

УДК 631.445.4:631.42

Б. Б. Паляниця<sup>1</sup>, О. Л. Тонха<sup>2</sup>, Т. В. Кулик<sup>1</sup><sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйка НААН Укрвіни<sup>2</sup>Національний університет біоресурсів і природопольовання України

## ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ДЕСОРБЦІЙНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯКІСНОГО СКЛАДУ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ЧОРНОЗЕМІВ

*Проаналізовано криві залежності тиску від температури термолізу зразків ґрунту. Ідентифіковано основні продукти та стадії термолізу для характеристики якісного складу гумусових речовин варіанта абсолютної цілини і розораної ділянки Українського степового природного заповідника (відділення «Хомутовська цілина»). Отримано лінійну залежність між умістом гумусу чорнозему звичайного та інтенсивністю лінії з  $m/z$  60 у мас-спектрах продуктів термолізу ґрунту за 280-300°C ( $R^2=0,9761$ ), гумінових кислот ( $R^2=0,95$ ) і фульвоксилот ( $R^2=0,93$ ) на II термолізу ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ).*

*Ключові слова: метод десорбційної мас-спектрометрії, стадії термолізу, чорнозем звичайний.*

**Вступ** Невід'ємною складовою частиною будь-якого ґрунту є органічна речовина, що визначає його родючість і на 85-90% представлена гумусом. Основні функції гумусу – регуляція біохімічних і фізіологічних процесів у ґрунті, обміну речовин і загального енергетичного рівня процесів у рослинному організмі, сприяє посиленню надходження в нього елементів живлення, що у кінцевому підсумку супроводжується підвищенням урожайності і якості сільськогосподарських культур. Незважаючи на значні успіхи у вивченні ґрунтового гумусу [1, 3], проблема його залишається актуальною й сьогодні. Про складність природи гумусу свідчать розходження у поглядах, які завжди існували й вимагали від дослідників повертатися до перегляду концептуальних положень про природу, шляхи утворення й трансформації гумусових речовин. Недостатня теоретична обґрунтованість загальноприйнятого підходу до вивчення гумусових речовин не дозволяє зрозуміти сутність внутрішньоґрунтових процесів, що визначають розвиток як гумусу, так і ґрунту в цілому. Це особливо стало зрозумілим в останні десятиріччя, коли почали проявлятися процеси посилення дестабілізації гумусових речовин у ґрунтах, які зазнають впливу техногенних сполук [1]. Тому дослідження закономірностей термічних перетворень та ідентифікація основних продуктів термолізу зразків ґрунту для характеристики якісного складу гумінових кислот має практичний інтерес.

**Метою досліджень** було встановити закономірності термічних перетворень та ідентифікувати основні продукти термолізу зразків цілинних і освоєних чорноземів звичайних природного степового заповідника «Хомутовська цілина» ґрунту для характеристики якісного складу гумінових кислот.

**Матеріали та методи.** Дослідження проводилися у 2010–2012 рр. в чорноземах звичайних середньосуглинкових Українського природного степового заповідника «Хомутовська цілина». Згідно з агроґрунтовим районуванням [2] територія заповідника «Хомутовський степ» входить до Придонецького ґрунтового району, який залягає у півніжжя Донецького краю в межах Волновахсько-Ждановського агроґрунтового району Новоазовського підрайону.

Для досліджень нами були відібрані зразки ґрунтів на абсолютно цілинній ділянці заповідного степу (абсолютна цілина), полі № 3 польової сівозміни

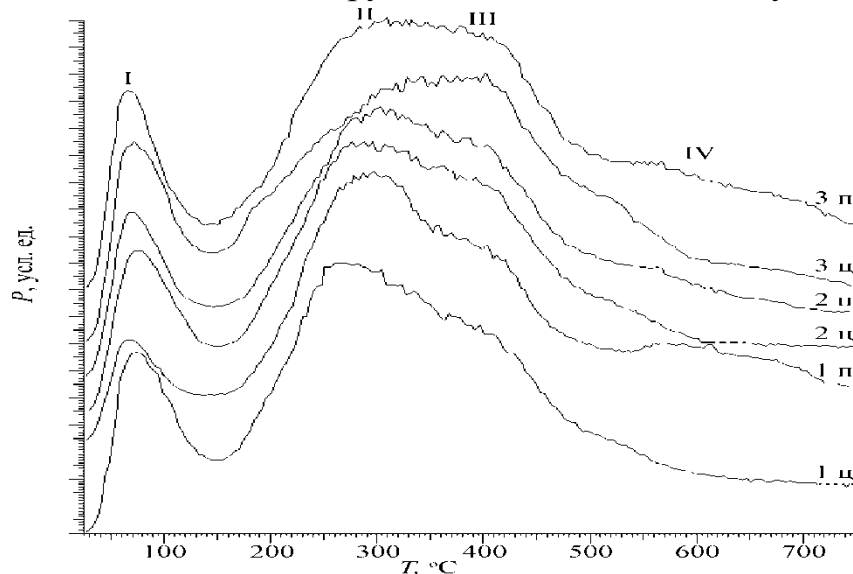
сільськогосподарського підприємства «Маяк» Новоазовського району Донецької області. За період 2000–2012 рр. у ґрунт ділянки поля № 3 внесено в середньому на рік 40,6 кг д.р. азотних, 11,0 кг д.р. фосфорних, 3,8 т гною на 1 га сівозмінної площі.

