

УДК 631.47.56:543.813

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ ПРИ ВНЕСЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИЗВЕСТКОВАНИИ

Е. С. БРОДСКИЙ, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, И. М. ЛУКАШЕНКО,
И. А. ШИЛЬНИКОВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ
(Кафедра физической и коллоидной химии)

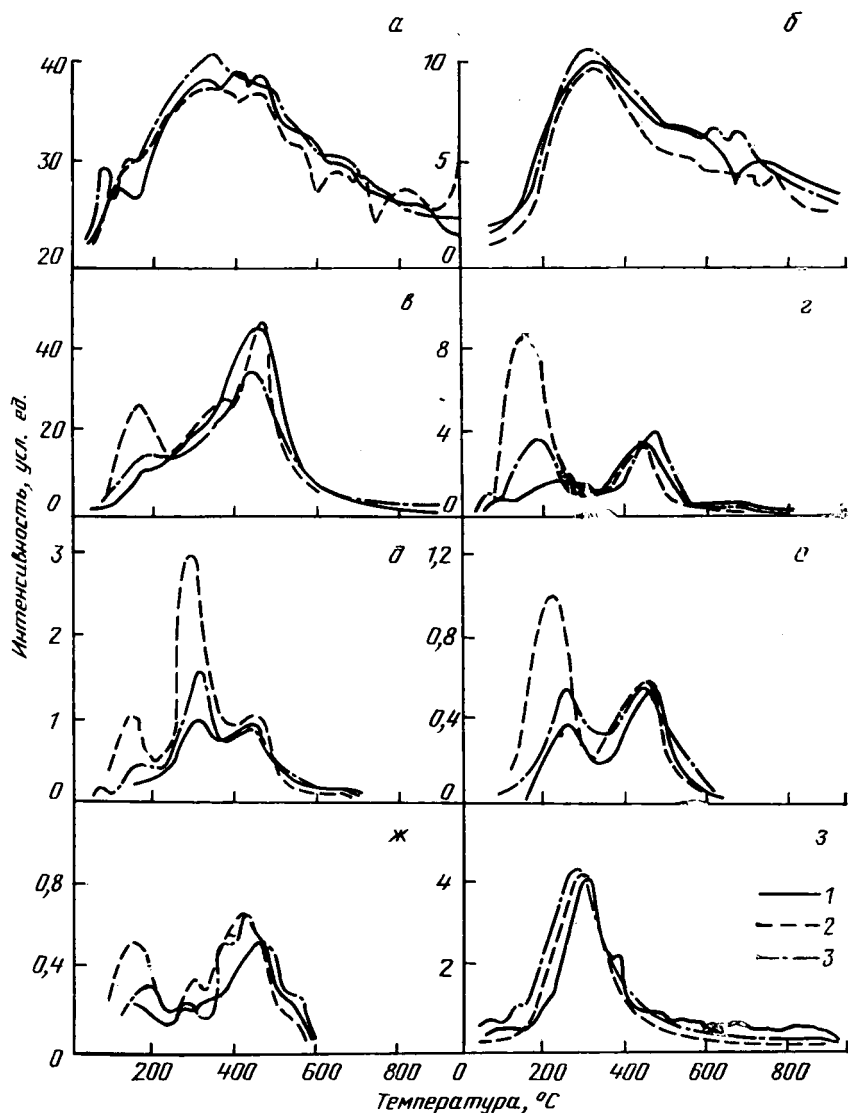
С помощью пиролитической масс-спектрометрии изучены структурные изменения органического вещества дерново-подзолистой почвы при внесении минеральных удобрений и известковании. В результате увеличения кислотности повышается доля лабильной части органического вещества почвы.

Применение физиологически кислых форм минеральных удобрений обычно приводит к ухудшению физико-механических, физико-химических и биологических свойств почвы. Известкование почвы устраняет избыточную кислотность, при этом увеличивается содержание обменного и водорастворимого кальция, улучшаются физико-механические и биологические свойства, что сказывается на состоянии органического вещества почвы, процессах разложения поступающих в нее удобрений, пожнивных и корневых остатков. Известкование оказывает влияние на качественный состав гумуса: уменьшается растворимость гуминовых кислот и в меньшей степени фульвокислот, гуминовые кислоты переходят в малоподвижные соединения — гуматы кальция и другие труднорастворимые соединения [3]. Представляет интерес изучение изменений структуры органического вещества почвы при внесении минеральных удобрений и известковании.

