

ТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ ПОД ВЛИЯНИЕМ УДОБРЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 2

© 2020 г. Л. К. Шевцова¹, В. А. Черников², М. В. Беличенко^{1,*},
О. В. Рухович^{1,**}, О. И. Иванова¹

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н. Прянишникова
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия*

² *РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева
127550 Москва, ул. Тимирязевская, 49, Россия*

**E-mail: mvbelichenko@gmail.com*

***E-mail: o_ruhovich@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.10.2019 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Представлены результаты исследования, дополняющие первое сообщение [1] новыми данными об изменении свойств и молекулярной структуры гуминовых кислот (ГК) почвы при воздействии длительного применения различных систем удобрения, полученные при использовании новых современных методов: дифференциально-термического анализа, в сочетании с пиролитической масс-спектрометрией. Это позволило не только исследовать структуру гумусовых кислот, но и идентифицировать продукты их деструкции, выделяющиеся при термических эффектах. Исследования показали, что длительное применение различных систем удобрения оказывало существенное воздействие на гумусное состояние почв на всех уровнях – от запасов углерода, качественных характеристик гумуса до молекулярных свойств и структуры макромолекулы ГК, что проявлялось в снижении устойчивых к пиролизу циклических структур, разрушающихся при температуре 600–1000°C и увеличении периферических алифатических компонентов, деструктурирующих при *t* до 400°C. Это, в свою очередь, приводило к увеличению содержания подвижных, активных, быстро разлагаемых компонентов состава гумуса почв и уменьшению его устойчивости к внешним природным и техногенным вызовам.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, молекулярные свойства, структура, длительные опыты, удобрения, дифференциально-термический анализ, пиролиз-масс-спектрокопия.

DOI: 10.31857/S0002188120110095

ВВЕДЕНИЕ

Использование термографического метода анализа дает возможность характеризовать молекулярную структуру гумусовых кислот. Работами ряда исследователей установлено, что деструкция гумусовых веществ в процессе пиролиза позволяет количественно учесть соотношение в молекулах гумусовых кислот ядерных и периферических группировок, что определяет их свойства, способность к химическим реакциям, устойчивость к микробиологическому воздействию, подвижность, и является показателем степени их зрелости. Дифференциально-термический анализ четко демонстрирует двухкомпонентный состав гумусовых кислот, наличие ядерной части молекулы,

устойчивой к воздействию температур, подвергающейся деструкции только в высокотемпературной области и периферической части, представленной алифатическими компонентами, подвергающимися деструкции в низкотемпературной области [2–10]. Термический анализ был использован рядом авторов для установления генетических особенностей почв разных типов, изменения химической структуры гумусовых кислот по профилю почвы [2, 3, 6, 7]. В то же время влияние антропогенных факторов на химическую структуру органического вещества почв, его термоустойчивость пока еще слабо изучено.

Цель работы – методами дифференциально-термического и пиролиз-масс-спектрометриче-

ского анализом исследовать гуминовые кислоты (ГК), выделенные из почв контрастных вариантов длительных полевых опытов: контроль (без удобрений), системы органических удобрений, системы минеральных удобрений (НРК), расположенных на основных типах почв.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования и методы выделения и подготовки препаратов ГК изложены в сообщении 1 [1]. Для дифференциально термических исследований препараты гуминовых кислот из дерново-подзолистых и черноземных почв Мироновского НИИ селекции озимой пшеницы (Украина) исследовали на установке системы Ф. Паулик, Дж. Паулик, Л. Эрдеи (Венгрия), применяя следующий режим съемки: скорость поднятия температуры – 5°С/мин, продолжительность нагрева – 200 мин, интервал нагрева – 20–1000°С. Навеска препаратов составляла 30–100 мг, размещалась между слоями прокаленного Al_2O_3 .

Гуминовые кислоты, выделенные из почв длительных опытов Галле (Германия) и Аккавакской опытной станции (Узбекистан) исследовали на установке фирмы “Nereus” (США). Скорость съемки 50°С/мин, навеска образца – 0.8 мг, продолжительность нагрева от комнатной температуры до 1000°С – 200 мин.

Различный режим съемки, определенный использованными приборами, проявлялся в количестве эффектов и их интенсивности, поэтому трудно сравнивать термограммы, полученные для различных типов почв. Однако исследовать действие различных систем удобрения в пределах вариантов опыта возможно.

Следует учесть, что результаты анализа: количество эндо- и экзо-термических эффектов, температура их возникновения, величина потери массы, которой сопровождаются эти реакции, в большой степени определялись условиями проведения анализа и зольностью препарата. Например, по данным [8], наличие в золе двухвалентных ионов: Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и др., а также Fe^{3+} и Al^{3+} смещали второй эффект в область пониженных температур. Отмечали [4, 9], что существует прямая связь между содержанием золы в гумусовых кислотах и их термостабильностью.

Большое значение имеет скорость нагрева препарата. При длительном нагреве гуминовые кислоты разрушаются на 40–60% даже при 170°С. Уменьшение скорости нагрева снижает температуры эффектов и их интенсивность [4].

