

УДК 631.417.1:631.46

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ MICROMONOSPORA CHALCEA МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В. А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Исследовали трансформацию гуминовых кислот (ГК) торфа методом комплексного термического анализа. Показано, что в наибольшей степени увеличение выхода газообразных продуктов и уменьшение количества жидких продуктов происходят в случаях, когда ГК используются в качестве источника углерода. При этом количество ароматических соединений уменьшается в 2 раза по сравнению с исходным уровнем ГК. При недостатке углерода активной деградации подвергаются периферическая и центральная (ядерная) части ГК.

Исследование воздействия *Micromonospora chalcea* на гуминовые кислоты (ГК) торфа с помощью автоматического элементного анализатора фирмы Паккард и ИК-спектроскопии показало [5], что при использовании ГК в качестве единственного источника углерода и азота потери углерода, азота и водорода были больше суммы их потерь в вариантах использования ГК в качестве источника только углерода и только азота. Под воздействием микроорганизмов упрощается строение ГК, при этом происходит отрыв алифатических структур периферической части.

В последнее время при изучении структуры гумусовых соединений используют комплексный термический анализ, который позволяет одновременно изучать особенности протекания процесса термического разложения изучаемых соединений и состав образующихся при этом продуктов. Наиболее универсальным и информативным методом комплексного термического анализа является пиролитическая масс-спектрометрия (ПМС), позволяющая проводить пиролиз в различных температурных режимах и идентифицировать выделяющиеся продукты деструкции.

В настоящей работе для вскрытия изменений ГК на структурно-групповом уровне был использован этот метод. Условия проведения эксперимента и обработки масс-спектров приведены в работах [1—4], подготовка препаратов — в [5].

В данном опыте изучали ГК, используемые *Micromonospora chalcea* в качестве источника углерода (условно $ГК_u$), источника азота ($ГК_a$), а также углерода и азота ($ГК_{ya}$). Исходные ГК обозначены $ГК_{..}$.

Исследуемые ГК резко различались по динамике суммарного выхода пиролизатов и отдельных продуктов. На рис. 1 показано, как изменяется скорость суммарного выделения пиролизатов ГК в зависимости от температуры. Наличие большого числа перегибов и четко выраженных пиков на дифференциальных кривых препаратов ГК свидетельствует о многостадийности процесса их термодеструкции в вакууме в определенном диапазоне температур.

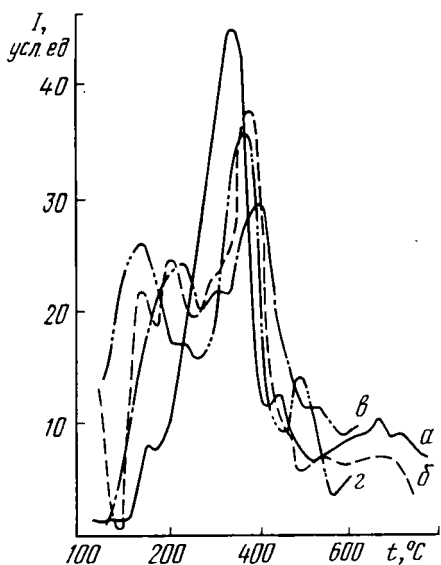


Рис. 1. Суммарное выделение продуктов пиролиза.

a — $ГК_u$; b — $ГК_y$; v — $ГК_a$; $г$ — $ГК_{ya}$.

Пиролиз $ГК_{и}$ происходит в интервале температур 70—750°. В этом интервале имеется небольшое плечо при 140°, основной эффект с максимумом при 340°, достаточно отчетливые эффекты с максимумами при 440, 670° и небольшой уступ при 720°.

У $ГК_{у}$ исчезает низкотемпературный эффект, выраженный у $ГК_{и}$ в виде небольшого плеча при 70°, и становится значительно более четким эффект при 140°. Основной эффект расчленяется на два — при 200° (отсутствует у $ГК_{и}$) и 375°, которые оказываются значительно менее интенсивными, чем у $ГК_{и}$. В высокотемпературной области эффект, отмеченный у $ГК_{и}$ при 440°, проявляется в виде небольшого уступа, а вместо наиболее высокотемпературных эффектов у $ГК_{и}$ при 670 и 720° остается один при 550°. Это свидетельствует об уменьшении термоустойчивости некоторой части $ГК$ после воздействия микроорганизмов.

