

УДК 631.417.2:543.4

**УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА
ПИРОЛИЗАТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

М. Г. КОРОТКОВ, Б. М. ЗОЛОТАРЕВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Ранее нами сообщалось о получении ряда фракций органического вещества чернозема типичного, которые довольно значительно различались по элементному составу, содержанию некоторых металлов и ИК-спектрам [3]. При исследовании этих фракций

методом пиролизической масс-спектрометрии в ступенчато-изотермическом варианте было установлено преобладание в них алифатических кислородсодержащих структур. Содержание полициклических О- и N-содержащих фрагментов невелико [4]. Структурно-групповой состав пиролизатов фракций рассчитывали на основе масс-спектров по разработанной на кафедре физической и коллоидной химии методике, которая в дальнейшем была модифицирована [8, 9].

Ступенчато-изотермический пиролиз дал возможность вследствие увеличения вакуума при пиролизе на 3—4 порядка получать более крупные, чем в процессе пиролиза при программированном нагреве, фрагменты, входящие в макромолекулы органического вещества почвы. Так, при температуре 250° в масс-спектрах были пики ионов с массами порядка 700—900 атомных единиц массы. Наличие достаточно интенсивных пиков в области высоких масс позволило поставить вопрос о более надежном отнесении фрагментов, входящих в состав макромолекул органического вещества почвы, к определенным классам соединений.

При выборе таких классов мы руководствовались, во-первых, современными представлениями о составе и строении гумусовых веществ и возможных их источниках, основанными на результатах применения как инструментальных методов анализа, так и химических методов (кислотный и щелочной гидролиз, окисление перманганатом калия и т. п.); во-вторых, распространенностью этих классов соединений в природе и, в-третьих, сравнением масс-спектров индивидуальных соединений каждого класса с масс-спектрами фракций органического вещества почвы, полученных нами.

Согласно современным представлениям, в состав органического вещества почвы могут входить аминокислоты, углеводы, алифатические и ароматические соединения, обнаруживаемые в продуктах расщепления гумусовых кислот. Среди ароматических продуктов последних встречаются фенолы, альдегиды, кислоты, хиноны, полициклические соединения, азотсодержащие гетероциклы [7]. В качестве возможных предшественников ароматических компонентов рассматриваются лигнин и его метаболиты [5]; кроме лигнина, называют флавоноиды и микробные пигменты [11].

Источники ароматических фенольных соединений весьма разнообразны [7]: например, протокатеховая, галловая и другие кислоты и их производные; кумарин, кониферилловый спирт, п-оксикоричная, феруловая, синаповая, кофейная, хлорогеновая кислоты и их производные. Все они широко распространены в природе. Так, флавоноиды могут составлять 1—5% сырой массы растения [1]. Среди природных соединений заслуживают внимания также нафто- и антрахиноны, депсиды и депсидоны, ксантоны, терфенилы и др. [10].

Поэтому прежде всего были изучены по литературным данным масс-спектры следующих классов органических соединений: углеводов, лигнанов, лигниноподобных соединений, нафтохинонов, кумаринов, ксантонов, флавоноидов, терфенилов, стильбенов, антрахинонов, депсидов и депсидонов, производных флороглюцинола. После сравнения масс-спектров соединений указанных

выше классов и полученных нами фракций органического вещества чернозема типичного выяснилось, что наиболее сходны со спектрами фракций органического вещества почвы лишь масс-спектры 7 из 12 перечисленных классов соединений: углеводы, лигнаны, лигниноподобные соединения, флавоны, нафтохиноны, кумарины и ксантоны. Из всего многообразия флавоноидов наибольшее сходство со спектрами фракций органического вещества почвы было у масс-спектров флавонов и флавонолов. В связи с тем что среди углеводов наиболее сходны гликозилполиолы, олигосахариды, а также аминокислота и сиаловые кислоты, мы подразделили класс углеводов на три подкласса. В случае углеводов рассматривались масс-спектры частично и полностью метилированных и ацетилированных соединений, поскольку масс-спектры углеводов в свободном виде содержат пики только в области низких масс, что исключает возможность даже полуколичественной оценки присутствия их в органическом веществе почвы. Следует подчеркнуть, что названные классы органических соединений могут находиться в органическом веществе почвы либо в свободном виде, либо, что наиболее вероятно, в качестве структурных фрагментов в сложных органических и биорганических соединениях.