Работая на дериватографе, необходимо учитывать и величину навески препарата. При большой навеске эффекты выражены более четко, температура возникновения экзотермических реакций увеличивается в сравнении с малой массой препарата [4]. В то же время высокая чувствительность термовесов фирмы “Nereus” позволяет исследовать очень маленькие навески препаратов.

Дериватограммы гуминовых кислот, выделенных из почв опыта Мироновского НИИ в вариантах контроль, навоз, НРК, представлены на рис. 1, где четко видно, что кривые дифференциального термического анализа (ДТА) для маленьких навесок дают только один эффект в области 380°С. Даже эндотермический эффект, наиболее характерный для гуминовых кислот, соответствующий потере гигроскопической воды, на этих кривых отсутствует. В виде небольшого плеча намечаются эффекты в области 220–280°С. В то же время кривые ДТА четко указывают на наличие 3-х пиков потери массы (в том числе и потери воды). Увеличение навески до 60 мг при том же режиме съемки приводит к заметному проявлению эндотермического эффекта при $t = 100–110^{\circ}C$ и смещению третьего эффекта в высокотемпературную область. Теперь он проявляется при $t = 460–480^{\circ}C$. Второй эффект, слабо выраженный при массе образца 30 мг, остается таким же нечетким, его температура практически не меняется.

Значительное уменьшение зольности препарата с 27.5 до 5.0% путем центрифугирования 0.1% н. раствора NaOH и гуминовой кислоты при 14000 об./мин, как это было проведено с гуминовой кислотой, извлеченной из почвы того же опыта, в варианте с применением максимальной дозы навоза, способствовало еще большему смещению второго и третьего эффектов в высокотемпературную область (рис. 2). Теперь они проявляются соответственно при $t = 360$ и $510^{\circ}C$. В обеззоленном препарате ясно проявился второй экзотермический эффект. Эти данные важны, в основном, с точки зрения методических подходов к исследованию гумусовых веществ почв методом дериватографии. Они указывают на необходимость строгого соблюдения идентичных условий для работы со сравниваемыми объектами в отношении величины навески препаратов и содержания в них золы. Характер термических эффектов настолько различен, что можно сравнивать данные, полученные на разных приборах (дериватограф производства ВНР и термовесы – США).

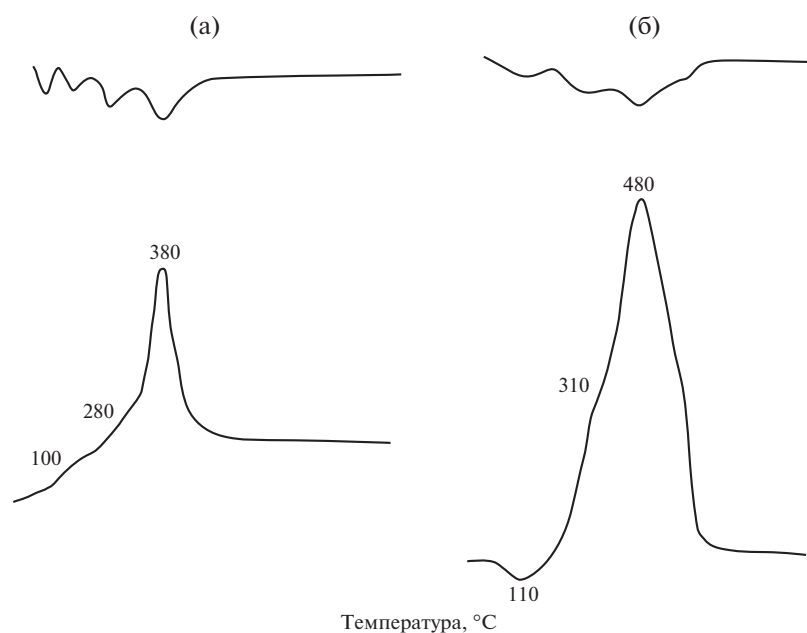


Рис. 1. Дериватограммы ГК почв опыта Мироновского НИИ пшеницы (контроль): (а) – навеска ГК 30 мг, (б) – навеска ГК 60 мг.