У $ГК_{а}$ исчезают низкотемпературные эффекты при 70 и 140°, появляются эффект с максимумом при 220°, небольшой уступ при 300° и основной эффект при 400°, высокотемпературный эффект при 520°. Таким образом, в отличие от $ГК_{у}$ у $ГК_{а}$ несколько увеличивается термоустойчивость фрагментов, ответственных за выход продуктов при 200, 375 и 500°, однако значительно уменьшается интенсивность этих эффектов.

У $ГК_{уа}$ отчетливо проявляются эффекты при 140, 370 и 500°, небольшой уступ при 240°, что свидетельствует о значительном уменьшении термоустойчивости фрагментов, удаляемых при 200 и 220° соответственно у $ГК_{у}$ и $ГК_{а}$. Термоустойчивость высокотемпературных фрагментов у $ГК_{уа}$ соответственно ниже на 50 и 20°. Однако этот эффект более интенсивный, чем в первых двух случаях.

Выделение жидких продуктов пиролиза у $ГК_{и}$ происходит в интервале температур 150—750° при проявлении двух эффектов — основного

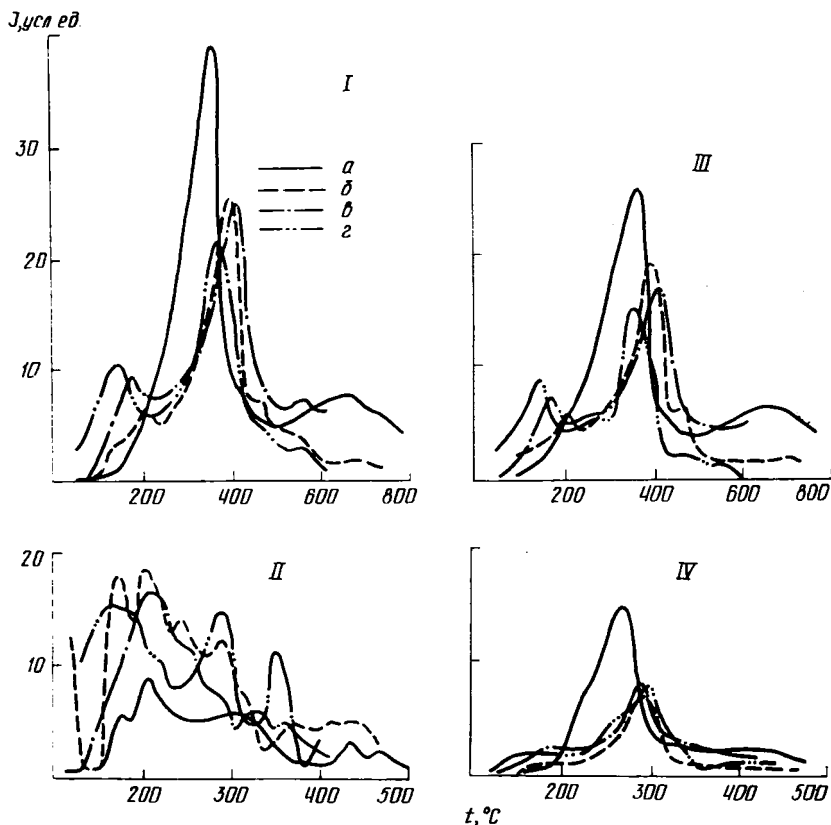


Рис. 2. Выделение жидких (I) и газообразных (II) продуктов пиролиза, а также неароматических (III) и ароматических (IV) компонентов. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

по интенсивности с максимумом при 340° и небольшого, размытого с максимумом при 650° (рис. 2, I).

У ГК_у на кривой выделения жидких продуктов появляется небольшой эффект при 200°, интенсивность основного эффекта снижается, в высокотемпературной области появляется небольшой уступ при 460°, исчезает эффект, отмечаемый у ГК_и при 650°. У ГК_а проявление первого эффекта наблюдается при более низкой температуре, а основного эффекта — при более высокой, чем у ГКу. Кроме того, на кривой заметным становится эффект при 550°. У ГК_{уа} по сравнению с ГК_а увеличивается интенсивность удаления жидких компонентов при 140° и уменьшается интенсивность основного эффекта.