Термогравіметричний аналіз зразків проводився на дериватографі Perkin Elmer TGA-6 в температурному інтервалі 20–700°C при швидкості нагріву 0,167°C/с (10 °C/хв.) в атмосфері кисню. Маса зразків була 20–30 мг.

Дослідження методом ТПД МС проводилося на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань [4, 5].

**Результати дослідження.** Термічний аналіз зразків ґрунту засвідчив, що криві залежностей тиску летких продуктів від температури термоліза (Р/Т) мають чотири основних максимуму (I–70°C, II–300°C, III–400°C, IV–550–600°C (рис. 1) і складається з чотирьох основних стадій. Низькотемпературний максимум пов'язаний з десорбцією летких фізично сорбованих речовин – переважно води. Стадії II і III стадії погано розділені і дають широкий дифузний максимум. Вони пов'язані з деструкцією гумінових кислот, гумінів і лігніну. Порівняння кривих Р-Т ґрунтів з кривою Р-Т лігніну дозволяє віднести стадію II до термолізу полісахаридних компонентів гумусу, а стадію III – до термолізу бензолоксиполівуглецевого скелета гумусових кислот.

Із збільшенням глибини шару досліджених зразків ґрунту спостерігається тенденція зменшення інтенсивності максимуму при 300°C щодо максимуму при 400°C (рис. 1). Збільшення вмісту гумусових речовин призводить до підвищення інтенсивності максимуму стадії II термолізу ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) на кривих залежностей тиску летких продуктів від температури термолізу ґрунту щодо стадії III. Тобто, чим вищий уміст гумусових речовин у ґрунті, тим вище інтенсивність стадії II ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) щодо стадії III ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ). Метод ТПД МС не вимагає процедури попередньої підготовки проб і багатостадійних трудомістких методів аналізу.



**Рис. 1.** Криві залежностей тиску летких продуктів від температури термолізу зразків ґрунтів: абсолютна цілина – (1 ц) 0–5 см; (2 ц) 0–20 см; (3 ц) 20–40 см; сільськогосподарські угіддя – (1 п) 0–5 см; (2 п) 0–20 см; (3 п) 20–40 см.

Лінії в мас-спектрах і відповідні їм максимуми на кривих термодесорбції для іонів з  $m/z$  110, 96, 95, 60 (рис. 2, 3), обумовлені десорбцією продуктів термолізу