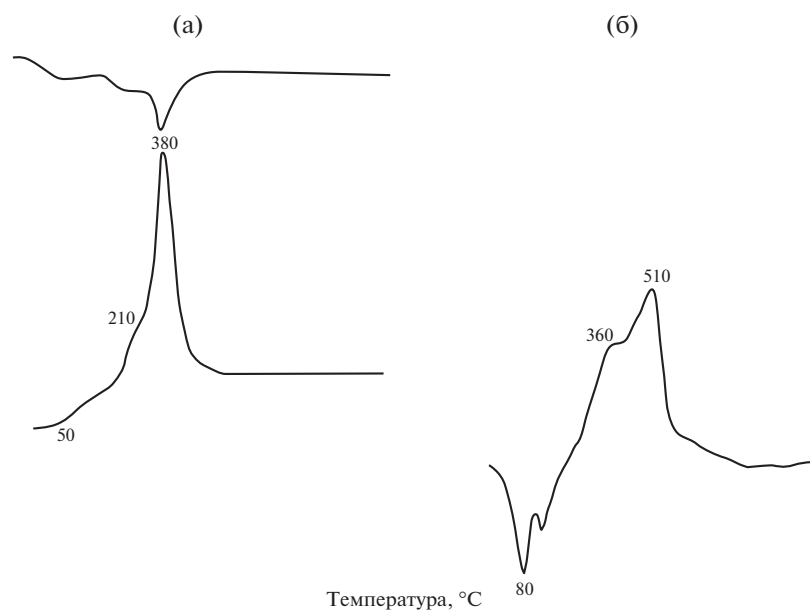


Рис. 2. Дериватограммы ГК почв опыта Мироновского НИИ пшеницы (навоз, максимальная доза): (а) – зольность ГК 27.5%, (б) зольность ГК 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По литературным данным, дериватограммы гумусовых кислот характеризуются наличием 3–6 и более максимумов на кривых ДТГ и ДТА, показывающих, что в ходе их пиролиза происходит ряд превращений: расщепление углеродного скелета, отщепление функциональных групп, конденсация как исходных веществ, так и продуктов

их превращения, отщепление водорода и выделение свободного углерода [4, 7, 11].

Все эффекты условно можно разделить на 3 области:

1. Область удаления адсорбционной воды (80–120°C). Начало эффектов наблюдается уже при 50–60°C, что явно связано с обезвоживанием препаратов.

2. Низкотемпературная область (200–400°C). Здесь происходит термическое разрушение боковых алифатических цепочек, отщепление функциональных групп и частичное окисление образовавшихся продуктов, т.е. происходит разрушение структурных компонентов, входящих в состав периферической части молекул гумусовых кислот.

3. Высокотемпературная область (400–600°C и более), в которой происходит разрушение более устойчивых алифатических цепей, предположительно соединяющих между собой ароматические кольца, отщепление более устойчивых функциональных групп, а также отдельных гетероциклов и ароматических колец. Выше 600°C может происходить деструкция конденсированной ароматики, выделение углерода и его окисление. Термогравиметрическая характеристика гуминовых кислот разных типов почв представлена в табл. 1.

Кривые ДТА и ДТГ гуминовых кислот разных типов почв резко отличаются по количеству эффектов. Наиболее просто происходит пиролиз гуминовых кислот дерново-подзолистых и сероземных почв. В этом случае отмечено всего 3 эффекта: 2 – в низкотемпературной и один – в высокотемпературной области. Что касается гуминовых кислот из черноземных почв опыта Германии, то в высокотемпературной области они дают 5 эффектов, сопровождавшихся значительной потерей массы.

Гуминовые кислоты типичных сероземов давнего орошения характеризуются четкой дифференциацией алифатических и ядерных структур, выражаемых одним экзотермическим эффектом в низко- и высокотемпературной области соответственно при $t = 350\text{--}380^\circ$ и $610\text{--}675^\circ\text{C}$.

Полная деструкция гуминовых кислот, выделенных из дерново-подзолистой почвы, заканчивается уже при температуре 400–480°C, что указывает на слабое участие устойчивых циклических компонентов в их структуре. Данные термографического анализа указывают на различия в структуре гуминовых кислот почв разных типов при длительном применении различных систем удобрения.

Для количественной оценки участия периферических радикалов и центральных (ядерных) группировок в построении молекул гумусовых кислот было предложено использовать коэффициент Z – отношение потери массы вещества в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области [6, 8]. Следует отметить, что температурные пределы этих обла-

стей условны, ибо они устанавливаются на основе экспериментально полученных термограмм, и для отдельных гумусовых кислот эти пределы могут изменяться. Различные температурные пределы могут быть у одних и тех же веществ в зависимости от скорости проведения пиролиза. Важно также учитывать, что исследованы подвижные гуминовые кислоты (1-фракция, без декальцирования почвы).

Наиболее низкие величины коэффициента Z отмечены в вариантах с длительным применением минеральных систем удобрения, что указывает на уменьшение в атомных структурах гуминовых кислот этих вариантов устойчивых фракций и увеличение подвижных, легко разлагающихся периферических структур.

В то же время в черноземных почвах длительного опыта “вечная рожь”, Германия (самый продолжительный опыт в нашем исследовании) ядерная часть молекулы гуминовых кислот представлена большим набором компонентов различной термической устойчивости, деструкция которых сопровождается каскадом экзотермических эффектов.

На основании показателя Z можно говорить о тенденции к увеличению периферической части молекулы ГК при длительном воздействии удобрений, особенно минеральных систем, в сравнении с контролем и уменьшении центральных (бензоидных), устойчивых структур. Для черноземов Мироновского НИИ и опыта “вечная рожь” в Германии величины коэффициента Z значительно больше, что указывает на обогащение черноземных почв большим разнообразием органических веществ, в том числе подвижных, быстро разлагаемых фракций, что сохраняет даже в условиях многолетнего использования статус высокоплодородных почв.

Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования изменений структуры гуминовых кислот почвы под влиянием удобрений. Наиболее перспективным способом исследования химической структуры высокомолекулярных органических веществ является сочетание термического разложения с масс-спектрометрической идентификацией продуктов деструкции. Этот метод используют сравнительно недавно для исследования гумусовых веществ как в нашей стране [7, 12–14], так и за рубежом [10, 11].

