

Известия ТСХА, выпуск 3, 1983 год

УДК 631.417.2:543.42

## **ВЫХОД И СОСТАВ АРОМАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ФУЛЬВОКИСЛОТ ЧЕРНОЗЕМОВ**

**В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. РАСКАТОВ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ**  
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Исследования структурно-группового состава гумусовых кислот методом пиролизической масс-спектрометрии позволяют выявить не только динамику выделения га-

зообразных и жидких продуктов, ароматических и неароматических компонентов, но и динамику выхода и состав отдельных ароматических соединений [1, 3, 4, 6].

При этом появляется возможность установить структурные особенности более узких блоков органических соединений гумусовых кислот и вплотную подойти к выводу их структурной формулы.

В настоящей работе приведены результаты изучения выхода и состава ароматических соединений собственно фульвокислот южного, южного карбонатного, обыкновенного и выщелоченного черноземов Северного Казахстана. Характеристика исследуемых препаратов дана в работе [8]. Методика расчета масс-спектральных данных изложена в [1—3, 5—7].

**Фураны.** Эти соединения выделяются в несколько стадий (рис. 1). Для пиролизатов фульвокислот южного чернозема характерны две четкие реакции с максимумами при 170 и 260°C, соответствующими главному низкотемпературному максимуму на кривой выделения ароматических продуктов. Небольшие отклонения в температуре от главных максимумов на кривой выделения суммарных и ароматических продуктов пиролиза объясняются возрастанием скорости их выделения при указанных температурах, что приводит к увеличению полного ионного тока.

Пиролизатам фульвокислот южного карбонатного чернозема, если исходить из скорости прохождения реакций, свойственны менее четкие максимумы выделения и малая интенсивность, особенно в высокотемпературной области. На масс-термограмме этих кислот можно отметить три максимума выделения фуранов — при температурах 250, 440 и 540°. Основной максимум соответствует термореакции при 250°; судя по его интенсивности, он входит в состав главного максимума суммарного выделения ароматических продуктов пиролиза. Высокотемпературные максимумы выделения фуранов (440 и 540°) отсутствуют. Возможно, они затушевываются другими продуктами пиролиза или остаются неразрешенными.

Для фульвокислот обыкновенного чернозема характерно увеличение числа термореакций. У этих кислот выделение фуранов начинается со 110° и продолжается до 600°. Реакция в низкотемпературной области проходит с большими скоростью и интенсивностью, чем в остальных областях. Реакция с максимумом выделения при 180° малоинтенсивна. Вторая по интенсивности выделения фуранов — это реакция с максимумом при 260°, которая несколько смещена в низкотемпературную область по отношению к кривой выделения ароматических продуктов пиролиза. С увеличением температуры пиролиза интенсивность реакций уменьшается.

У фульвокислот выщелоченного чернозема выход фуранов происходит в результате одной термореакции с максимумом при 230°, которая продолжается вплоть до 500°.

**Бензолы.** В процессе пиролиза фульвокислот бензолы выделяются во всем температурном интервале (50—600°). У первых трех препаратов они выделяются в несколько стадий. Для фульвокислот чернозема южного основной по интенсивности эффект наблюдается при температуре 290°. Следующий по интенсивности эффект проявляется уже при 480° и продолжается до температуры 580°. У фульвокислот южного

карбонатного чернозема бензолы выделяются в том же температурном интервале с близкими максимумами, но интенсивность проходящих реакций у них выше, чем в случае чернозема южного. Следовательно, в их составе имеются те же термоустойчивые фрагменты, ответственные за выделение бензолов, что и у фульвокислот чернозема южного, но количество таких фрагментов больше.

Пиролизаты фульвокислот чернозема обыкновенного характеризуются четырьмя реакциями выделения бензолов с максимумами при 135, 290, 390 и 450°. Наиболее интенсивна реакция при максимуме 290°, в остальных максимумах она почти одинаковая.

Кривая выделения бензолов фульвокислот выщелоченного подтипа имеет максимум выделения при 230°, растянутый в температурном интервале от 170 до 380°. В составе этих кислот отсутствуют наиболее термоустойчивые фрагменты, ответственные за выделение бензолов.