Если подойти к определению перечисленных классов соединений в органическом веществе почвы масс-спектрометрическим путем в общем виде (т. е. найти алгоритм решения этой проблемы), следует ожидать, что термическое воздействие на ряд выделенных из него фракций может привести к «высвобождению» молекул соединений исследуемых классов, а их последующая ионизация даст в итоге набор масс-спектров искомым соединениям и им сопутствующим. На основании результатов исследования полученных масс-спектров по методам и правилам структурно-группового масс-спектрометрического анализа [6, 9] можно не только установить четкое очертывание числа классов соединений, но и определить характеристические пики их ионов в органическом веществе почвы.

После того как были определены 7 классов соединений, наиболее вероятно входящих в состав органического вещества почвы в качестве структурных фрагментов, дальнейшая обработка масс-спектров с целью поиска характеристических пиков ионов соединений этих классов была следующей. На первом этапе по литературным данным были отобраны масс-спектры индивидуальных соединений каждого класса. Всего свыше 100 флавонов и флавонолов, 98 кумаринов, 67 нафтохинонов, 114 лигнанов, 83 ксантона, около 20 лигниноподобных соединений, свыше 450 углеводов.

После этого все масс-спектры каждого класса соединений наносили на карту массовых чисел, предложенную для анализа сложных смесей [2]. Присутствие иона с данным массовым числом в одном масс-спектре обозначалось точкой в клетке с определенным значением m/z . Таким образом, если в клетке с цифрой, например, 315 оказалось в случае флавонов 15 точек, то это означает, что ион с m/z 315 встречается в 15 из более чем 100 изученных масс-спектров флавонов.

Затем на вторую карту массовых чисел из всех значений m/z в масс-спектрах были нанесены лишь встречающиеся наиболее часто. Однако полученная карта еще не может служить групповой характеристикой данного класса, поскольку всегда возможно взаимное наложение изобарных ионов, встречающихся в масс-спектрах различных классов. Такой учет был проведен с использованием вторых карт, составленных для упомянутых выше классов соединений. После учета всех наложений были выявлены пики с определенными значениями m/z , которые были свободны от наложений. Эти пики и являлись характеристическими.

В табл. 1 приведены характеристические пики рассмотренных нами классов соединений. Полученные карты в дальнейшем были объединены с аналитической картой, разработанной ранее [9], что позволило провести структурно-групповой анализ фракций органического вещества чернозема типичного и установить 17 групп соединений.

Состав пиролизатов исследуемых фракций представлен в табл. 2. Следует отметить, что ввиду отсутствия групповых коэффициентов чувствительности данные табл. 2 могут рассматриваться в качестве полуколичественной характеристики распространенности этих классов соединений в органическом веществе почвы.

Массовые числа характеристических ионов

Аналитическая группа	Массовые числа
Нафтохиноны	92, 106, 120, 131, 134
Лигнаны	221, 238, 284, 312, 326, 340, 354, 356, 368, 370, 372, 388, 402, 416
Лигниноподобные соединения	124, 138, 211
Ксантоны	240, 288, 289, 311, 318, 332, 381, 396
Кумарины	217, 222, 230, 231, 245, 246, 276
Флавоны	283, 285, 298, 299, 314, 315, 328, 330, 343, 344, 345
Гликозилполиолы	337, 351, 365, 375, 407
Олигосахариды	349, 389, 390, 394, 397, 415, 443
Аминосакхара, сиа- ловые кислоты	244, 247, 270, 275, 290, 346, 378, 403, 406, 418, 419, 420

Таблица 2

Относительное содержание структурных фрагментов в пиролизатах исследуемых фракций (% отн.)