Нами совместно с кафедрой физической и коллоидной химии ТСХА был использован этот метод для выявления состава химических соединений, образующихся при термических эффектах ГК, выделенных из образцов черноземных почв

Таблица 1. Термогравиметрическая характеристика гуминовых кислот почв

Длительность наблюдений, число лет	Вариант опыта	Т°-термоэффекта (над чертой) Потеря массы ГК,% (под чертой)			Коэффициент Z*
		удаление воды	периферическая часть	ядерная часть	
Соликамская опытная станция, севооборот, дерново-подзолистая легкосуглинистая почва					
36	Контроль	50°/14.0	280°/25.0	400°/57.0	0.44
	Навоз	50°/13.0	310°/27.0	430°/55.0	0.49
	НПК	60°/13.0	290°/21.0	420°/58.0	0.36
	НПК + известь	70°/14.0	300°/30.0	460°/56.0	0.54
Скерневице (Польша), севооборот, подзолистая песчаная почва					
51	Контроль	80°/6.0	530°/42.6	950°/54.8	0.78
	НПК-(NH ₄) ₂ SO ₄	100°/5.1	350°/30.6	580°/64.3	0.48
ДАОС, севооборот, дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва					
35	Контроль	100°/13	260–330°/21	460°/46	0.46
	N400PK	98°/8.0	260–330°/19	460°/43	0.44
	N600PK	100°/12	269–330°/19	460°/46	0.41
	Навоз	80°/5	230°/15 330°/15	450°/44	0.68
Мироновский НИИ, озимая пшеница, чернозем выщелоченный					
57	Контроль	120°/10.0	300°/22.5 400°/37.5	960°/25.0	2.4
	Навоз	80°/12.5	300°/25.0 440°/37.5	960°/20.0	3.13
	НПК	120°/12.5	300°/25.0 450°/35.0	960°/20.0	3.0
Галле, “вечная рожь”, Германия, черноземовидная глинисто-песчаная почва					
100	Контроль	115°/7.8	350°/22.3	850°/8.7	3.0
			500°/23.3	960°/13.6	
			560°/8.7 650°/11.7		
	Навоз	125°/6.4	325°/18.0	830°/12.7	2.7
			525°/27.4	970°/11.9	
			575°/9.1 650°/10.9		
НПК	130°/7.8	350°/19.3	850°/10.3	2.0	
		525°/25.2	950°/11.8		
		560°/8.9 650°/10.3			
Аккавакская опытная станция, Узбекистан, хлопково-люцерновый севооборот, типичный серозем					
16	Контроль	125°/3.5	325°/25.0	676°/65.0	0.38
	НПК	125°/3.5	380°/28.0	610°/62.5	0.45

*Коэффициент Z – отношение масс низкотемпературных и высокотемпературных эффектов.

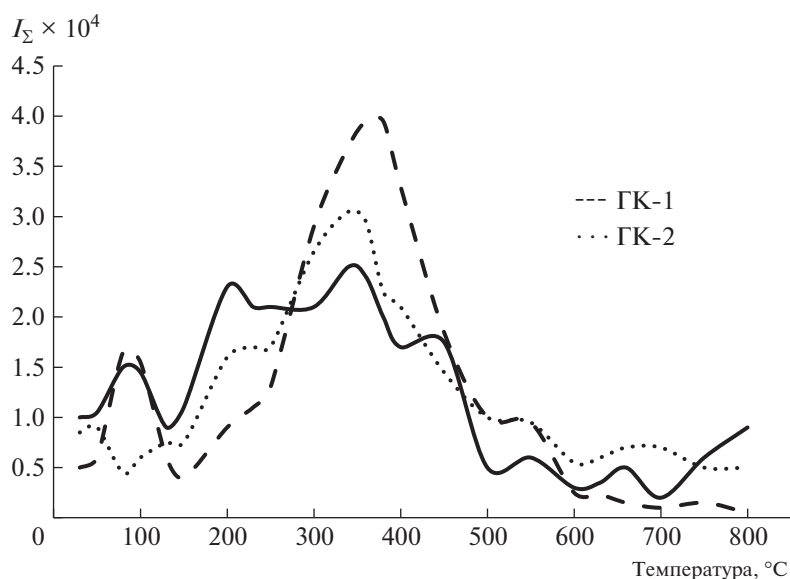


Рис. 3. Масс-термограмма полного ионного тока (ПИТ).

Мироновского НИИ озимой пшеницы. Изучали препараты подвижных гуминовых кислот, извлекаемых 0.1 н. NaOH без декальцирования в вариантах: контроль (без удобрений) (образец 1), органические удобрения (образец 2) и системы минеральных NPK-удобрений (образец 3).

Исследование проводили на установке, включающей пиролизер из нержавеющей стали, присоединенный через вакуумный вентиль к ионному источнику масс-спектрометра МХ-1303. После вакуумирования образца температура увеличивалась от комнатной до 800°C со скоростью 20°/мин, масс-спектры летучих продуктов деструкции регистрировались в диапазоне 15–250 атомных единиц массы через каждые 2 мин, энергия ионизирующих электронов была равна 50 эВ, температура ионного источника 250°C.