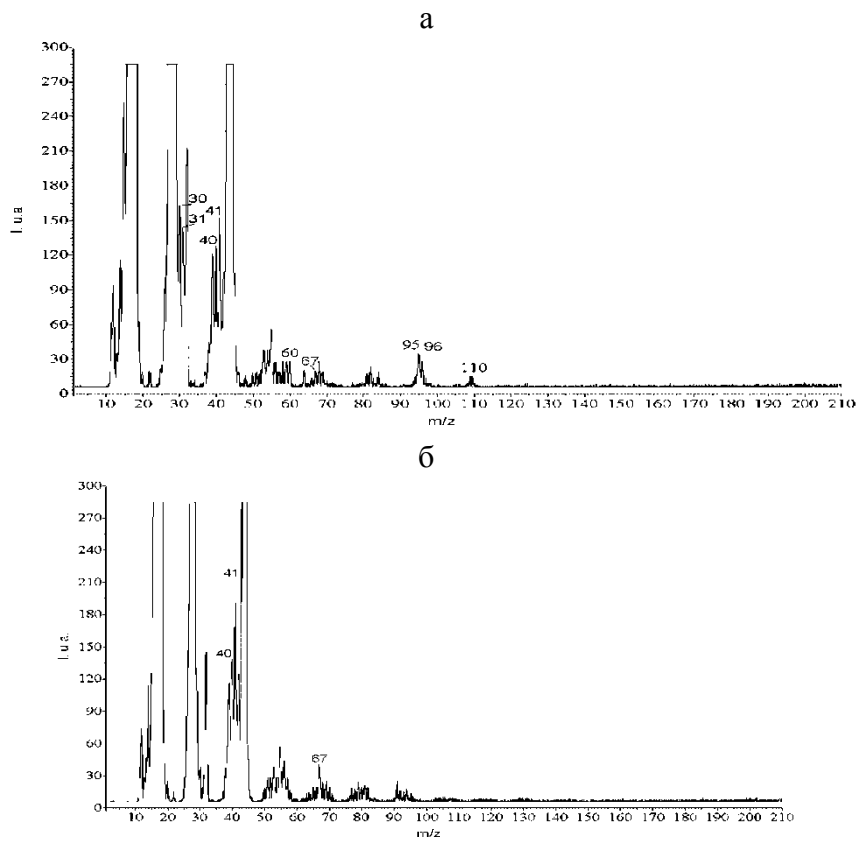
полісахаридних компонентів гумінових кислот – целюлози і геміцелюлози. Максимуми на кривих термодесорбції для  $m/z$  107, 94, 91, 67 обумовлені десорбцією продуктів біотрансформації лігніну і гумусових кислот, що перебігає в ґрунті. Відповідно максимуми на кривих термодесорбції для іону з  $m/z$  67 можуть також відноситися до термолізу азотовмісних складових органічної речовини ґрунту. Вони можуть бути викликані десорбцією в молекулярній формі піролу  $C_4H_5N$  ( $M_r=67$  Да). Пірол може утворюватися як у результаті деструкції азотовмісних фрагментів гумусових кислот, так і внаслідок деструкції порфіринового ядра хлорофілу. Тому інтенсивність максимуму на кривій термодесорбції для іону з  $m/z$  67 може бути корисною для оцінки відносного вмісту хлорофілу і продуктів його біотрансформації в ґрунті. Це має велике значення, оскільки, як відомо [6], що хлорофіл відіграє активну роль у процесах гуміфікації. Хлорофіл і його похідні можуть бути використані для діагностики та оцінки інтенсивності біохімічних процесів, що перебігають у ґрунті. Низький уміст хлорофілу спостерігається в ґрунтах з високою біологічною активністю. Уміст хлорофіллоподібних речовин коливається в широких межах від 1 до 200 мг/кг в деяких глинистих відкладеннях [6].

Порівняння кривих Р-Т зразків з абсолютної цілини і сільськогосподарських угідь засвідчило (рис. 1), що за умов дослідження однакових шарів, локалізація максимумів і їх інтенсивність на кривих Р-Т практично ідентична. Найбільша відмінність у поведінці кривих Р-Т спостерігається у високотемпературній області. Зокрема, для зразків оброблюваних ґрунтів спостерігається максимум близько  $580^\circ\text{C}$  для всіх досліджених шарів, що може бути обумовлене процесами дегуміфікації за умов їх сільськогосподарському використанні.