**Оксибензолы.** Для оксибензолов пиролизатов фульвокислот характерны 1—2 реакции термического выделения в интервале температур 70—500°. Для чернозема обыкновенного эта область температур включает два ясно выраженных эффекта и небольшое плечо, для остальных фульвокислот основной эффект отмечен в области температур 220—300°. Максимум выделения оксибензолов в процессе пиролиза наблюдается со 110° (чернозем обыкновенный) и заканчивается в температурном интервале 250—300° с максимумом при 280° (подтипы южный карбонатный, южный и обыкновенный) и 250° (выщелоченный подтип). Кривая выделения оксибензолов фульвокислот обыкновенного чернозема в области температур 150—200° имеет небольшое плечо с максимумом при 175°, которое затем переходит в ясно выраженный эффект при 280°, для южного чернозема в области температур 350—430° — слабо выраженный эффект, для южного карбонатного чернозема характерна более четкая дифференциация эффекта при 280°. Кривая в последнем случае несколько отличается от остальных более высокой скоростью прохождения реакции и меньшим температурным интервалом.

**Оксикислоты.** У всех пиролизатов фульвокислот выделение оксикислот начинается со 180 и продолжается до 500—550° с основным максимумом при 290°. Пиролизаты фульвокислот южного, южного карбонатного и выщелоченного черноземов имеют лишь один максимум выделения оксикислот, который соответствует основному максимуму на суммарной кривой выделения ароматических продуктов (260 и 290°). Для фульвокислот чернозема обыкновенного отмечено три максимума (290, 415 и 480°). В состав указанных фульвокислот входят более термостабильные фрагменты, ответственные за выделение оксикислот.

**Пиразолы и пирролы.** Особенности выделения этих групп соединений является более четкая дифференциация эффектов как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной областях (рис. 1). У пиролизатов фульвокислот чернозема южного имеется три эффекта в интервале температур 200—600° с максимумами при 250, 450 и 510°. При переходе от первого эф-

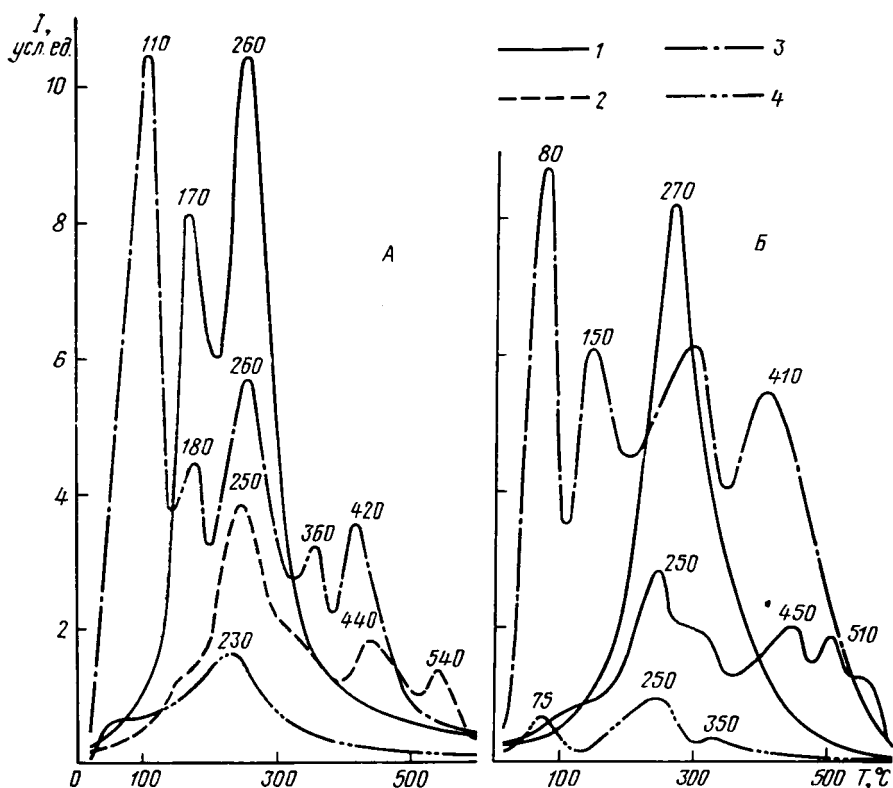


Рис. 1. Динамика выделения фуранов (А), пиразолов и пирролов (Б) при пиролизе фульвокислот черноземов.  
1 — южного; 2 — южного карбонатного; 3 — обыкновенного; 4 — выщелоченного.