Полученные масс-спектры обрабатывали путем измерения интенсивности пиков и выписки их в специальные таблицы гомологических рядов ионов. Качественный анализ масс-спектров продуктов деструкции проводили по характеристическим группам ионов в гомологических рядах, соответствующих молекулярным и осколочным ионам определенных классов соединений, а также по характеру изменения интенсивностей пиков в зависимости от температуры. Основную трудность при анализе масс-спектров продуктов деструкции таких сложных объектов как ГК представляют взаимные наложения масс-спектров разных компонентов. Для учета взаимных наложений использовали корреляционный анализ.

Термограммы по полному ионному току (ПИТ), характеризующие суммарное выделение летучих продуктов пиролиза, показывают наличие 3-х основных температурных областей, в которых происходят основные процессы деструкции ГК: до 150°C, от 150 до 500°C и выше 500°C (рис. 3).

ГК-1 — гумусовые кислоты выделены из почвы контрольного варианта, ГК-2 — из варианта с максимальной дозой навоза и ГК-3 — из варианта с максимальной дозой NPK. Начальная область соответствует разложению наиболее слабо связанных структурных групп. ГК-1 и ГК-2 характеризуются наличием четкого максимума на термограммах в области низких температур пиролиза (80–90°C), на кривой ГК-3 такой максимум отсутствует.

Во второй температурной области, в которой, по-видимому, происходят основные процессы деструкции ГК и выделяется большое количество продуктов деструкции, кривые имеют сложный характер и содержат ряд максимумов. Температурное положение этих максимумов для всех 3-х кривых ГК одинаково, но сами максимумы имеют разную величину. Первый максимум в области 210°C имеет наибольшую величину для ГК-1, соответствующий максимум на кривой для ГК-3 значительно меньше, а для ГК-2 он представляет собой лишь небольшое плечо. Максимум в области 270°C имеет примерно одинаковую величину для всех ГК, но для ГК-2 и ГК-3 он выражен в виде плеча на более интенсивном пике с максимумом в области 330°C. Этот последний сливается с

другим пиком, имеющим максимум в области 360–370°C, который наиболее сильно выражен для ГК-3. На спаде этих больших пиков находится максимум или плечо в области 450°C.

При более высоких температурах пиролиза интенсивность выделения летучих продуктов заметно снижается. В этом случае происходит деструкция наиболее прочно связанных структурных групп и разрушение вторичных структур.

Для характеристики термического поведения разных ГК, отражающего различия в их структуре, можно использовать относительные интенсивности процессов выделения летучих продуктов деструкции на разных этапах пиролиза (оцениваемые по интегральной величине полного ионного тока) (табл. 2). Гуминовые кислоты, выделенные из удобренных почв, характеризуются несколько меньшей относительной интенсивностью выделения летучих продуктов деструкции на первом этапе пиролиза и увеличением на втором. Для ГК-2 характерно относительное уменьшение интенсивности деструкции на третьем этапе пиролиза.

Масс-спектры продуктов деструкции имеют сложный характер, обусловленный наложением масс-спектров большого числа индивидуальных компонентов. На первом этапе пиролиза продукты деструкции ГК содержат ароматические углеводороды (ионы с массами 77.91), ароматические карбоновые кислоты и их сложные эфиры ($m/z = 105, 119, 133, 149$), алкилнафталины ($m/z = 141, 155$). Происходит выделение фенола ($m/z = 94$) (но отсутствуют замещенные фенолы), фуранов ($m/z = 67, 68, 81, 82$). На этом этапе пиролиза наблюдается выделение структурных фрагментов ($m/z = 168, 189, 190, 217, 231, 193$ и др.), точная идентификация которых в данных условиях невозможна. Общий характер масс-спектров типичен для алифатических и алициклических кислотодосодержащих соединений.

На втором этапе разложения общий вид масс-спектров меняется мало, но становится больше интенсивность пиков, несколько увеличивается вклад пиков ионов, характерных для ароматических структур: бензолов, нафталинов, полициклических ароматических соединений ($m/z = 153, 154, 165$ и др.). Группы ионов, соответствующих фурановым соединениям, не выражены достаточно четко в гомологических рядах. Интенсивность выделения фенолов увеличивается при повышении температуры, при этом образуется фенол ($m/z = 94$) его метилзамещенные производные ($m/z = 108, 122$), двухатомные фенолы ($m/z = 110, 124$). Образование фенолов характерно для деструкции лиг-

Таблица 2. Интенсивность процессов выделения летучих продуктов деструкции на разных этапах пиролиза

Этапы пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3
I	0.195	0.151	0.128
II	0.702	0.802	0.769
III	0.101	0.048	0.103

Таблица 3. Выделение H₂O при пиролизе

Этапы пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3
I	0.29	0.19	0.25
II	0.63	0.58	0.59
III	0.07	0.23	0.16
Сумма по отношению к ПИТ	0.045	0.027	0.120

ниновой части органического вещества почвы. В этой области температур в масс-спектрах можно выделить пики ионов с массами 98, 113, 114, 126, 140, 154, 168, 182, которые, по-видимому, соответствуют разложению полисахаридных структур. Интенсивные пики ионов с четкими массами ($m/z = 26, 40, 54$), по-видимому, соответствуют нитрилам, образующимся при деструкции аминокислот и пептидов.