Газообразные продукты пиролиза удаляются у ГК_и в результате нескольких реакций незначительной интенсивности с максимумами при 180, 210, 400, 670 и 725°. У ГКу интенсивность выделения газообразных продуктов резко усиливается (рис. 2, II). Наиболее интенсивны эффекты с максимумами при 140 и 200°, причем в данном случае температура их проявления на 10—40° ниже, чем у ГК_и. Вместо широкого и размытого эффекта, наблюдаемого у последних, появляются два незначительных по интенсивности эффекта при 290 и 370°. Кроме того, исчезают два высокотемпературных эффекта при 670 и 725°. У ГК_а отмечены один эффект с максимумом при 220° и ряд небольших уступов при 300°, 370, 450 и 520°. У ГК_{уа} происходит четкое разграничение кривой выделения газообразных продуктов на три эффекта, примерно равных по интенсивности, с максимумами при 130, 370 и 500°.

О выделении неароматических компонентов при пиролизе исходных ГК_и можно судить по двум эффектам с максимумами при 350 и 650° (рис. 2, III). У ГКу отмечены эффекты при 200 и 420°, интенсивность основного эффекта значительно уменьшается. У ГК_а по сравнению с ГКу увеличивается интенсивность первого эффекта и снижается температура его разрушения, исчезает эффект при 420°. У ГК_{уа} еще больше увеличивается интенсивность и уменьшается температура разрушения первого эффекта при относительном снижении интенсивности основного эффекта.

Таким образом, во всех вариантах воздействия микроорганизмов на ГК торфа наблюдается значительное уменьшение интервала температур удаления неароматических компонентов.

Выделение ароматических компонентов ГК_и происходит в результате одной реакции с максимумом при температуре 320° (рис. 2, IV). У ГКу значительно снижается интенсивность этого эффекта, у ГК_а появляется небольшой уступ при 160°, а у ГК_{уа} еще один уступ при 320°.

Как видно из табл. 1, у всех ГК, используемых в качестве источников питания микроорганизмов, особенно у ГКу и ГК_{уа}, количество газообразных продуктов в 1,5—2,0 раза выше, чем у ГК_и.

Т а б л и ц а 1

Состав пиролизатов гуминовых кислот (% отн.)

Продукты пиролиза	ГК _и	ГКу	ГК как источник N ГК _а	ГК _{уа}
Сумма газообразных продуктов	26,4	54,8	43,2	54,2
В т. ч.:				
CO ₂	7,0	18,2	13,1	14,3
CO	1,3	1,1	1,9	2,7
H ₂ O	5,1	3,3	6,7	11,3
NH ₃	2,8	20,8	13,8	21,3
HCN	3,2	3,1	4,2	4,2
Сумма жидких продуктов	73,6	45,2	56,8	45,8
В т. ч. соединения:				
ароматические	19,9	9,7	16,8	16,6
неароматические	53,7	35,5	40,0	29,2

Содержание основных структурных фрагментов (% от суммы жидких)

Анализируемая группа	ГК _и	ГК _у	ГК _а	ГК _{уа}
Алкилбензолы	9,2	5,9	6,5	7,8
Оксибензолные, бензолкарбоновые кислоты, хиноны, алкилпиридины	6,2	3,3	5,4	7,6
Бициклические O- и N-содержащие соединения	5,7	1,3	4,0	3,7
Полициклические O- и N-содержащие соединения	0,7	0,06	0,8	0,2
Жирные кислоты и эфиры	2,1	0,6	1,4	1,1

Значительную часть газообразных продуктов составляют H_2O , CO_2 и NH_3 . Наибольший выход CO_2 наблюдается у ГК_у (в 2,6 раза больше, чем у ГК_и). Это свидетельствует о существенном уменьшении экранирования карбоксильных групп в структуре макромолекул данных ГК. Наибольшее количество CO образуется при пиролизе ГК_{уа}, что связано с усилением деградации кетонов и альдегидов с алкильными, циклоалкильными и ароматическими заместителями и ароматических дикетонов. ГК_{уа} подвержены также в наибольшей степени и процессам дегидратации. У ГК_у выход воды меньше, чем у ГК_и.

У ГК_у и ГК_{уа} выход NH_3 увеличивается в 7 с лишним раз, а у ГК_а — лишь в 5 раз. В последнем случае выход аммиака уменьшается, видимо, благодаря наличию более доступных источников углерода в этом варианте, чем в вариантах, где углерод может использоваться лишь из ГК.