фекта ко второму (область 250—350°) на кривой есть небольшое плечо с очень широким шлейфом и максимумом при 300°. Пиролизаты фульвокислот южного карбонатного чернозема характеризуются одним интенсивным эффектом в интервале температур 230—350° с максимумом при 270°. В процессе выделения пиразолов и пирролов фульвокислот обыкновенного чернозема изменяются количество термореакций и их температурный интервал. Кроме того, в отличие от рассмотренных выше кислот основные по интенсивности и скорости прохождения эффекты находятся в низкотемпературной области с максимумами при 80 и 150°. Следовательно, в составе фульвокислот этих почв имеются наименее термоустойчивые фрагменты, ответственные за выделение пиразолов и пирролов. При более высоких температурах пиролиза зафиксировано два высокотемпературных эффекта с максимумами при 300 и 410°. Эти термореакции проходят с меньшей скоростью и более растянуты в температурном интервале, но по интенсивности они превосходят высокотемпературные максимумы остальных кислот.

Эффекты выделения пиразолов и пирролов фульвокислот выщелоченного чернозема малоинтенсивны. Судя по интенсивности отмеченных максимумов (75, 250 и 350°) скорость выделения данных типов соединения небольшая.

Пиридины и аминокбензолы. Эти

соединения характеризуются интенсивными реакциями выделения (рис. 2). Основная область температур их выделения 200—300° с главными максимумами при 220, 250 и 290°.

Пиролизатам фульвокислот чернозема южного свойственны две реакции термического разложения продуктов, ответственных за выделение пиридинов и аминокбензолов, — с основным максимумом при 250° и малоинтенсивным при 400°. Скорость прохождения первой реакции очень высокая, второй — очень низкая.

У фульвокислот южного карбонатного чернозема имеется один наиболее интенсивный эффект с максимумом выделения данных соединений при 250°. Термическая реакция проходит с очень высокой скоростью выделения пиридинов и аминокбензолов.

Для фульвокислот обыкновенного чернозема увеличивается температурный интервал, в котором выделяются пиридины и аминокбензолы (70—600°), и отмечается 5 максимумов выделения — при 100, 140, 220, 290 и 450°, т. е. увеличивается число возможных реакций термического разложения фрагментов, ответственных за выделение указанных соединений. Кроме того, повышается термоустойчивость основных фрагментов макромолекул кислот; температура максимумов сдвигается с 220—250° до 290°. У этих кислот соединения выделяются при более низких температурах (100 и