На третьем этапе пиролиза (>500°C) масс-спектры становятся менее интенсивными, наблюдается относительное увеличение интенсивности пиков ионов, соответствующих ароматическим структурам, фенолы практически отсутствуют в продуктах деструкции.

Таким образом, в слабосвязанной части структуры ГК, при сравнительно низких температурах содержатся полисахаридные, лигнинные, аминокислотные компоненты, такие же, как и в основной части структуры, разрушающейся при более высоких температурах. В основной части масс-спектра эти компоненты сильнее связаны между собой и с металлами, образуя сшитую трехмерную структуру, включающую ароматические и алициклические группы.

Термограммы, характеризующие выделение отдельных продуктов деструкции, свидетельствуют о больших различиях в структуре ГК, выделенных из почвы разных вариантов опытов. Прежде всего эти различия связаны с выделением H₂O и CO₂, образующихся из гидроксильных и карбоксильных групп, кроме начального этапа повышения температуры, когда возможны процессы десорбции. Выделение воды при пиролизе характеризуется различными

Таблица 4. Выделение CO₂ при пиролизе

Этапы пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3
I	0.08	0.09	0.05
II	0.54	0.66	0.64
III	0.38	0.25	0.30
Сумма по отношению к ПИТ	0.015	0.028	0.050

Таблица 5. Выделение фенола (масса иона 34) при пиролизе

Этапы пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3
I	0.15	0.12	0.03
II	0.78	0.83	0.89
III	0.07	0.05	0.08
Сумма по отношению к ПИТ	0.0030	0.0069	0.0030

Таблица 6. Выделение белковоподобных веществ (масса 30) при пиролизе

Этапы пиролиза	ГК-1	ГК-2	ГК-3
I	0.20	0.12	0.15
II	0.62	0.75	0.69
III	0.18	0.13	0.16
Сумма по отношению к ПИТ	0.009	0.017	0.013

относительными ее количествами, выделившимися на разных стадиях (табл. 3).

Обращает на себя внимание резкое увеличение общего количества выделяемой воды при пиролизе ГК-3 по сравнению с ГК-1 и ГК-2. В случае ГК-2 и ГК-3, выделенных из удобренных почв, относительная интенсивность выделения воды на последнем этапе пиролиза значительно больше, чем для ГК-1.

Выделение CO₂ также характеризуется тремя этапами (табл. 4). Относительная интенсивность выделения CO₂ для ГК на всех этапах пиролиза близка, лишь для ГК-1 она несколько больше на третьем этапе. Суммарное количество выделившегося CO₂ для ГК-2, и особенно для ГК-3, значительно больше, чем для ГК-1.

Подобные примеры можно продолжить. Хотелось бы привести еще один пример – масс-термограмму для Σ68 и других ионов, характеризующих разложение полисахаридных структур, интенсив-

ный процесс как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной областях пиролиза, соответствующих выделению фуранолов и фурфурола (рис. 3). Кривая ГК-1 в этом случае имеет острый пик в низкотемпературном интервале и широкий пик со сложной структурой в основной области разложения. Кривая ГК-2 имеет такой же характер, но пики имеют большую интенсивность. На кривой ГК-3 пик в низкотемпературной области практически отсутствует. Таким образом, влияние удобрений существенно сказывается на количестве и форме связи гидроксильных и карбоксильных групп.

Выделение фенолов, характеризующих деструкцию лигниновых компонентов ГК (рис. 3), имеет разный характер в вариантах опытов. Масс-термограмма пика иона с массой 94 (фенол) для ГК-1 имеет целый ряд максимумов во всех 3-х областях пиролиза (табл. 5). Кривая для ГК-2, при увеличении общей интенсивности, качественно подобна кривой для ГК-1. Кривая же для ГК-3 не имеет максимума в начальной области пиролиза. А в основной области имеет широкий пик, соответствующий по температуре одному из пиков на сложных кривых для ГК-1 и ГК-2. Общая суммарная интенсивность выделения фенола для ГК-2 значительно больше, чем для ГК-1 и ГК-3.

ГК-2 из почв, удобрявшихся навозом, отличаются большим развитием полисахаридных и лигниновых компонентов в слабосвязанной и в основной части структуры.

Относительные интенсивности выделения белковоподобных веществ, которые приближенно можно характеризовать пиком иона с массой 30, имеет следующие величины (табл. 6). По относительной интенсивности выделения этих продуктов на разных этапах пиролиза все ГК близки между собой. По суммарной интенсивности образования этих продуктов по отношению к интегральному ПИТ гуминовые кислоты, выделенные из удобренных почв, отличаются более высокими показателями.

Термограммы по пику иона с массой 15 характеризуют выделение СН₄, происходящее при сравнительно высоких температурах пиролиза. Для ГК-2 и ГК-3, выделенных из удобренных почв, характерно преобладание более высокотемпературных процессов выделения СН₄ по сравнению с ГК-1, а также увеличение их общей интенсивности.

