

УДК 631.417.2:631.461:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМАТА НАТРИЯ И СИМАЗИНА МЕТОДАМИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А. Ю. ТОМАЩУК, А. И. КУЗНЕЦОВА, Т. Л. ВОЖИК, В. А. РАСКАТОВ,
С. И. СОЛОВЬЕВ, Ю. В. КРУГЛОВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Использование методов пиролизической масс-спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии при исследовании продуктов взаимодействия гумата натрия и симазина позволило обнаружить изменения в пространственной макроструктуре гумата натрия в результате включения в нее симазина.

При взаимодействии симазина и гуминовой кислоты образуются прочные хемосорбционные связи, одновременно происходит как бы «разрыхление» макромолекулы гумата натрия вследствие пространственного высвобождения нестабильных фрагментов.

Среди химических средств защиты растений особое место занимают триазиновые гербициды, отличающиеся достаточно высокой стабильностью. Они легко взаимодействуют с органическим веществом почвы, в результате уменьшаются их фитотоксичность и трансформационный индекс. Высокая персистентность симм-триазинов в почве позволяет предположить, что закрепленные в почве гербициды в той или иной степени сохраняют свои фитотоксические свойства. Взаимодействие симм-триазина и гумуса, вероятно, приводит к изменению свойств последнего как биологически активного вещества со всеми вытекающими отсюда последствиями.

На основании результатов модельных опытов предложено несколько механизмов взаимодействия гуминовых кислот и производных симм-триазинов — это физическая сорбция, обусловленная электронным зарядом молекулы гербицида; водородная связь, силы Ван-дер-Ваальса; ионная и ковалентная связь, а также гидрофобное притяжение и молекулярное просеивание, когда молекулы гумуса, соединившись, образуют своеобразное молекулярное сито, где застревает и связывается молекула гербицида [1, 6, 8, 9].

В природных условиях, по-видимому, имеют место все эти процессы. Проявление их будет зависеть от конкретных условий среды.

Ранее проведенные исследования показали, что гумат натрия в нейтральных щелочных растворах прочно связывает симазин, при этом его фитотоксические свойства не меняются [2]. Нами определены характер взаимодействия гумата натрия и симазина при использовании методов пиролизической масс-спектрометрии (ПМС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Методика

Метод ПМС дает возможность получить качественную и количественную характеристику продуктов термической деструкции (пиролизатов), он широко применяется при

изучении структуры различных многокомпонентных систем природного и синтетического происхождения [5]. Метод СЭМ позволяет установить тонкие детали строения

поверхности микрокомпонентов почв; в последнее время этот метод применяется в исследовательской практике для выяснения специфики микроморфологии гумусовых веществ [3, 7, 10].

В работе использована гуминовая кислота, полученная из торфа с m/z порядка $4 \cdot 10^5$ Д (по белку) и элементным составом (в ат. %): С = 37, Н = 42, N = 3 и O=18 (по разности). Зольность торфа — 4,4%, степень окисленности по Д. С. Орлову [7] — 0,16. Химически чистый препарат симазина: 2-хлор-4,5-бис-(этил-амино)-симм-триазин, m/z 201,7.

Продукты взаимодействия гумата натрия и симазина получали следующим образом. Навеску гуминовой кислоты (9 мг) растворяли в 0,5 мл 0,1 н. NaOH и полученные растворы доводили до нейтральных значений 0,1 н. H₂SO₄, затем растворы гумата натрия и симазина смешивали. Концентрация симазина в водном растворе составляла 0,96 мг/л, гумата натрия — 90 мг/л. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 80 °С в течение 30 мин. Такое соотношение компонентов в смеси соответствует насыщению молекулы гумата натрия гербицидом, в результате образуется фитотоксический гумат-симазинный комплекс, который почти полностью подавляет у тест-объекта поглощение углекислоты при фотосинтезе [2]. Приготовленные таким образом препараты лиофильно высушивали на приборе «ОЕ-950» (ВНР) и хранили в эксикаторе для последующих исследований.