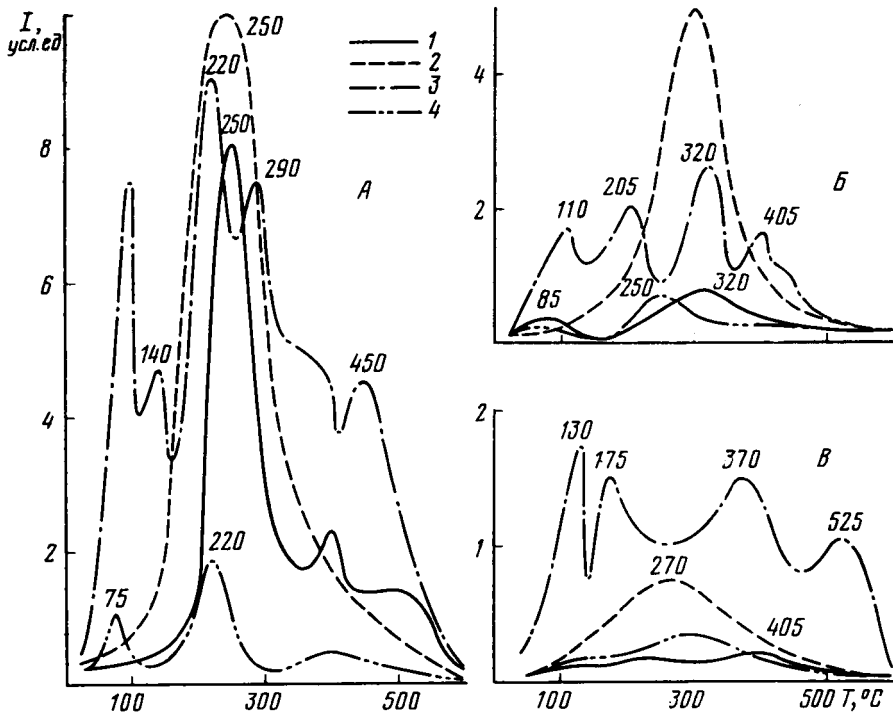


Рис. 2. Динамика выделения пиридинов и аминокислот (А), индолов (Б) и бензолкарбоновых кислот (В) при пиролизе фульвокислот черноземов. Обозначения те же, что на рис. 1.

140°), что значительно отличает их от рассмотренных выше.

При пиролизе фульвокислот выщелоченного подтипа пиридины и аминокислоты выделяются в температурном интервале 50—500°, в пределах которого имеются эффекты с максимумами при 75, 220 и 400°.

Бензолкарбоновые кислоты характеризуются 1—4 реакциями выделения (рис. 2). Для пиролизатов фульвокислот южного чернозема отмечен малозаметный максимум при 400° в интервале температур 320—480°, для фульвокислот южного карбонатного чернозема — один растянутый в температурном интервале максимум при 270°.

У фульвокислот обыкновенного чернозема количество реакций и термоустойчивость фрагментов, ответственных за выделение бензолкарбоновых кислот, увеличиваются. В низкотемпературной области кривой наблюдается два эффекта — при 130 и 175° — с очень четкими и узкими максимумами. Дальнейшее выделение бензолкарбоновых кислот происходит в высокотемпературной области с более широкими, но четкими максимумами при 370 и 525°.

Выделение бензолкарбоновых кислот для фульвокислот выщелоченного подтипа осуществляется за счет одного слабо выраженного эффекта при температуре 300°.

Хиноны начинают выделяться при более низкой температуре, чем рассмотренные выше соединения. В низкотемпературной области кривой их выделения имеется один четкий максимум при 90° (чернозем обыкновенный), выше 200° у всех препаратов — два таких максимума — при 210 и 300°.

Для фульвокислот южного и южного карбонатного черноземов на кривой выделения отмечена одна реакция при 300°, основной максимум суммарного выделения продуктов пиролиза несколько смещен в низкотемпературную область. Для фульвокислот обыкновенного чернозема свойственно увеличение числа и интенсивности реакций. В процессе пиролиза наблюдаются три максимума выделения хинонов, последние по термостабильности не уступают рассмотренным выше кислотам, но по количеству реакций превосходят их. Две первые реакции при температуре 90 и 210° проходят с более высокой скоростью выделения хинонов, что подтверждается более четкими и симметричными максимумами на кривой выделения этих продуктов. Третий эффект выделения хинонов менее интенсивен: он более растянут в температурном интервале (до 600°), максимум выделения отмечен при 300°. Такая температурная граница характерна и для бензолкарбоновых кислот. Для фульвокислот выщелоченного подтипа хиноны выделяются за счет одного максимума при температуре 250°.

Бензфураны выделяются в результате 1—2 реакций в области температур 80—550° (рис. 3). Для фульвокислот южного, южного карбонатного и выщелоченного черноземов свойственна одна реакция выделения с близкими максимумами (соответственно 285, 270 и 250°). Бензфураны в процессе пиролиза фульвокислот обыкновенного чернозема выделяются в результате двух реакций при температурах 110 и 290°, при этом на кривой наблюдается небольшое плечо при 450°. Бензфураны при-