Одним из эффективных методов исследования структуры органического вещества почв является пиролитическая масс-спектрометрия [2]. Этот метод использовался нами для изучения структуры органического вещества почвы при изменении ее кислотности. Были взяты образцы дерново-подзолистой почвы из трех вариантов многолетнего лизиметрического опыта: 1) без удобрений (pH — 4,5; $N_{об}$ — 0,3 мэкв на 100 г; H_r — 3,8 мэкв на 100 г); 2) с внесением минеральных удобрений (соответственно 4,0; 0,2; 6,2); 3) с применением удобрений на фоне двойной по H_r нормы известковой муки (соответственно 6,2; 0,0; 1,4).

При проведении исследований использовали установку, включающую масс-спектрометр MX 1303 с модифицированной системой регистрации масс-спектров, и присоединенный к нему пиролизер микрореакторного типа [1]. В пиролизер помещали пробу почвы (5—10 мг) в кварцевом капилляре и пиролизовали в вакууме, нагревая до 1000 °C со скоростью около 20 °C в 1 мин, масс-спектры продуктов пиролиза регистрировали через каждые 30 °C. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом, энергия электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 250 °C.

Масс-спектры продуктов пиролиза всех трех образцов качественно подобны. При температуре пиролиза до 100 °C в масс-спектрах четко видны пики ионов, которые соответствуют газам, входящим в состав воздуха и десорбируемым из пробы: пары H_2O (t/e 17, 18), O_2 (32), N_2 (28), CO_2 (44), Ar (40). При более высоких температурах становится заметным выделение продуктов деструкции органического вещества почвы, о чем можно судить в основном по пикам ионов алифатических и алициклических кислородсодержащих соединений: участки го-



Масс-термограммы продуктов пиролиза почв.

1, 2, 3 — варианты опыта; а — полный ионный ток; б — m/z 44; в — полный ионный ток без пиков ионов простых газов; г — m/z 57; д — m/z 95, 96; е — m/z 91, 119, 133; ж — m/z 107; з — m/z 30.

монологических рядов ионов т/е 43—85 (с аномально интенсивным пиком иона т/е 57), 56—84, 41—97, 67—109. Распределение интенсивностей пиков этих ионов в гомологических рядах показывает, что они не являются осколками длинных цепей, так как нет характерного резкого уменьшения интенсивности при переходе к ионам с большими массами. Интенсивность пиков, специфичных для ароматических структур (т/е 78, 91 и др.), незначительная.

При увеличении температуры пиролиза в масс-спектрах возрастает относительная интенсивность пиков ионов, соответствующих ароматическим структурам: алкилфуранам (т/е 67,81), бензолу (78), алкилбензолам (91), ароматическим эфирам (106, 119, 133), индолам (117, 131), нафталину (128), алкилнафталинам (141) и полициклическим ароматическим соединениям (154, 165, 167). По мере увеличения температуры пиролиза уменьшается вероятность образования ароматических гетероатомных структур и повышается относительное содержание в продуктах пиролиза ароматических углеводородов.

При наиболее высоких температурах пиролиза (вплоть до 1000 °С) в масс-спектрах имеются лишь пики ионов, соответствующие низкомолекулярным продуктам: бензолу, алкилбензолам и нафталину.

Масс-термограммы характеризуют относительную силу связи структурных фрагментов органического вещества почвы. Для сравнения масс-термограмм для разных образцов их нормировали по отношению к интегральному полному току (исключая вклад простых газов). Масс-термограммы по полному ионному току, характеризующие общий выход продуктов пиролиза для всех трех образцов, близки (рисунок, *а*). Основные процессы разложения и выделения летучих продуктов происходят в интервале температур 200—600 °С. По форме кривые выделения H₂O (т/е 18) для всех трех образцов практически не различаются. На масс-термограммах выделения CO₂ (т/е 44), отражающих процессы декарбоксилирования, имеются широкий максимум в области 300—330 °С и медленный спад с большим числом локальных максимумов при дальнейшем повышении температуры (рисунок, *б*). Форма кривых для образцов 1 и 3 почти одинаковая, кривая для образца 2 на начальном участке и в области медленного спада после максимума располагается несколько ниже, чем две другие. Следовательно, при увеличении кислотности почвы в результате внесения удобрений заметно меняется состояние карбоксильных групп в органическом веществе почвы, а известкование препятствует этому изменению. Различие кривых в области высоких температур пиролиза указывает на то, что изменению подвержены в основном сильно связанные карбоксильные группы.