Тип соединения	Фракция											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	19
I	42,9	42,6	50,3	50,6	50,2	52,3	73,0	69,5	70,1	61,6	66,3	49,3
II	6,6	7,2	6,6	7,0	7,0	6,0	3,3	4,4	4,0	5,5	5,1	6,4
III	4,6	4,0	3,9	3,4	3,1	3,8	2,0	2,1	2,0	2,5	4,1	3,6
IV	1,9	2,4	2,0	1,4	1,6	2,8	0,8	1,4	1,1	1,5	1,0	2,0
V	1,8	2,0	1,6	1,2	1,2	1,6	0,8	1,0	0,9	1,1	1,8	1,9
VI	17,1	11,0	10,5	11,2	10,9	15,0	6,0	5,7	6,8	8,6	6,5	10,2
VII	1,4	1,6	1,6	1,2	1,1	1,4	0,8	0,9	0,7	1,0	1,1	1,3
VIII	1,8	1,8	1,6	1,4	1,2	1,6	1,1	1,0	1,0	1,2	1,2	1,5
IX	—	5,8	5,4	5,8	6,5	—	2,9	3,9	3,3	4,4	2,9	5,8
X	6,1	6,0	5,3	5,2	6,4	4,5	2,4	2,6	3,0	3,3	4,0	4,0
XI	4,1	4,2	2,8	2,4	2,4	3,0	1,6	1,8	1,6	2,3	2,4	3,1
XII	5,2	2,2	1,7	1,9	1,8	1,8	1,9	1,0	1,0	1,4	0,5	2,3
XIII	1,4	1,6	1,5	1,5	1,4	1,2	0,8	1,0	0,9	1,1	1,3	1,2
XIV	1,4	1,3	0,9	1,1	0,9	1,2	0,4	0,6	0,6	0,8	0,3	1,5
XV	1,3	1,6	1,0	1,1	1,1	1,3	0,5	0,7	0,9	1,2	0,3	1,5
XVI	1,1	1,6	1,1	0,9	0,9	1,2	0,6	0,8	0,7	0,9	0,6	1,2
XVII	1,3	3,1	2,2	2,7	2,3	1,3	1,1	1,6	1,4	1,6	0,6	3,2
XVII a	0,7	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,8
XVII б	0,6	0,9	0,5	0,8	0,6	0,8	0,3	0,5	0,4	0,5	0,1	1,0
XVII в	—	1,5	1,2	1,3	1,1	—	0,6	0,8	0,7	0,8	0,4	1,4

Примечание. Фракции: 1 — гексановая; 2 — четыреххлористоуглеродная; 3 — эфирная; 4 — хлороформенная; 5 — ацетоновая; 6 — этилацетатная; 7 — ацетонитрильная; 8 — выделенная пропанолом-2; 9 — выделенная пропанолом-1 (аморфная часть); 10 — этанольная; 11 — уксуснокислотная; 19 — выделенная пропанолом-1 (жидкая часть). Тип соединений: I — алифатические соединения, жирные кислоты и их эфиры; II — оксibenзолы; III — бензолкарбоновые кислоты; IV — окси- и метоксизамещенные бензолкарбоновые кислоты; V — оксинафталины и нафталинкарбоновые кислоты; VI — фураны, бензофураны и алкилфураны; VII — хиноны; VIII — нафтохиноны; IX — алкилпирролы, пиридины, аминобензолы; X — бициклические O- и N-содержащие соединения, индолы; XI — полициклические O- и N-содержащие соединения; XII — лигнаны; XIII — лигниноподобные соединения; XIV — ксантоны; XV — флавоны; XVI — кумарины; XVII — углеводы; XVII a — гликозилполиолы; XVII б — олигосахариды; XVII в — аминсахара и сиаловые кислоты.

В пиролизатах всех фракций, за исключением гексановой и этилацетатной, присутствуют одни и те же типы соединений (табл. 2). В составе пиролизатов гексановой и этилацетатной фракций отсутствуют IX-алкилпирролы, пиридины, аминокбензолы и XVII в—аминосахара, сиаловые кислоты.