Лиофильные препараты гумата натрия и

его комплекс с симaziном анализировали на масс-спектральной установке, включающей пиролизтическую ячейку с системой линейного программирования температуры и модифицированным масс-спектрометром МХ 1303, оборудованным системой ускоренной регистрации масс-спектров. Пиролиз проводили в интервале температур 30—900 °С со скоростью нагрева 15 °С в 1 мин. Через каждые 2 мин снимали масс-спектр в диапазоне 12—400 массовых чисел. Подробно режим работы описан в [5], масс-термограммы рассчитывали по методике [4].

Исследование морфологии поверхности гумата натрия и его комплекса с симaziном проводили на СЭМ BS-300 (ЧССР) с разрешающей способностью прибора 15 нм. Препараты приклеивали к столикам СЭМ с помощью полиэтиленовой пленки с клеящим покрытием. Применение электропроводящего клея нежелательно, поскольку клей затекает на поверхность препарата, а в отдельных случаях целиком покрывает препарат и маскирует его поверхность. Столики с наклеенными препаратами помещали в вакуумную камеру напылительной установки 1В-3 (Япония). Поверхность препаратов перед напылением очищали от всех видов загрязнения в той же вакуумной камере в аргоновой среде при смене экрана и мишени. При давлении в вакуумной камере 1—0,8 Па (с помощью аргона) препараты напыляли золотом при 6 мА. Просмотр и фотографирование проводили при увеличении X 1000—20000, ускоряющее напряжение прибора 15 кВ.

Результаты

Анализируя термические кривые, построенные на основании данных об интенсивности характеристических пиков, можно проследить изменения в структуре макромолекулы гуминовой кислоты при ее взаимодействии с симaziном. Изучалось несколько продуктов пиролиза.

О процессах дегидратации исследуемых веществ можно судить по масс-термограммам (рис. 1). Кривая дегидратации размыта, количество максимумов небольшое. Выделение воды начинается при 100 °С и достигает максимума приблизительно при 230 °С в вариантах с гумат-симазинным комплексом и 370 °С с гуматом натрия.

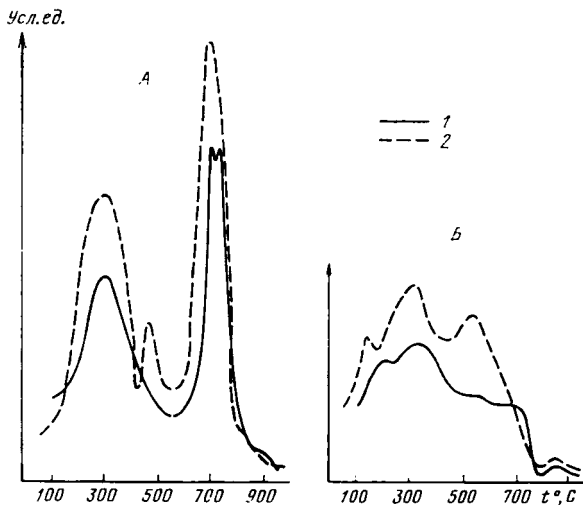


Рис. 1. Динамика выделения CO₂ (А) и H₂O (Б) (m/z 18).

1— гумат натрия; 2 — комплекс гумат-симазин.

Кривая дегидратации продуктов взаимодействия гумата натрия и симазина более четкая, чем кривая дегидратации гумата натрия. Интенсивность, скорость выделения и характер кривой дегидратации свидетельствуют о том, что этот процесс легче протекает в образцах гумат-симазинного комплекса.

Декарбоксилирование наблюдается в широком интервале температур (100—900 °С) с тремя

максимумами у комплекса (310, 460 и 710 °С) и двумя у гумата натрия (310 и 740 °С), т. е. у комплекса при температуре 460°С появляется дополнительный максимум, отсутствующий у гумата натрия. Процесс декарбоксилирования идет в третьем температурном интервале, что указывает на разрушение функциональных групп и мостиковых структур и, возможно, нестабильных ароматических фрагментов.

Кроме того, более значительная интенсивность всех максимумов у комплекса свидетельствует о том, что в данном случае процессы декарбоксилирования протекают легче и с большей скоростью, чем у гумата натрия (рис. 1).