Таким образом, пиролиз-масс-спектрометрические исследования ГК, выделенных из почв длительного опыта Мироновского НИИ под посе-

вами озимой пшеницы (Украина), в вариантах контроль (без удобрений), навоз и минеральные удобрения (НРК) позволили провести глубокий количественный и структурный анализ органических соединений, выделяющихся при термическом разрушении наиболее ценной группы состава гумуса почв – гуминовых кислот. На основе дериватографических и масс-спектрометрических исследований показано, что сложная, высокомолекулярная система гумусовых веществ при термической деструкции распадается на множество ионных потоков и приводит к значительным изменениям структуры ГК.

ГК-2 (вариант с внесением навоза) отличается более интенсивным отщеплением слабо связанных алифатических и других структурных групп, активным разрушением полисахаридных, лигниновых, аминокислотных компонентов и выделением широкой гаммы алифатических, алициклических, ароматических соединений, главным образом, кислородсодержащих. Интенсивность процессов дегидратации и декарбоксилирования ГК-2 слабее, по сравнению с ГК-1 (контрольный вариант).

Органические удобрения вызывают как бы “разрыхление” структуры ГК, что приводит к ее более интенсивному разрушению в начальном и основном температурных интервалах пиролиза и к относительно малой интенсивности выделения продуктов деструкции при самых высоких температурах.

Внесение минеральных удобрений также увеличивает интенсивность процессов деструкции полисахаридных и белковоподобных компонентов ГК, но сравнительно мало меняет процессы деструкции лигниновых компонентов. Минеральные удобрения приводят к более сильному связыванию периферийных компонентов ГК, вызывая относительное уменьшение продуктов деструкции на первом этапе пиролиза.

Относительно слабосвязанная часть структуры ГК, разрушающаяся при сравнительно низких температурах, включает такие же полисахаридные, лигниновые, аминокислотные фрагменты, которые характеризуют и основную часть структуры ГК, деструктирующую при более высоких температурах.

В основной части структуры эти фрагменты сильнее связаны между собой и с металлами, образуя трехмерную структуру, включающую алифатические, ароматические и алициклические структурные группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химической природы препаративно выделенных гуминовых кислот (ГК) из разных типов почв длительных (16–100 лет) опытов показало, что длительное применение различных систем удобрения оказывает существенное воздействие на химическую структуру, состав и свойства органического вещества почв в сравнении с контролем (без удобрений).

Эти изменения имеют одинаковую направленность в почвах разных генетических типов и проявляются на молекулярном уровне в изменении элементного состава макромолекул гуминовых кислот, повышении содержания метоксильных функциональных групп, уменьшении устойчивости ГК удобренных почв к пиролизу.

Использование современных методов и приборов: дифференциально-термического анализа и пиролитической масс-спектрометрии позволили исследовать структуру и свойства выделенных препаративно гуминовых кислот (ГК), и идентифицировать вещества, выделяющиеся в процессе их пиролиза.

В сообщении 1 [1] было показано, что в отличие от контроля (без удобрения) в вариантах с органическими удобрениями и особенно с системами минеральных удобрений, почвенное органическое вещество трансформируется в подвижные гидрофильные соединения, что указывает на их меньшую химическую зрелость, нахождение на ранних стадиях гумификации.

Дополнительные исследования с использованием современных методов и оборудования, подтверждают и углубляют эти выводы за счет новых данных.

Показано, что ГК почв разных типов существенно различаются по количеству термоэффектов и температуре прохождения полной термической деструкции. Наиболее просто деструкция ГК происходит в малогумусных дерново-подзолистых и сероземных почвах. Полная деструкция отмечена при температуре 400–480°C.

В черноземных почвах длительного опыта с бессменной рожью в Галле (Германия) пиролиз ядерной части молекулы ГК сопровождался каскадом экзотермических реакций в диапазоне 500–970°C.

На основании показаний коэффициента Z, наблюдается тенденция к увеличению периферической части молекул ГК при применении органических и особенно минеральных удобрений в сравнении с контролем и уменьшение центральной, наиболее устойчивой части гуминовых кислот.

Применение метода пиролитической масс-спектрометрии позволило исследовать вещества, выделяющиеся на разных этапах термического разрушения гуминовых кислот в виде потоков ионов, атомов, осколков высокомолекулярных органических соединений. Идентификация выделяющихся фрагментов пиролиза по анализу масс-спектров, характеру и интенсивности ионных потоков, взаимодействию с потоками других соединений позволяет определить классы органических веществ почвы, являющиеся исходным источником соединений, выделяющихся в процессе пиролиза.

Гуминовые кислоты, выделенные из почв варианта с внесением навоза (ГК-2) характеризуются более сложным исходным составом органического вещества почвы в сравнении с другими вариантами.

ГК-3, выделенные из почв, удобрявшихся минеральными удобрениями, отличаются более сильным связыванием периферийных компонентов ГК, вызывая относительное уменьшение продуктов деструкции на первом этапе пиролиза, но сравнительно мало меняют процессы деструкции лигнинных компонентов.