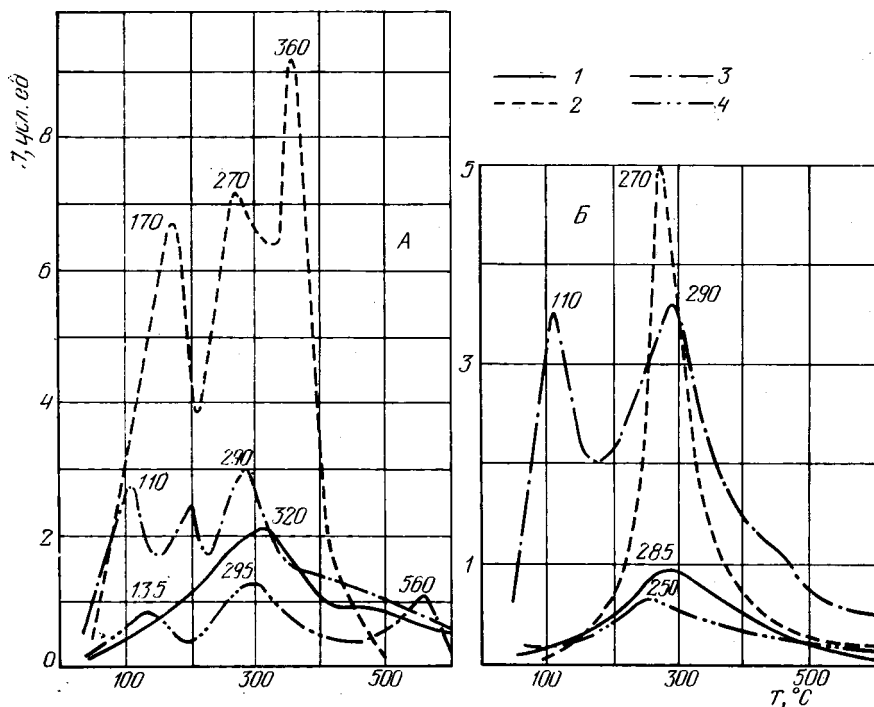


Рис. 3. Динамика выделения нафталинов (А) и бензфуранов (Б) при пиролизе фульвокислот черноземов. Обозначения те же, что на рис. 1.

существуют в основном в близких по термостойкости фрагментах макромолекулы фульвокислот, ответственных за выделение этих соединений.

Индены. Для всех фульвокислот выделение инденов начинается со 150° и продолжается до 450°. Основной максимум выделения данных соединений отмечается при температуре 280—300°, при этом скорость выделения небольшая. Для фульвокислот южного и выщелоченного черноземов отмечается еще один максимум выделения при 380°. Форма кривых для этих двух препаратов достаточно близка, следовательно, характер структур и пространственное расположение инденов в макромолекуле сходны. В состав фульвокислот обоих подтипов чернозема входят более термостойчивые фрагменты, ответственные за выделение данных соединений.

Индолы выделяются из фульвокислот с 85° (чернозем южный), 110° (чернозем обыкновенный) до 500° (рис. 2, Б). Для фульвокислот чернозема южного в указанном интервале температур наблюдается два малointенсивных вытянутых в температурном интервале максимума — при 85 и 320°. Для фульвокислот южного карбонатного чернозема максимум выделения индолов смещается к 300°, этот процесс происходит с очень высокой скоростью и интенсивностью. Индолы из фульвокислот обыкновенного подтипа выделяются в интервале температур 80—480° с четырьмя максимумами — при 100, 205, 320 и 450°. В данном случае увеличивается число фрагментов, ответственных за выделение индолов, о чем можно судить по количеству терморезакций в процессе пиролиза.

Нафталины. Выделение этих соединений при пиролизе фульвокислот (рис. 3) начинается с 50° и продолжается до 600° (черноземы южный, обыкновенный и выщелоченный) и до 500° (чернозем южный карбонатный). Их выход при пиролизе фульвокислот чернозема южного осуществляется в результате одной реакции при 320° и небольшим уступе при 480°. Для фульвокислот южного карбонатного чернозема основной по интенсивности эффект отмечен в низкотемпературной области с максимумом при 170°. Следующий по интенсивности эффект проявляется при 270°. В области температур 300—420° зафиксирован эффект при 360°; он более отчетливый, но менее интенсивный, чем у фульвокислот чернозема южного (320°).