Таким образом, энергия микробиологического разложения ГК затрачивается в первую очередь на разрыв связей для потребления углерода, т. е. в первом минимуме находится углерод. Это положение подтверждается более значительными уменьшением количества жидких продуктов и увеличением выхода газообразных у ГК_у. Примечательно, что в этом варианте количество ароматических соединений в 2 раза меньше, чем у ГК_и, т. е. при недостатке углерода активной одновременной (или последовательной) деградации подвергаются неароматические и ароматические соединения. Наибольшее снижение выхода неароматических соединений наблюдалось у ГК_{уа}.

Среди основных структурных фрагментов в пиролизатах ГК (табл. 2) преобладают алкилбензолы, бензолкарбоновые кислоты и бициклические кислород- и азотсодержащие соединения. Наибольшее снижение содержания анализируемых групп соединений, особенно бициклических и полициклических кислород- и азотсодержащих, отмечалось у ГК_у; у ГК_а оно наименьшее. Это подтверждает факт преимущественной траты энергии на разрыв связей для потребления углерода.

Итак, хотя наиболее сильно изменился элементный состав ГК_{уа}, более глубокой структурной деградации подверглись ГК_у (табл. 3).

Таблица 3

Диагностические показатели трансформации гуминовых кислот

Диагностический показатель	ГК _и	ГК _у	ГК _а	ГК _{уа}
Содержание углерода, ат. %	39,19	29,31	30,48	21,03
Содержание азота, ат. %	1,41	1,37	1,00	0,73
Степень окисленности	+0,16	+0,86	+0,77	2,96
Атомное отношение Н/С	0,96	1,29	1,24	1,48
Соотношение газообразных и жидких продуктов	0,36	1,21	0,76	1,18
Соотношение неароматических и ароматических соединений	2,70	3,66	2,38	1,76

Это свидетельствует о больших возможностях метода пиролитической масс-спектрометрии при вскрытии трансформационных изменений на структурном уровне и необходимости знания качественного состояния гумусовых веществ. Действительно, элементный состав GK_y значительно лучше, чем GK_{ya} : у них выше содержание углерода, азота, меньше значения атомного отношения Н/С и степени окисленности. Вместе с тем анализ структурно-группового состава свидетельствует об их худшем состоянии.

Выводы

1. Под воздействием *Micromonospora chalcea* уменьшается термостойчивость ГК, особенно GK_{ya} .

2. Анализ данных о динамике выделения продуктов при пиролизе показал, что у GK_{ya} выше интенсивность удаления жидких компонентов, у GK_y — интенсивность выделения газообразных продуктов, чем у $GK_{и}$. Во всех вариантах с микроорганизмами значительно уменьшается интервал температур удаления неароматических компонентов.

3. При использовании ГК в качестве источника питания выход газообразных продуктов увеличивается в 1,5—2,0 раза, особенно у GK_y и GK_{ay} .

4. Наиболее значительно возрастает выход газообразных и уменьшается количество жидких продуктов у GK_y . При этом количество ароматических соединений снижается в 2 раза по сравнению с их уровнем у $GK_{и}$. Особенно заметно уменьшается содержание бициклических и полициклических кислород- и азотсодержащих соединений. Отсюда следует, что энергия микробиологического разложения ГК затрачивается в первую очередь на разрыв связей для потребления углерода. Таким образом, при недостатке углерода активной одновременной (или последовательной) деградации подвергаются периферическая и центральная (ядерная) части ГК.

5. Установленный факт активной деградации центральной (ядерной) части ГК при недостатке углерода свидетельствует о необходимости и обязательности внесения на поля органических удобрений, особенно на фоне высоких доз минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Формализация в представлении структур N- и O-соединений при групповом масс-спектральном анализе гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 181—181 — 2. 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. — 3. 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. 4. 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. — 5. Черников В. А., Теп пер Е. З., Кончиц В. А., Майорова Л. Г. Воздействие *Micromonospora chalcea* на состав и свойства гуминовых кислот торфа и подзолистой почвы. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 1, с. 87—91

Статья поступила 10 сентября 1985 г.

SUMMARY

Investigation of transforming peat humic acids (HA) by complex thermal analysis technique has shown that when they are used as a source of microorganisms' nutrition the yield of gaseous products becomes 1.5—2.0 times higher. Especially high yield of gaseous products and reduced amount of liquid products occurs when HA are used as a source of carbon. In this case the amount of aromatic compounds becomes 2 times smaller as compared with the original HA level. Under carbon deficit, the peripheral and the central parts of HA undergo active degradation.