Выделение неароматических компонентов пиролиза исследуемых соединений (рис. 2) начинается с 70 °С, максимумы выделения наблюдаются в высокотемпературной области у гумата натрия, в среднетемпературной и высокотемпературной — у комплекса. Причем последний имеет широкую полосу в интервале температур 200—400 °С. Характер кривой выделения неароматических продуктов пиролиза у гумата натрия более сложный. Здесь имеются малые уступы в низко- и высокотемпературной областях. Наличие многих эффектов выделения неароматических фрагментов у гумата натрия указывает на развитую алифатическую структуру макромолекул и более прочную связь их с окружающими фрагментами, чем у комплекса.

При выделении ароматических продуктов пиролиза (рис. 2) у гумата натрия наблюдаются 3 максимума (100, 370 и 460 °С). При 100°С, по-видимому, выделяются нестабильные ароматические фрагменты, содержащие функциональные группы и входящие в состав легко разрушаемой части макромолекулы. Отсутствие такого же максимума у комплекса свидетельствует о том, что здесь подобных нестабильных ароматических фрагментов нет. Вероятно, это может быть связано с более интенсивной динамикой выделения газообразных продуктов пиролиза у комплекса по сравнению с гуматом натрия (см. процессы декарбоксилирования). В третьей температурной области при максимуме 460°С наблюдается интенсивный пик выделения ароматических продуктов пиролиза, причем у комплекса интенсивность пика вдвое больше, чем у гумата натрия.

Таким образом, сопоставление данных о динамике выделения воды, СО₂, ароматических и алифатических фрагментов гумата натрия и гумат-симазинового комплекса дает возможность предположить, что при образовании комплекса происходит как бы «разрыхление» макромолекулы гумата натрия, уменьшается также ее стабильность.

Микроструктура гумат-симазинового комплекса легче разрушается, при этом высвобождается большее количество низкомолекулярных фрагментов, чем у гумата натрия, на что указывает более высокая интенсивность максимумов всех исследованных продуктов пиролиза.

Были предприняты попытки обнаружить фрагменты молекулы симазина в продуктах пиролиза гумат-симазинового комплекса. Наложение пиков при использовании масс-спектрометрии низкого разрешения позволило выделить пики, характерные для симазина. То же можно сказать и о спектрометрии высокого разрешения. В этом случае при пиролизе до 300 °С также не выявлено азотсодержащих фрагментов, характерных для симазина, следовательно, имеется достаточно прочная

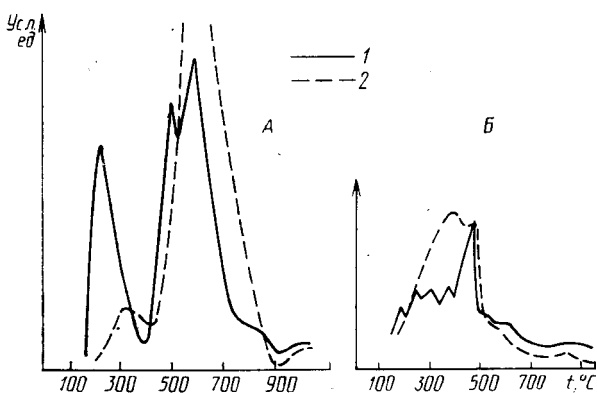


Рис. 2. Динамика выделения ароматических (А) неароматических (Б) продуктов пиролиза. Обозначения те же, что на рис. 1.