Относительно слабосвязанная часть структуры ГК, разрушающаяся при сравнительно низких температурах, включает такие же полисахаридные, лигнинные, аминокислотные фрагменты, которые характеризуют основную часть структуры ГК, разрушающуюся при более высоких температурах. В основной части структуры эти фрагменты сильнее связаны между собой и с металлами, образуя трехмерную структуру, включающую алифатические, ароматические и алициклические структурные группы.

Полученные результаты четко указывают на возможность направленного воздействия на процессы трансформации гумуса почв, такие, как сохранение устойчивости к усиливающимся климатическим и техногенным вызовам и оптимизации качественного состава почвенного органического вещества путем разработки специальных целенаправленных систем удобрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевцова Л.К., Черников В.А., Сычев В.Г., Беличенко М.В., Рухович О.В., Иванова О.И. Влияние длительного применения удобрений на состав, свойства и структурные характеристики гумусовых кислот основных типов почв. Сообщение 1 // *Агрохимия*. 2019. № 10. С. 3–15.
2. Дубин В.Н. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот основных почв Молдавии: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Кишинев, 1968. 21 с.
3. Орлов Д.С., Дубин В.Н., Елькина Д.Ш. Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почв // *Агрохимия*. 1968. № 1. С. 68–78.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 333 с.
5. Бацула А.А. Характеристика органического вещества основных типов почв левобережной Украины и его изменение при сельскохозяйственном освоении целинных почв: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1974. 18 с.
6. Боинчан Б.П., Кончиц В.А., Черников В.А. Исследование гумусового состояния пахотных черноземных почв республики Молдова дериватографическим методом // *Изв. ТСХА*. 1998. Вып. 2. С. 127–146.
7. Черников В.А. Диагностика гумусового состояния почвы по показателям структурного состава и физико-химическим свойствам: Автореф. дис. ... д-р с.-х. наук. М., 1984. 39 с.
8. Шурыгина Е.А., Ларина Н.К., Чубарова М.А., Кононова М.М. Дифференциально-термический и термовесовой анализ гумусовых веществ почвы // *Почвоведение*. 1971. № 6. С. 35–44.
9. Драгунов С.С. Химическая природа гуминовых кислот // *Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения*. Днепропетровск: Днепропетровский СХИ, 1980. Т. VII. С. 5–21.
10. Schnitzer M. Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soils widely differing climatic zones. Vienna: IAEA, 1977. V. 2. P. 117–131.
11. Saiz-Jimenez C., Haider K., Meuzelaar H.L.C. Comparisons of soil organic matter and its fractions by pyrolysis mass-spectrometry // *Geoderma*. 1979. V. 22. № 1. P. 25–37.
12. Хмельницкий Р.А., Черников В.А., Лукашенко И.М. Исследование состава и свойств гумусовых кислот почв комплексом физико-химических методов // *Проблемы почвоведения. Советские почвоведы к 12-му Международ. конгр. почвоведов*. М.: Знание, 1982. С. 37–41.
13. Шевцова Л.К., Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Хмельницкий Р.А., Рябченко С.И. Исследование изменений структуры гуминовых кислот и фульвокислот черноземной почвы методом ПМС при внесении удобрений // *Изв. ТСХА*. 1985. № 4. С. 78–84.
14. Бродский Е.С., Никитин Л.Я., Лукашенко И.М., Шевцова Л.К. Анализ гуминовых кислот почв методом пиролитической масс-спектрометрии // *Почвоведение*. 1983. № 1. С. 91–99.

Thermal Characteristics and Application of Pyrolytic Mass Spectrometry to Study Changes in the Structure of Humic Acids under the Influence of Fertilizers. Message 2

L. K. Shevtsova^a, V. A. Chernikov^b, M. V. Belichenko^{a, #},
O. V. Rukhovich^{a, ##}, and O. I. Ivanova^a

^a D.N. Pryanishnikov All-Russian Research Institute of Agrochemistry
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia

^b RSAU—K.A. Timiryazev Moscow Agricultural Academy
ul. Timiryazevskaya 49, Moscow 127550, Russia

[#] E-mail: mvbelichenko@gmail.com

^{##} E-mail: o_ruhovich@mail.ru

It was presented research results complementing Message 1 [1], on the effects of the long-term use of various fertilizer systems on the molecular structure and properties of humic acids (HA) using new methods: differential thermal analysis, and pyrolytic mass spectrometry, which allows not only to investigate the structure of humic acids, but also to identify the degradation products released during the thermal effects of HA preparations. Complementary studies have shown that long-term use of various fertilizer systems has a significant impact on the humus state of the soil at all levels, from carbon stocks and its quality characteristics to molecular properties and structure. Complementary studies have shown that long-term use of various fertilizer systems has a significant impact on the humus status of the soil at all levels, from carbon stocks and its quality characteristics to molecular properties and structure. This is manifested in a decrease in the composition of HA of pyrolysis-resistant cyclic structures that break down at temperatures up to 600–1000°C and an increase in peripheral aliphatic components that decompose at t to 400°C, which in turn increases the content of mobile, active, rapidly decomposable components of soil humus and reduces its resistance to external natural and technogenic challenges.

Key words: humic acids, molecular properties, structure, long-term experiments, fertilizers, differential thermal analysis, pyrolysis-mass spectroscopy.