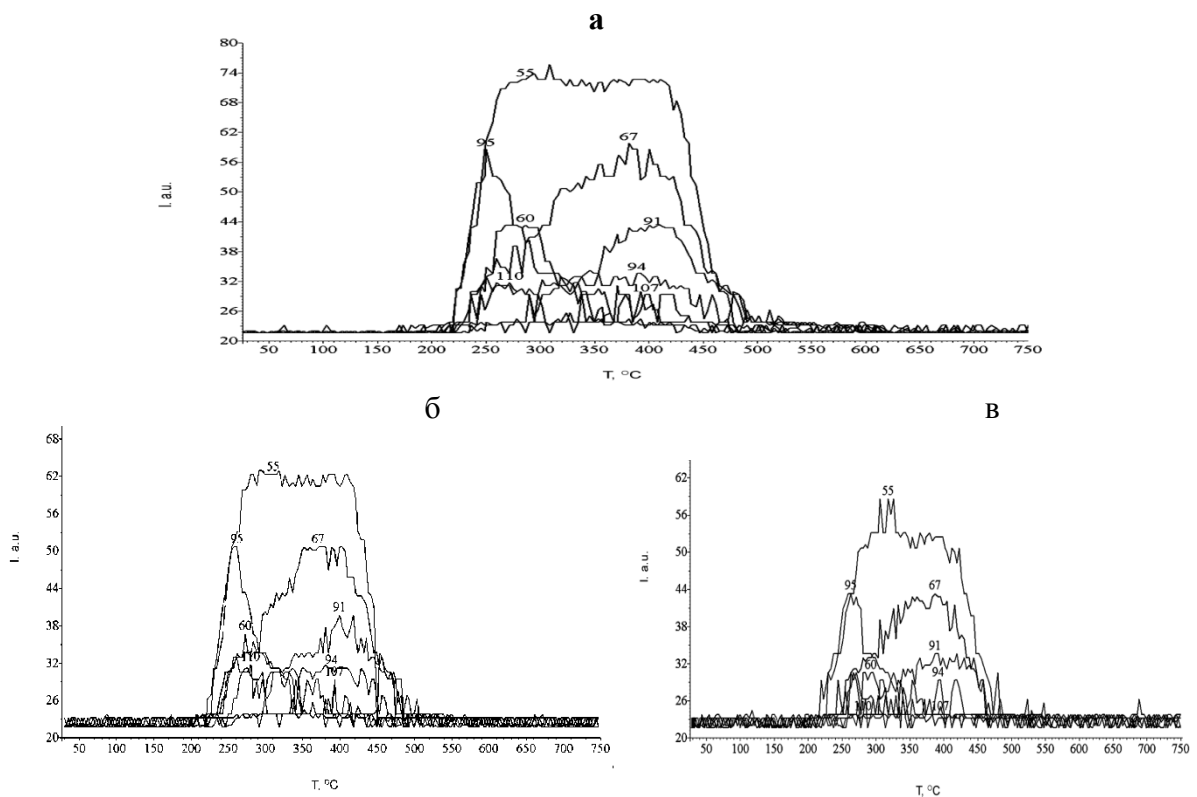
Отримано ідентичні мас-спектри цілинних і сільськогосподарських угідь, а також зразків ґрунту з різних шарів ґрунту. Спостерігається ідентичний набір ліній у мас-спектрах за температури термолізу зразків вище  $220^\circ\text{C}$ :  $m/z$  40, 41, 31, 30, 55, 60, 67, 95, 94, 91, 107, 110 (рис. 2).

При цьому, різний уміст гумусу впливав на інтенсивність ліній у мас-спектрах. Поведінка кривих термодесорбції для іонів, які спостерігалися в мас-спектрах теж була ідентичною (рис. 3). Із збільшенням вмісту гумусу в зразку в мас-спектрах зростає інтенсивність ліній, що спостерігаються за температури термолізу  $250\text{--}450^\circ\text{C}$ . Як виявилось, найкраще корелює з умістом гумусу інтенсивність лінії для іонів з  $m/z$  60 у мас-спектрах за температури  $270\text{--}280^\circ\text{C}$ , отриманих під час термолізу зразків ґрунтів.

Піроліз зразків ґрунту в умовах атмосфери кисню також відбувається в декілька стадій: I – низькотемпературна  $T_{\text{макс}} \sim 90^\circ\text{C}$ , II –  $T_{\text{макс}} \sim 330^\circ\text{C}$ , III –  $T_{\text{макс}} = 430^\circ\text{C}$ , IV –  $T_{\text{макс}} = 490^\circ\text{C}$ , V –  $T_{\text{макс}} = 640^\circ\text{C}$ . Стадія I обумовлена десорбцією фізично сорбованої води. Втрата маси для цієї стадії для всіх досліджених зразків становить близько 6–7%. Слід зазначити, що стадії I, II, III, IV і V погано розділені. Це обумовлено перебігом термоокислювальної деструкції різних типів органічних сполук. Основна частина органічної речовини ґрунту згорає під час другої стадії термолізу. Очевидно, з умістом гумусу в ґрунті найбільше має корелювати втрата маси для стадії термолізу II. Для стадії II втрата маси лежить у межах 2,78–5,33%. Такі низькі коефіцієнти кореляції обумовлені тим, що під час піролізу органічної речовини ґрунту паралельно перебігають процеси дегідратації та дегідрокислювання неорганічної оксидної складової ґрунту. При цьому відбувається накладання стадій, що нівелює відмінності у зразках.