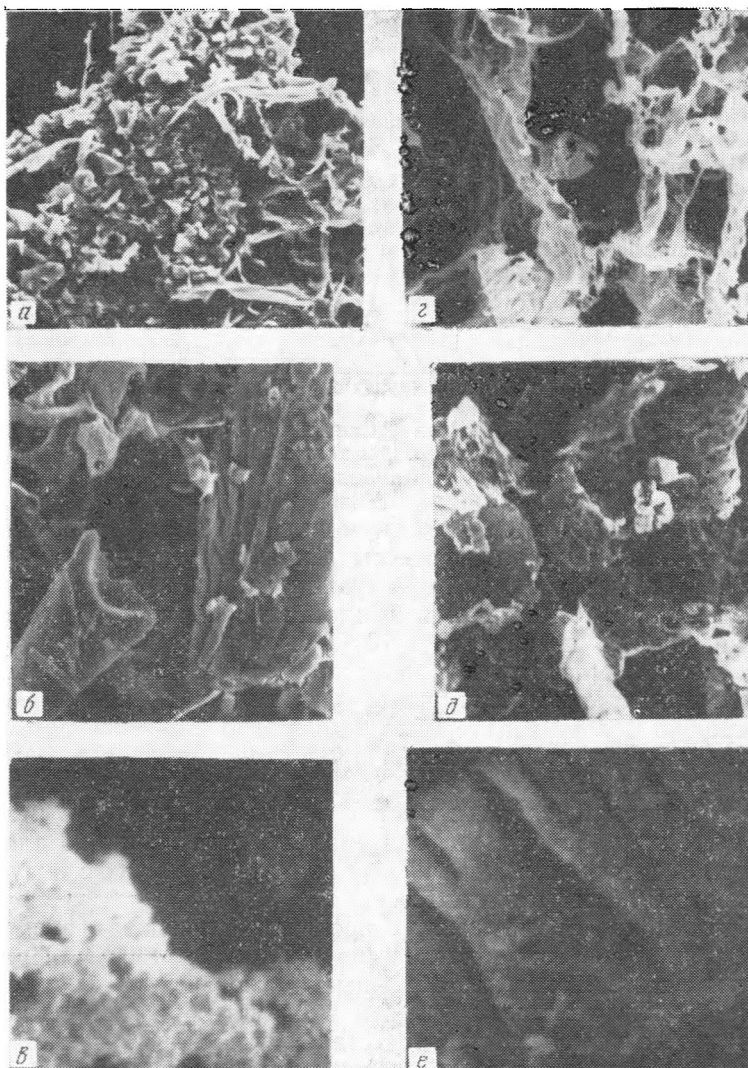


Рис. 3. Морфология поверхности препаратов при различных увеличениях.
 а, б, в — гумат натрия; г, д, е — комплекс гумат-симазин.

связь его с гуматом натрия. Такая связь по уровню энергии близка к химической, что свидетельствует о хемосорбционном воздействии симазина и макромолекулы гуминовой кислоты.

Представляет интерес сопоставление электронно-микроскопических препаратов гумата натрия и его комплекса с симазином в целях выяснения возможности изменения их макроструктуры при образовании комплекса. Предварительный просмотр препаратов гумата натрия и его комплекса (до покрытия их металлической пленкой) проводили на стереоскопическом бинокулярном микроскопе в отраженном и проходящем свете. Выявлено, что препараты гумата натрия из торфа представляют собой волокнистую массу, состоящую из беспорядочно переплетенных включений. При просмотре отдельных участков поверхности препаратов обнаруживаются плоские нитевидные образования, напоминающие макро- и микрофибриллы. Нитевидные образования имеют пластинчатое строение. Поверхность препаратов комплекса — это хлопьевидные и игольчатые образования с волокнистой структурой. Степень прозрачности каждой разновидности образований различна, что свидетельствует о пластинчатом строении и разной толщине отдельных участков образований. Вся масса препаратов в отраженном свете микроскопа в основ-

ном имеет серебристо-коричневую окраску, но отдельные участки гумата натрия по сравнению с его комплексом темнее из-за мелких темных включений разнообразной формы, находящихся в местах дислокаций дефектов волокон.

Просмотр фотоснимков, полученных с помощью СЭМ, позволяет сделать вывод о большом разнообразии морфологических разновидностей структурных форм исследуемых препаратов.

На рис. 3 (а — е) приведены наиболее удачные фотографии, характеризующие поверхность гумата натрия и его комплекса. Поверхность гумата натрия представляет собой пластинчатые образования разного сложения, для которых характерно слоистое строение с угловатыми и сглаженными контурами (рис. 3, а — е). Микроучастки с менее рыхлым сложением представлены в основном листоподобными структурами, на поверхности которых прослеживаются мелкие округлые частицы размером 2,0—6,8 мкм. На поверхности пластинчатых образований видна текстурированность в виде одного преобладающего направления. Среди нитевидных образований встречаются полые конусовидные и микронитевидные структуры, на поверхности которых имеются выпуклости губчатого строения. При более детальном просмотре микроучастков поверхности можно заметить тонкую однородную зернистость выпуклостей на конусовидных структурах.