Данные о содержании в пиролизатах исследуемых фракций соединений типа I—VII и IX—XI были подвергнуты подробному анализу в предыдущей работе [4]. В настоящем сообщении мы рассмотрим результаты определения содержания лишь тех типов соединений, присутствие которых в органическом веществе почвы нам удалось подтвердить с помощью фракционирования органического вещества и новой методики расчета структурно-группового состава пиролизатов.

Из табл. 2 видно, что суммарное количество соединений типа VIII и XII—XVII в пиролизатах фракций колеблется в довольно значительных пределах—от 4,8 до 13,5 %. Это же можно сказать и о содержании отдельных типов соединений по фракциям.

Содержание нафтохинонов в пиролизатах исследуемых фракций колеблется от 1,0 до 1,8 %. Минимальным содержанием соединений данного типа характеризуются фракции, выделенные пропанолом-1 и пропанолом-2, максимальным—гексановая и четыреххлористоуглеродная. В пиролизате гексановой фракции количество соединений типа лигнанов также максимальное, в пи-

ролизатах пропанольных фракций—минимальное. Содержание лигниноподобных соединений колеблется от 0,9 % в случае фракции, выделенной пропанолом-1, до 1,6 % в случае четыреххлористоуглеродной фракции. Для пиролизата фракции № 19 характерно максимальное содержание соединений типа ксантонов и флавонов, для пиролизата уксуснокислотной фракции—минимальное. В пиролизате фракции, выделенной четыреххлористым углеродом, содержится максимум кумаринов, а в пиролизатах ацетонитрильной и уксуснокислотной фракций—минимум. Содержание углеводов в пиролизатах фракций колеблется от 1,3 % (гексановая и этилацетатная фракции) до 3,2 % (фракция № 19). Если колебания суммарного количества углеводов в пиролизатах фракций примерно такие же, как и у остальных типов соединений, то у подтипов углеводов они гораздо шире. Так, содержание гликозилполиолов колеблется от 0,1 до 0,8, а олигосахаридов—0,1 до 1,0 %.

Таким образом, разработанная методика масс-спектрометрического анализа продуктов ступенчато-изотермического пиролиза позволила провести полуколичественную оценку 17 групп соединений, характеризующих основные фрагменты, входящие в состав органического вещества почвы. Особо следует отметить отнесение структуры высокомолекулярных фрагментов к широко распространенным классам природных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия фенольных соединений / Под ред. Харборна Дж. М.: Мир, 1968.
2. Бродский Е. С. Качественный анализ типов соединений в нефтяных фракциях и продуктов их переработки. — Нефтехимия, 1977, т. XII, № 8, с. 473—480.
3. Коротков М. Г., Фролов В. П. Исследование состава фракций органического вещества чернозема типичного. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 4, с. 67—73.
4. Коротков М. Г., Хмельницкий Р. А., Танцырев Г. Д., Поволоцкая М. И. Исследование фракций органического вещества чернозема типичного методом пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 2, с. 87—90.
5. Манская С. М., Кодина Л. А. Ароматические структуры лигнина и их роль в образовании гуминовых кислот. — Почвоведение, 1968, № 8, с. 56—64.
6. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гу-

- миновых кислот методом пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—189.
7. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974.
8. Томашук А. Ю. Исследование спирто- и водорастворимых фракций гуминовых кислот различных подтипов черноземов методом пиролизической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 5, с. 90—96.
9. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. С., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208.
10. Devon T. K. e. a. — Handbook of Naturally Occurring Compounds, vol. 1, N. Y., Acad. Press, 1975.
11. Hurst H. M. — Studies about Humus. Trans. of Intern. Symp. "Humus et Planta IV", Prague, 1967, p. 62—67.

Статья поступила 21 июля 1983 г.

SUMMARY

Methods of mass-spectrometric analysis of step-isothermic pyrolysis were worked out permitting to conduct semi-quantitative evaluation of 17 groups of compounds, characteristic for main fragments included into organic matter content in the soil. Structure of high-molecular fragments is classified according to widely-spread classes of natural compounds.