При пиролизе фульвокислот обыкновенного чернозема нафталины преимущественно выделяются в более узком интервале температур (80—420°) с максимумами при 110, 200 и 290° (главные эффекты при 110 и 290°). Нет высокотемпературных максимумов.

У фульвокислот чернозема выщелоченного нафталиновые соединения выделяются вследствие трех реакций, которые проходят с небольшой скоростью и малой интенсивностью. Ход кривой несколько отличается от рассмотренных выше, что обусловлено появлением одного эффекта в высокотемпературной области с максимумом при 560°. Следовательно, в составе указанных фульвокислот присутствуют наиболее термостойчивые фрагменты, ответственные за выделение этих структур.

Окси нафталины выделяются при пиролизе всех фульвокислот в температур-

ном интервале 110—400°, в пределах которого имеются слабо выраженные максимумы и основной эффект с максимумом при 270°. Динамика выделения этих типов соединений свидетельствует о не очень сложном механизме деструкции.

Дифенилы выделяются в результате одной или трех реакций. У фульвокислот черноземов южного и выщелоченного их выделение идет в области температур 180—450° с максимумом при 310°, у фульвокислот южного карбонатного — в той же области температур, но основная масса — в области температур 280—350° с более четким максимумом при 310°.

Наибольший интерес представляет форма кривой для фульвокислот обыкновенного чернозема: три четких интенсивных эффекта в области температур 80—500°, что говорит о трехступенчатом характере выделения этих структур. Главные по интенсивности и скорости выделения эффекты достигают максимумов при температурах 110 и 360°.

Флуорены. Для всех фульвокислот характерна идентичность формы кривых выделения флуоренов и интенсивности проходящих реакций. Большая часть этих соединений выделяется в области температур 250—360° со слабо проявляющимся основным эффектом при 310°.

Карбазолы. Реакции выделения карбазолов проявляются главным образом в области температур 200—400°. В данном случае можно отметить лишь кривую фульвокислот выщелоченного подтипа, у которой максимумы выделения более четкие и интенсивные при температурах 250 и 320°. Остальные термореакции проявляются в виде мало заметных уступов.

Фенантрены выделяются в области температур 150—480° с небольшими максимумами при 220, 380° (чернозем обыкновенный) и 190, 270° (остальные подтипы). Эти соединения в основном пиролизуются при более высоких температурах (270 и 380°). Следовательно, в состав фульвокислот в наибольшем количестве входят термостойчивые фрагменты, ответственные за выделение данных соединений.

Количество отдельных типов ароматических соединений в составе фульвокислот при пиролизе изменяется в более широких пределах — 0,03—11,4 % общей суммы продуктов пиролиза (таблица). Больше всего моноциклических ароматических соединений (фуранов, бензолов, оксibenзолов, оксикислот, пирролов, пиридинов + аминобензолов и бензолкарбоновых кислот), на долю которых приходится от 60 до 90 % суммы последних, меньше — 10—30 % — бициклических ароматических соединений (хинонов, бензфуранов, инденов, индолов, нафталинов, оксинафталинов, дифенилов). Среди отдельных соединений по содержанию в составе фульвокислот следует выделить оксibenзолы (1,24—11,7 %), пирролы (0,34—4,36), фураны (0,57—3,68 %) и нафталины (0,54—1,09 %).

Доля трициклических ароматических типов соединений в составе пиролизатов (флуорены, карбазолы и фенантрены) составляет 0,6—7,0 %, среди них преобладают флуорены и фенантрены (соответственно 0,07—0,74 и 0,03—0,44 %).