На препаратах гумат-симазина (рис. 3, з — е) видны нитевидные образования, но в них преобладают листоподобные сетчатые структуры. Агрегаты более крупного сложения характеризуются пористой структурой, величина пор 0,1—0,5 мкм. Пористость в виде поперечных микро- и макротрещин размером 1—5 мкм при диаметре нитей 6,5 мкм свойственна отдельным микроучасткам нитевидных образований. У крупных агрегатов форма нечеткая, округлая, по периферии формируются цепочки, состоящие из частиц шаровидной формы, диаметр которых в 150 раз меньше, чем у агрегата. На нитевидных образованиях цепочечные структуры расположены по всей поверхности, особенно четко это прослеживается на микроучастках с поперечной трещиноватостью.

Применение метода СЭМ позволило выявить определенные микро-морфологические изменения на поверхности исследуемых препаратов. Поверхность препарата гумат-натрия представляет собой пластинчатые образования, отдельные микроучастки этой поверхности имеют листоподобную и нитевидную структуры. При детальном просмотре данных структур выявлена их текстурированность, на поверхности отдельных конусовидных и микронитевидных структур прослеживаются выпуклости губчатого строения с тонкой однородной зернистостью. Симазин практически не влияет на структуру поверхности исходного гумат-натрия. Существенные различия выявлены только для листоподобных структур сетчатого строения. Поверхность крупных агрегатов характеризуется рыхлой сетчаткой структурой, а отдельные микроучастки нитевидных образований имеют высокую степень пористости в виде поперечных микро- и макротрещин. Среди нитевидных образований мы уже не встречаем полых конусовидных и микронитевидных структур с выпуклостями губчатого строения.

Формирование на поверхности крупных агрегатов сетчатого строения микрочастиц шаровидной формы дает основание говорить о существенном воздействии симазина на микрорельеф исходного гумат-натрия. Эти микрочастицы обнаружены только на микроучастках поверхности с поперечной трещиноватостью.

Таким образом, применение методов ПМС и СЭМ позволило обнаружить изменения в пространственной макроструктуре гумата натрия под действием симазина. Полученные данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии симазина и гумата натрия образуются прочные хемосорбционные связи, одновременно происходит как бы «разрыхление» макроструктуры гумата натрия вследствие пространственного высвобождения нестабильных фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Г. В., Воловник Л. Л. Сорбция пестицидов коллоидами почвы (обзор). — Химия в сельск. хоз-ве, 1976, № 9, с. 47—58. — 2. Кузнецова И. А., Вожик Т. Л., Круглов Ю. В., Гордиенко Б. А. Продукты взаимодействия гумата натрия с гербицидом симазинном, их физико-химические и биологические характеристики. — Тр. ВНИИСХМ, 1985, т. 55, с. 71—77. — 3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 4. То м а щ у к А. Ю. Исследование состава, свойств и структурных особенностей фракции гуминовых кислот чернозема Северного Казахстана. — Автореф. канд. дис. М., 1982. — 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—208. — 6. Vollag J. M., Loll L. — *Experientia*, 1983, vol. 39, N 11, p. 1221—1231. — 7. Chen Y., Schnitzer M. — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1976, vol. 140, N 5, p. 682—686. — 8. Khan S. U. — *J. agric. Food Chem.*, 1980, vol. 28, p. 1096—1098. — 9. Senesi N., Festini C. — *Geodenma*, 1982, vol. 28, N 2, p. 129—146. — 10. Varadachari Chadriha, Barmen Alohe K., Grosh Kunal. — *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 1983, vol. 31, N 1, p. 28—30.

Статья поступила 26 марта 1987 г.

SUMMARY

Changes in spatial macrostructure of natrium humate due to inclusion of simazine were discovered by using pyrolytic mass-spectrometry and scanning electronic microscopy technique in studying the products of natrium humate and simazine interaction.

Under interaction between simazine and humic acid, stable chemisorptive bonds are formed, and at the same time a kind of "loosening" of natrium humate molecule takes place due to spatial detachment of instable fragments.