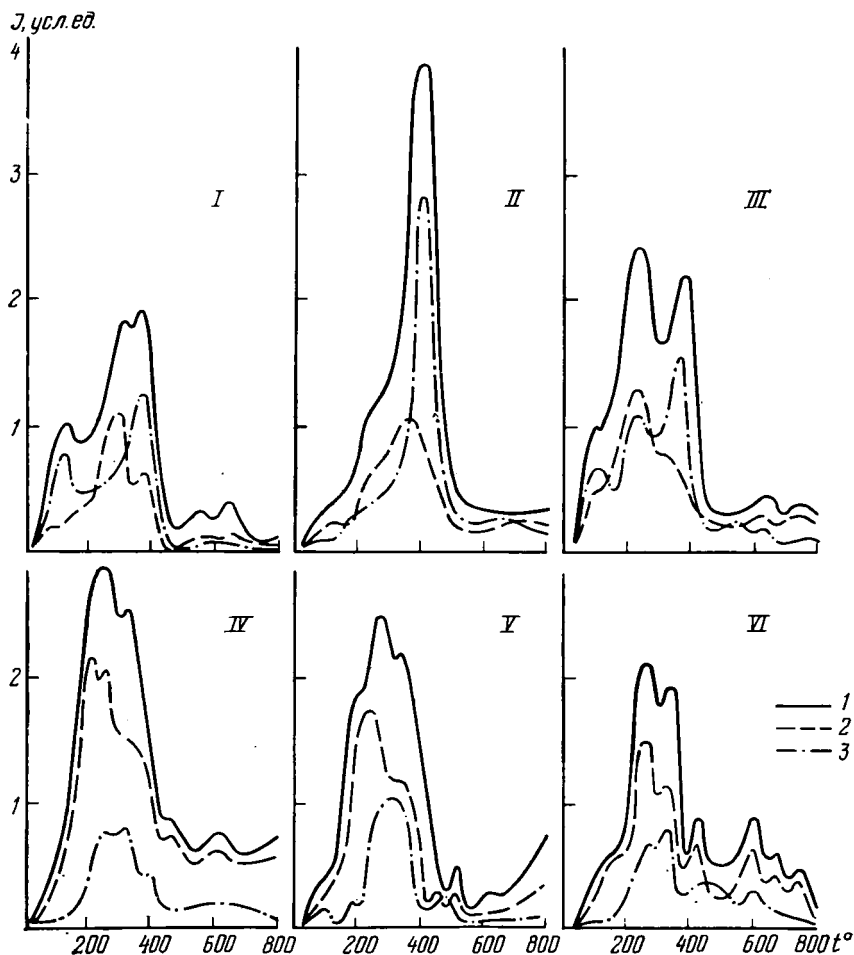


Рис. 1. Динамика выделения суммарных (1), «газообразных» (2) и «жидких+твердых» (3) продуктов при пиролизе фракций органического вещества чернозема типичного.

Номера фракций те же, что в табл. 1.

ции I преимущественно в низкомолекулярной области выделяются  $H_2O$  и в меньшей степени  $CO_2$ , из фракции II — равные количества  $H_2O$  и  $CO_2$ , из фракции III —  $CO_2$  в 2 раза больше, чем  $H_2O$ . Во фракциях IV и V постепенно возрастает выход  $H_2O$  и  $CO_2$ . Для «гумина» отмечаются четкие максимумы выхода  $CO_2$  и  $H_2O$  при  $100^\circ$ , причем  $CO_2$  выделяется несколько больше.

Вторая температурная область отличается наиболее интенсивным выходом продуктов пиролиза и многостадийностью проходящих процессов. Пиролиз всех фракций начинается с интенсивного выделения газов, дальнейшее повышение температуры на  $80-120^\circ$  приводит к активному выделению «жидких+твердых» продуктов деструкции. Если при пиролизе фракции I основная часть газов выделяется в узком интервале температур —  $220-350^\circ$ , то в остальных фракциях их выход проходит в несколько стадий в более широком интервале температур и не имеет четких максимумов (рис. 1). В данном температурном интервале главным образом образуются кислородсодержащие «газообразные» продукты пиролиза —  $CO_2$ ,  $H_2O$  и CO (рис. 2), что свидетельствует о преимущественном разрушении в этой области кислородсодержащих систем.