**Рис. 2.** Мас-спектри за 250°C (а) і 380°C (б), отримані під час термолізу зразка ґрунту з варіанта абсолютна цілина, глибина шару 0–5 см



**Рис. 3.** Криві термодесорбції, отримані під час термолізу зразків ґрунтів абсолютної цілини природного заповідника «Хомутівська цілина» з різною глибиною горизонту: а – 1ц, 0–5 см; б – 2ц, 0–20 см; в – 3ц, 0–40 см

На відміну від дериватографічного аналізу метод ТПД МС дозволяє реєструвати

окремі продукти термолізу і, зокрема, продукти термоперетворень гумінових кислот. Завдяки цьому вдалося отримати залежності між умістом гумусу у зразках та інтенсивністю певних ліній у мас-спектрах з високими коефіцієнтами кореляції ( $R^2=0,9761$ ). Саме тому, метод ТПД МС є більш перспективним для розробки експрес-методик визначення якості ґрунтів порівняно з термогравіметрією.

**Висновки.** Проаналізовано криві залежності тиску летких продуктів від температури термолізу зразків ґрунту і ідентифіковано основні його стадії. Виявлено, що зі збільшенням умісту загального гумусу зростає інтенсивність максимуму II стадії термолізу ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) на кривих залежностей тиску летких продуктів від температури.

Отримано лінійну залежність між умістом гумусу в чорноземі звичайному та інтенсивністю лінії з  $m/z$  60 в мас-спектрах продуктів термолізу ґрунту за  $280\text{--}300^\circ\text{C}$  ( $R^2=0,9761$ ), гумінових кислот ( $R^2=0,95$ ) і фульвоксилот ( $R^2=0,93$ ) на II термолізу ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ), що надасть можливість подальшого використання методу для експрес-аналізу вмісту гумусових речовин у ґрунті.

**Бібліографічний список:** 1. Дегтярьов В. В. Характеристика гумусу цілинних і освоєних чорноземів лівобережного Лісостепу і Степу України / В. В. Дегтярьов // Вісник ХНАУ. – 2008. – № 1. – С. 85–102. 2. Агроґрунтове районування України // Агрохімія і ґрунтознавство. – Х., 1989. – Вип. 12. – 200 с. 3. Орлов Д. С. Хімія почв / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1992. – 400 с. 4. Shindo H. Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants / H. Shindo, T. Marumoto, T. Higashi // Soil Sci. Plant Nutr. – 1979. – V. 25. – № 2. – P. 591–600. 5. Кулик Т. В. Мас-спектрометричне дослідження термолізу цукрі / Т. В. Кулик, Н. П. Галаган, В. О. Покровський // Фармацевт. журн. – 1997. – № 2. – С. 76–79. 6. Кулик Т. В. Масс-спектрометрия углеводовных фрагментов – терминальных групп рецепторных молекул в адсорбированном на поверхности высокодисперсного кремнезема и конденсированном состояниях: дис. ... канд. хим. Наук / Т. В. Кулик. – К., 2000. – 135 с.

*Паляниця Б. Б., Тонха О. Л., Кулик Т. В.*

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС – СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГУМУСОВИХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРНОЗЕМОВ**

*Проанализированы кривые закачественного ссостава гумусовых веществ варианта абсолютной целины и распаханного участка Украинского степного естественного заповедника (отделение «Хомутовська целина»). Получена линейная зависимость между содержанием гумуса чернозема обыкновенного и интенсивностью линии из  $m/z$  60 у мас-спектрах продуктов термоліза почвы при  $280\text{--}300^\circ\text{C}$  ( $R^2=0,9761$ ), гуминовых кислот ( $R^2=0,95$ ) и фульвоксилот ( $R^2=0,93$ ) на II термоліза ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ).*

*Ключевые слова: метод десорбционной масс - спектрометрии, стадии термоліза, чернозем обыкновенный.*

*Palyanytsya B. B., Tonkha O. L., Kulik T. V.*

#### **USE OF DESORPTION MASS SPECTROMETRY METHOD FOR COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE QUALITATIVE STATE OF HUMUS COMPOUNDS OF MOLLISOLS**

*Comparative investigation of thermal transformations soil samples have been carried out using thermogravimetric and temperature programmed desorption mass spectrometry methods. Pressure – temperature curves of thermolysis of soil samples have been analyzed. Main products and stages of thermolysis of soil are identified. It's interesting fact, that mass spectra of the investigated soils from virgin and agricultural lands, as well as soil samples with different horizon depth, are identical qualitatively ( $R^2=0,9761$ ), humic acids ( $R^2=0,95$ ) on II of thermolysis ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ).*

*Keywords: desorption mass spectrometry, stage of thermolysis, Mollisols.*