Термограмма, соответствующая сумме всех продуктов деструкции (кроме H₂O, N₂, CO, O₂, CO₂) имеет два пика: в области 100—200 °С с максимумом при 150 °С и в области 300—550 °С с максимумом при 450 °С (рисунок, *в*). Первый пик соответствует отщеплению сравнительно слабо связанных фрагментов, на втором этапе происходят основные процессы разложения органического вещества. На термограмме образца 2 первый пик значительно больше, чем на двух других термограммах, второй пик практически одинаковый на всех трех кривых. Следовательно, повышение кислотности почвы приводит к некоторому увеличению доли лабильной части органического вещества.

Масо-термограмма для иона т/е 57 характеризует разложение полисахаридных структур (рисунок, *г*). Она имеет два четко выраженных пика: в области 150—200 и 350—550 °С. Первый пик наибольший для образца 2 и наименьший для образца 1. При увеличении кислотности почвы в результате внесения удобрений значительно возрастает количество слабосвязанных сахаридных структур. Вследствие известкования уменьшается относительное количество этих групп, но оно остается более высоким, чем в исходной почве. Различия пика на термограмме в области более высоких температур для разных образцов незначительные.

Пики ионов т/е 95, 96 соответствуют продуктам разложения других полисахаридных структур (рисунок, *д*). Термограмма суммарной интенсивности этих пиков имеет три максимума: на начальном этапе разложения в области 100—200 °С (для образца 1 максимум в данной области температур отсутствует), в областях 200—350 и 350—550 °С. Высота первых двух максимумов на термограмме образца 2 больше, чем на термограммах двух других образцов.

Что касается ароматических продуктов пиролиза (т/е 91, 119, 133), повышенная интенсивность их образования на начальном этапе (200—350 °С) характерна для образца 2 (рисунок, *д*), в основной области разложения (300—650 °С) высота максимума на термограмме для всех трех образцов одинаковая. Такой же характер свойствен термограммам (рисунок, *ж*), отражающим процесс выделения алкилфенолов (т/е 107).

Масс-термограммы ионов т/е 30 (предположительно CH₃NH⁺ — характерный осколочный ион аминокислот), 58 (характеристический

ион кетонов) и 15 (предположительно NH^+) имеют пик с максимумом при 300 °С (рисунок, з). По-видимому, в этой области температур происходят основные процессы разложения белковоподобных структур. Высота максимумов на термограммах ионов m/e 15 и 30 для всех трех образцов одинаковая, на термограмме иона m/e 58 высота максимума для образца 1 меньше, чем для двух других.

Таким образом, как показывают результаты анализа масс-термограмм, характеризующих выделение разных продуктов пиролиза, процессы изменения структуры органического вещества, происходящие при относительно высоких температурах (400—550 °С), у разных образцов почвы мало различаются. Следовательно, изменение кислотности почвы при внесении минеральных удобрений и известковании не приводит к значительному изменению структуры органического вещества. Однако структура более лабильной части органического вещества, менее прочно связанной и поэтому деструктирующей при более низких температурах, при изменении кислотности почвы меняется. Повышение интенсивности выделения соответствующих продуктов пиролиза при указанных температурах для образца 3 указывает на увеличение доли лабильной части органического вещества (полисахаридных структур, белковоподобных веществ, ароматических эфиров) при возрастании кислотности почвы. Следует отметить, что при деструкции в этом температурном интервале происходит отщепление не только функциональных групп и небольших фрагментов, но и сравнительно больших структурных фрагментов.

Заключение

С помощью пиролитической масс-спектрометрии изучены структурные изменения органического вещества дерново-подзолистой почвы при внесении минеральных удобрений и известковании. В результате повышения кислотности почвы увеличивается доля лабильной части органического вещества, включающей главным образом сахаридные и другие кислородсодержащие соединения, белковоподобные остатки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С. Анализ гумусовых веществ с помощью масс-спектрометрии. — Сельск. хоз-во за рубежом, 1981, № 5, с. 7—13. — 2. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1980. — 3. Шедеров С. Г., Воробьева В. А. Действие извести на подвижность и качественный состав гумуса почвы. — В сб.: Вопросы известкования кислых почв. Материалы координац. конф., посвященной 50-летию начала научной деятельности академика О. К. Кедрова-Зихмана. Горки, 1973, с. 56—62.

Статья поступила 27 апреля 1987 г.

SUMMARY

Structural changes of organic matter in soddy-podzolic soil after application of mineral fertilizers and liming have been studied by means of pyrolytic mass-spectrometry. Due to higher acidity, the portion of labile part of organic matter increases.