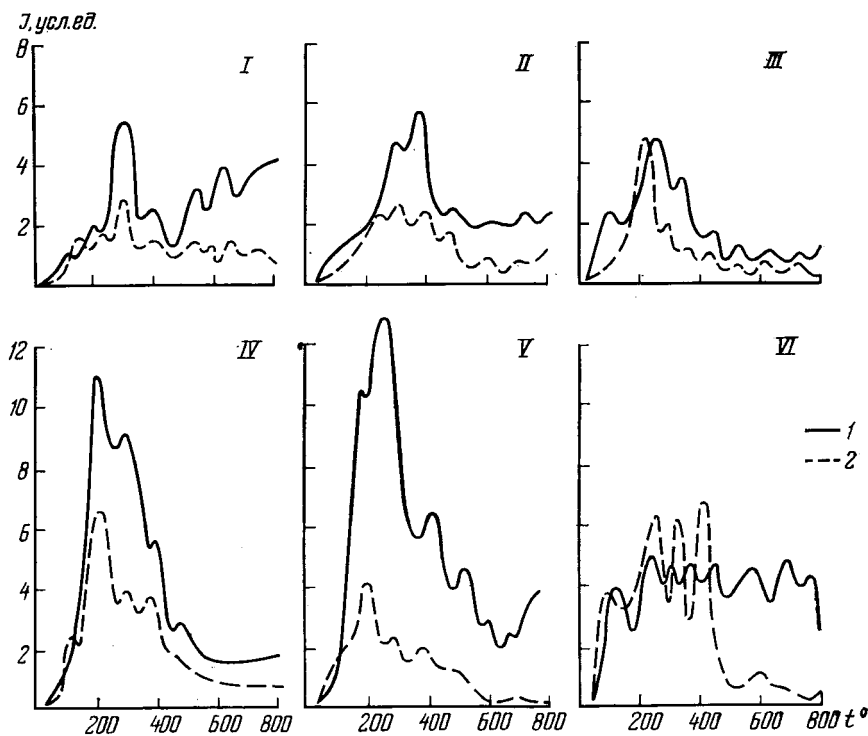


Рис. 2. Динамика выделения  $\text{CO}_2$  (1) и  $\text{H}_2\text{O}$  (2) при пиролизе фракций органического вещества чернозема типичного.  
Номера фракций те же, что в табл. 1.

Основным компонентом фракции I являются эфиры миколовых кислот, представляющих собой высокомолекулярные  $\beta$ -оксикислоты с длинной алифатической цепью в  $\alpha$ -положении [2].

Анализ масс-спектров фракции II, полученных при непосредственном вводе образца в ионный источник масс-спектрометра MX-1330, показал, что в состав этой фракции наряду с жирными кислотами, их эфирами и алканами (более низкомолекулярными, чем во фракции I) входят воски. Поэтому образование кислородных газов при пиролизе фракций I и II связано, по-видимому, с разрушением свободных функциональных групп указанных компонентов. Причем первый пик выделения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при пиролизе составляющих фракции I находится в узком интервале температур с совпадающими максимумами выхода при  $300^\circ$  (рис. 2). Следует также отметить, что количество образующегося  $\text{CO}_2$  в 2 раза больше, чем  $\text{H}_2\text{O}$ .

После прохождения максимума выделения «газов» начинается интенсивное выделение «жидких + твердых» продуктов деструкции (рис. 1). Динамика выделения отдельных групп, входящих в состав «жидких + твердых» продуктов, рассматривалась с учетом изменения интенсивностей соответствующих суммарных аналитических пиков, указанных выше при температуре пиролиза.

Для фракции I максимальная скорость выделения этих продуктов отмечена при  $370^\circ$  (рис. 1). В данном температурном интервале в основном выделяются жирные кислоты и их эфиры, а также альдегиды и кетоны.