Как видно из приведенных данных, идентифицируемые типы соединений представляют основную часть ароматических продуктов пиролиза — 52—91 % их суммы (таблица). Анализ данных о динамике выделения и количественном выходе отдельных типов ароматических соединений при пиролизе фульвокислот близких в генетическом отношении подтипов черноземов позволяет сделать заключение о сходстве строения фрагментов и о разнице в пространственном расположении и относительном их содержании. Так, в фульвокислотах обыкновенного чернозема содержание фуранов наибольшее, в фульвокислотах южного и выщелоченного черноземов — примерно одинаковое. Количество бензолов и оксibenзолов для южного карбонатного и обыкновенного черноземов значительно больше, чем для южного и выщелоченного подтипов, а обыкновенный подтип значительно превосходит все остальные по содержанию пирролов, пиридинов, аминобензолов и особенно бензолкарбоновых кислот. В фульвокислотах этого подтипа самое высокое со-

Содержание ароматических типов соединений в составе пиролизатов фульвокислот (отн. %)

Тип соединений	Чернозем				Тип соединений	Чернозем			
	южный	южный карбонатный	обыкновенный	выщелоченный		южный	южный карбонатный	обыкновенный	выщелоченный
Фураны	0,80	1,98	3,68	0,57	Индены	0,03	0,06	0,09	0,13
Бензолы	0,46	3,11	1,26	0,53	Индолы	0,19	0,42	0,58	0,28
Оксibenзолы	1,24	11,7	6,48	1,63	Нафталины	0,54	1,09	0,93	0,68
Оксикислоты	0,03	0,01	0,05	0,04	Оксинафталины	0,03	0,03	0,05	0,04
Пиразолы и пирролы	0,75	1,36	4,36	0,34	Дифенилы	0,08	0,12	0,80	0,23
Пиридины и аминобензолы	0,99	1,04	2,16	0,59	Флуорены	0,07	0,06	0,74	0,19
Бензолкарбоновые кислоты	0,09	0,11	0,62	0,13	Карбазолы	0,13	0,03	0,05	0,13
Хиноны	0,19	0,20	0,55	0,13	Фенантрены	0,05	0,03	0,44	0,08
Бензфураны	0,23	0,34	0,52	0,38	Сумма	5,90	21,60	23,40	6,10

держание хинонов и бензфуранов (бициклические соединения), флуоренов и фенантронов (трициклические соединения). Нафталинов больше в фульвокислотах южного карбонатного и обыкновенного черноземов.

## ВЫВОДЫ

1. При пиролизе фульвокислот черноземов Северного Казахстана выявлены существенные различия в количественном составе и термостабильности отдельных типов ароматических соединений.

2. Основные различия между фульвокислотами проявляются в неодинаковых про-

странственном расположении отдельных типов ароматических структурных единиц и их термоустойчивости.

3. В составе ароматических компонентов фульвокислот преобладают моноциклические соединения (60—90 % их суммы), меньше бициклических (10—30 %) и трициклических (0,6—7,0 %) соединений.

Среди моноциклических ароматических соединений больше всего оксibenзолов, пиразолов, пирролов и фуранов, среди бициклических — нафталинов, среди трициклических — флуоренов и фенантронов.

Различия между подтипами черноземов заключаются в неодинаковом содержании отдельных структурных компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крымский Я. Я., Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А. Масс-спектральное изучение динамики пиролиза фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 3, с. 209—214. — 2. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Формализация в представлении структур N- и O-соединений при групповом масс-спектральном анализе пиролизатов гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 92—100. — 3. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гуминовых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—188. — 4. Раскатов В. А. Изучение динамики выделения продуктов пиролиза фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 125—130. — 5. 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—201. — 6. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 201—206. — 7. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Крымский Я. Я., Лукашенко И. М., Раскатов В. А. Исследование гуминовых и фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Тез. докл. на VI Всесоюз. совещ. по термич. анализу. М.: Наука, 1976, с. 123—124. — 8. Черников В. А., Раскатов В. А., Назарова Т. В., Кулацкая М. С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот целинных черноземов Целиноградской области. — Докл. ТСХА, 1977, вып. 223, с. 70—77.

*Статья поступила 30 марта 1982 г.*

## SUMMARY

Hydrolysis of fulvoacids of chernozems in North Kazakhstan permitted to establish considerable differences in quantitative content and thermal stability of separate fragments of their macro-molecules. Fulvoacids differ mainly in space location of their aromatic structural units. Share of monocyclic aromatic compounds in the composition of fulvoacids is 60—90 per cent of the total, bicyclic—10—30 per cent and three-cyclic—0.6—0.7 per cent. Subtypes of chernozems differ primarily in the content of separate structural components.