Выделение «газов» в указанной температурной области при пиролизе фракции II является более сложным процессом и проходит в более широком интервале температур в несколько стадий (рис. 1).  $\text{H}_2\text{O}$

выделяется в четыре стадии с максимумами при 250, 320, 400 и 480°. Выход  $\text{CO}_2$  характеризуется одним максимумом при 350° и небольшим плато при 300° (рис. 2). Интенсивное выделение «жидких+твердых» продуктов начинается с 320° и достигает максимума при 400°. При температуре 360° с максимальной скоростью выделяются фрагменты, содержащие альдегидные, кетонные и спиртовые функциональные группы. Основная же часть «жидких+твердых» продуктов деструкции, включая ароматические продукты, выделяется при 400° в узком диапазоне температур.

Во фракции III максимум образования «газообразных» продуктов пиролиза сильно смещен в область более низких температур, причем  $\text{H}_2\text{O}$  (200°) выделяется раньше (рис. 2), чем  $\text{CO}_2$  (250°). Каждый из этих продуктов имеет четкий максимум, но заметное выделение этих газов наблюдается до 500°. В данной фракции четко прослеживаются два интенсивных процесса выделения «жидких+твердых» продуктов.

Анализ масс-термограмм первого максимума выделения «жидких+твердых» продуктов при 230° показал, что он вызван интенсивным выделением алкилпирролов, алкилфуранов, а также большого числа низкомолекулярных углеводородных фрагментов предельного и непредельного рядов. Присутствие в этой фракции значительного количества многовалентных металлов Ni, Co, Cr (табл. 2) позволяет предположить, что при 230° начинают разрушаться комплексные соединения, в том числе металлопоририновые ядра.

Во втором пике с максимумом выделения при 370° основную массу «жидких+твердых» продуктов составляют ароматические структуры, включающие алкилбензолы, бензолкарбоновые кислоты и их производные. Полициклические фрагменты выделяются при 440°. Очевидно, выделение указанных выше продуктов связано с деструкцией стабильной части углеродного скелета органического вещества почвы.

Суммарная кривая выхода «газообразных» продуктов фракции IV имеет два слабо выраженных максимума — при 200 и 250°. Ход кривых  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  совпадает — максимум наблюдается при 200°, а затем на кривых наблюдаются два промежуточных пика — при 250 и 320°. Со вторым максимумом совпадает максимум выделения углеродных радикалов со спиртовыми и кетогруппами, вероятно, связанных с деструкцией мостиковых структур. Этот процесс сопровождается выделением низкомолекулярных алканов и алкенов, которые составляют большую часть «жидких+твердых» продуктов в зоне до 330°. Лишь после выхода большей части «газообразных» продуктов начинают выделяться ароматические продукты, представленные в основном алкилбензолами и бициклическими гетеросодержащими соединениями.

Характер процессов, происходящих во фракции V, существенно не отличается от таковых во фракции IV, наблюдается лишь некоторое смещение максимумов выхода некоторых «газообразных» продуктов. Максимум выделения суммарных «газообразных» продуктов приходится на 260°, хотя уже при 200° отмечено интенсивное образование «газов».

Анализ масс-термограмм фракции V показал большое разнообразие состава «жидких+твердых» продуктов и значительный разброс их максимальных выходов в зависимости от температуры. Уже в низкотемпературной зоне наряду с низкомолекулярными алифатическими углеводородами со спиртовыми и альдегидными группами (максимум 210°) выделяются бензолкарбоновые кислоты и пиридины.

Выделение большинства ароматических и алифатических продуктов наблюдается в зоне температур от 300 до 400°. Максимальное количество бензолкарбоновых кислот, оксibenзолов и хинонов выделяется при 300°, би- и полициклических ароматических соединений, высокомолекулярных жирных кислот и их эфиров — при 360°. Таким обра-

зом, фракция V отличается не только качественным разнообразием фрагментов, но и широким диапазоном выхода основных структурных групп, что говорит о сложной пространственной конфигурации ее компонентов и значительном экранировании фрагментов, обуславливающих многостадийность процессов деструкции.

При пиролизе «гумина» «газообразные» и «жидкие+твердые» продукты деструкции выделяются главным образом в средней области температур в несколько стадий.

Интенсивный выход газов начинается с 200°, максимум выделения суммарных газообразных продуктов наблюдается при 230°. На кривой суммарного «газовыделения» при 270° имеется незначительный пик, вызванный выделением H<sub>2</sub>O. Выход CO<sub>2</sub> происходит в четыре стадии с одинаковой интенсивностью, максимумы при 250, 310, 375 и 450°. H<sub>2</sub>O выделяется более интенсивно в три стадии, максимумы несколько сдвинуты: 260, 325 и 415°.

Суммарная кривая выделения «жидких+твердых» продуктов фракции VI имеет плечо при 300°, максимум при 330° и широкий малоинтенсивный пик при 450°. Жирные кислоты выделяются при 260, 330, 450 и 520°, оксибензолы и бензолкарбоновые кислоты — при 330 и 450°, а алкилбензолы, би- и трициклические фрагменты — со сдвигом температуры на 20° при 350 и 480°.

Образующиеся фрагменты удаляются из реакционной зоны преимущественно до 500°. При более высоких температурах реакции синтеза начинают преобладать над реакциями разложения, что подтверждается резким снижением скорости выделения всех продуктов, причем выход «газообразных» продуктов значительно выше, чем «жидких+твердых».

Сильное наложение вторичных процессов, связанных с реакциями конденсации, дегидроциклизации и циклизации, затрудняет использование этой области масс-термограмм для получения сведений о нативной структуре органического вещества.

Сопоставление данных пиролитической масс-спектрометрии с результатами анализа золы позволяет сделать ряд предположений о характере связи между выделенными фракциями и о их роли в построении органического вещества почвы.

Как уже отмечалось, в состав фракции I входят главным образом высокомолекулярные жирные кислоты и их эфиры, алканы и спирты. Для выделения указанных соединений из почвы достаточно гексана — одного из самых неполярных растворителей, что говорит об очень слабой связи компонентов фракции I с остальной частью органического вещества почвы. Эта связь осуществляется, вероятно, в основном за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения.

В составе фракции II, помимо алифатических, присутствуют и ароматические соединения, а число функциональных групп на гомологическую единицу значительно выше, чем во фракции I, что объясняет более сильное взаимодействие данной фракции с другими фрагментами органического вещества. Это взаимодействие осуществляется не только силами ван-дер-ваальса, но и химическими ионными и ковалентными связями. Этиловый спирт, входящий в состав растворителя, вызывает этерификацию карбоксильных групп и дает возможность выделить из почвы ряд слабосвязанных соединений в виде сложных эфиров.

Дальнейшая обработка почвы без предварительного гидролиза даже таким полярным растворителем, как ДМФА, не приводит к сколько-нибудь заметной экстракции, а обработка почвы HCl обуславливает гидролиз кислородных связей в рыхлой части макромолекулы органического вещества. После этого экстракция ДМФА оказывается



весьма эффективной вследствие разрыва водородных связей гидролизованной части органического вещества.

Фракция III характеризуется самым низким содержанием Al — 7,8 % и значительным — микроэлементов: Co — 0,8 %, Ni — 1,4 и Cr — 1,0 %. Содержание Mg во фракции составляет 0,4 %, остальные двухвалентные элементы отсутствуют. Возможно, они удаляются из рыхлой части органического вещества при декальцировании.

Поскольку во фракции III содержатся многовалентные металлы Ni, Co, Cr и пиррольные структуры, можно предположить наличие в ней металлпорфиринов и других комплексных соединений. Анализ масс-спектров показал, что наряду с металлпорфиринами и моно- и полициклическими ароматическими структурами во фракции III присутствуют высокомолекулярные жирные кислоты, алканы и спирты. Низкое содержание золы в этой фракции, вероятно, объясняется незначительным содержанием Al, который так же, как и Fe, играет роль цементующего агента [6]. Определить роль данной фракции в построении органического вещества весьма сложно. Присутствие в ней высокомолекулярных жирных кислот и алканов, установленное по масс-спектрам с использованием прямого ввода, указывает на ее прямую связь с фракциями I и II, а большое количество азотсодержащих фрагментов и ароматических структур — на значительный метаморфизм компонентов. Вероятно, эта фракция занимает более высокую ступень в процессе гумификации, чем первые две, но будучи недостаточно связанной с минеральной частью почвы, она является как бы «прогумусовой» фракцией. Поскольку удаление из почвы фракции III определило возможность экстракции водой следующей фракции, есть основание считать, что она играет роль гидрофобной оболочки органического вещества.

Фракция IV, полученная в результате обработки почвы водой, характеризуется максимальным содержанием «газов» в продуктах пиролиза. В ней отсутствуют длинноцепочечные углеводороды, жирные кислоты их эфиров и т. д. В то же время в составе фракции, по данным масс-термограмм, содержится большое количество ароматических структур, хотя многоядерных структур не обнаружено, а бициклические гетеросодержащие соединения составляют лишь 12,3 % суммарной ароматики. Высокий выход «газообразных» продуктов пиролиза, из которых большая часть приходится на кислородные газы, свидетельствует о сильной замещенности ароматических и алифатических компонентов фракции, а высокая зольность (33,8 %) этой фракции — о значительной роли металлов в образовании мостиковых связей и прежде всего о повышенном количестве фрагментов, связанных с кристаллической решеткой сильнодиспергированных минералов.

Анализ масс-спектрограмм фракции V показал весьма значительное качественное разнообразие компонентов, входящих в ее состав. Заметна доля ароматических структур, однако в продуктах пиролиза этой фракции не обнаружено многоядерных структур. Наряду с ароматическими здесь имеются неароматические соединения. Вследствие сильного гидролитического действия NaOH фракция V характеризуется самым сложным составом фрагментов, образующихся при разрыве большинства внутримолекулярных связей и, в частности, при деструкции основной части мостиковых структур.

Наибольшей стадийностью процессов пиролиза и широким качественным составом «жидких + твердых» продуктов отличается фракция «гумин». Эта многостадийность выхода продуктов пиролиза может быть объяснена двумя причинами: многообразием форм связи и тем, что в данную фракцию в процессе выделения могут попадать как фрагменты фракций, выделенных ранее, так и неразложившиеся или слабо разложившиеся растительные остатки. Интересно отметить, что в «гумине» также не обнаружено многоядерных ароматических структур.

## Заключение

Предложенный метод выделения различных фракций органического вещества из почв в сочетании с новой методикой расшифровки масс-термограмм и анализ зольных элементов позволили получить определенную информацию о строении органического вещества чернозема типичного. На основании результатов анализа полученных фракций можно заключить, что мостиковые структуры, представляющие собой углеводородные (циклические и нециклические) цепочки с функциональными группами, характеризуют большую часть фрагментов, которые слагают органическое вещество почвы. Ароматические и гетероароматические фрагменты, особенно полициклические, встречаются в гораздо меньших количествах, причем полиядерные (более 3 ядер) ароматические структуры во фракциях отсутствуют. Показана важная роль металлов в образовании различных видов связей мостиковых структур с другими фрагментами органического вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гутнев Г. Г. Выделение фракций органического вещества почв различными растворителями. — Докл. ТСХА, 1979, вып. 253, с. 139—142. — 2. Лукашенко И. М., Гутнев Г. Г., Бродский Е. С., Хмельницкий Р. А. Идентификация миколовых кислот в почвенных экстрактах методом масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1979, с. 191—193. — 3. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208. — 4. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—202. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А., Крымский Я. Я., Черников В. А. Исследование водно-ацетоновой фракции фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Почвоведение, 1976, вып. 6, с. 130—135. — 6. Giovannini G., Sequi P. — J. Soil Sci., 1976, vol. 27, N 2, p. 148—153.

*Статья поступила 29 мая 1980 г.*

## SUMMARY

The suggested method of isolating different fractions of organic matter from the soils combined with the new technique of deciphering mass-thermograms and the analysis of ash elements allowed to obtain certain information about the structure of organic matter of typical chernozem. Structures consisting of hydrocarbonic chains with functional groups are typical for most fragments making up organic matter of the soil. Aromatic and heteroaromatic fragments are found in much smaller numbers, there being no polynuclear aromatic structure in the fractions. An important role of metals in forming different connections of bridge structures with other fragments of organic matter is shown.