

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАЧЕСТВЕННОГО СОСТОЯНИЯ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЦЕЛИННЫХ И ОБРАБАТЫВАЕМЫХ ПОЧВ МЕТОДОМ ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Б.Б. Паляница¹, М.Ф. Бережняк², О.Л. Тонха², К. Ласло³,
А. Менихард³, А. Тот³, О.А. Дудик¹, Т.В. Чернявская¹, Т.В. Кулик^{1*}

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, tanuyakulyk@i.ua

²Национальный аграрный университет биоресурсов и природопользования
Украины, ул. Героев обороны, 15, Киев, Украина

³Будапештский университет технологии и экономики, факультет физической
химии и материаловедения, 1521 Будапешт, Венгрия

В работе проведено сравнительное исследование термических превращений образцов лигнина и почвы методами термогравиметрического анализа и термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии. Установлено, что термическое разложение лигнина происходит в три основные стадии. Идентифицированы основные стадии и продукты термоллиза лигнина. Первая стадия ($T_{\text{макс}}=290^\circ\text{C}$) связана с термическими превращениями периферийных полисахаридных фрагментов лигнина. Вторая стадия ($T_{\text{макс}}=335^\circ\text{C}$) обусловлена десорбцией в молекулярной форме структурных элементов лигнина в результате процессов деполимеризации фенолпропаноидных полимерных блоков лигнина. Третья стадия ($T_{\text{макс}}=370^\circ\text{C}$) связана с более глубокой деструкцией лигнина и характеризуется десорбцией в молекулярной форме меньших структурных блоков (m/z 110, пирокатехин). Проанализированы кривые зависимости давления от температуры термоллиза образцов почвы. Идентифицированы основные продукты и стадии термоллиза почвы. Интересным оказался факт идентичности качественного состава масс-спектров исследованных почв, как целинных и сельскохозяйственных угодий, так и образцов почвы с разной глубиной горизонта.

Введение

Почва представляет собой сложную систему гумусовых кислот, фенолокислот, продуктов биотрансформации лигнина и неорганических компонентов [1, 2]. Органические компоненты находятся в почве в свободном состоянии, в виде комплексов с металлами и в адсорбированном состоянии на поверхности кремнеземных и глиноземных минеральных оксидов. В почве происходят сложные процессы динамических биохимических превращений, лежащие в основе явления гумификации. Основным поставщиком органического вещества в почву для синтеза гумусовых кислот является лигнин [1]. В количественном отношении лигнин – один из главных компонентов растительных тканей, уступающий только целлюлозе и присутствующий в растительных тканях наравне с гемицеллюлозами [3, 4]. Содержание лигнина в древесных тканях составляет от 18 до 30% сухой массы. Этот растительный продукт, образующийся в достаточно больших количествах, наиболее медленно подвергается биологическому разложению. Вместе с тем отсутствует единая точка зрения на процессы биосинтеза и биodeградации самого лигнина [5–7]. Фенолокислоты (кумаровая, феруловая и синаповая) и соответствующие им спирты (кумаровый, кониферилловый и синаповый) являются промежуточными элементами как синтеза лигнина, так и его биodeградации до гуминовых кислот [7].

В химическом отношении лигнин неоднороден. Он представляет собой довольно сложное соединение, но эта сложность не определяется большим количеством различных мономерных блоков; все мономерные блоки в молекуле – это производные фенилпропана, главным образом кониферилового спирта. Лигнин хвойных лесов состоит в основном из кониферилового спирта, лигнин лиственных лесов содержит конифериловый и синаповый спирты, а лигнин злаков – еще и кумаровый спирт. Эти различия отражаются прежде всего в содержании метоксильных групп: у лигнина лиственных пород оно варьирует в пределах от 20,5 до 21,5%, у лигнина хвойных – от 15 до 16%, а у лигнина злаков – от 14 до 15%.[1]

В молекуле лигнина фенилпропаноидные единицы различным образом соединены между собой с помощью эфирных и углерод-углеродных связей, чрезвычайно устойчивых к действию ферментов. В растениях лигнин является инертным конечным продуктом, который уже не привлекается к метаболизму и выполняет лишь механические функции. Только микроорганизмы могут разрушать его. Однако грибы, разрушающие древесину, а также почвенные грибы и бактерии разлагают лигнин гораздо медленнее, чем целлюлозу и гемицеллюлозу [1, 4]. Образование гумуса из лигнина происходит под влиянием ферментов грибов и бактерий во влажных условиях и при ограниченном доступе кислорода, т.е. практически в анаэробных условиях. Таким образом, условия проведения ТПД МС эксперимента определенным образом могут моделировать процессы гумификации. Поэтому установление закономерностей термических превращений и идентификация основных продуктов термолитиза образцов лигнина и почвы имеет большое значение для установления путей биотрансформации лигнина в процессе образования гуминовых кислот, а также для разработки современных методов оценки качественного состояния гумусовых веществ целинных и обрабатываемых черноземов. Проблема рационального использования и консервации земельных ресурсов стоит остро в связи с интенсивным ведением сельскохозяйственного производства и в связи с этим значительным истощением почв. Поэтому разработка пиролитического экспресс-метода оценки качественного и количественного состава почвы вызывает практический интерес.

Кроме того, в последние годы [8–10] возрастание интереса к термопревращениям лигнина наблюдается в связи с развитием “зеленых технологий” переработки возобновляемых растительных ресурсов в олеохимику и биотопливо.

Чрезвычайно актуальной экологической проблемой являются крупномасштабные лесные пожары приводящие к загрязнению атмосферы продуктами пиролиза биомассы и почвы [11, 12], основными компонентами которых являются целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза и продукты их биотрансформации в почве. Поэтому исследование пиролиза лигнина и почвы имеет большое практическое значение для понимания процессов формирования атмосферных аэрозолей, а также для установления их качественного и количественного состава.

В работе проведены сравнительные исследования пиролиза лигнина и образцов почв методом ТПД МС с целью идентификации основных продуктов пиролиза, установления закономерностей и общих путей термических превращений лигнина и почвы, а также с целью ответа на вопрос – возможно ли применение результатов, полученных методом десорбционной масс-спектрометрии, для оценки качественного состояния гумусовых веществ целинных и обрабатываемых черноземов.

Экспериментальная часть

В работе были использованы лигнин, выделенный из хвои “Лиферан” производства “Экосфера” (Россия), содержащий 93–95% лигнина и 5–7% – целлюлозы; образцы почв, отобранные на абсолютно целинном участке заповедной степи Хомутовка

(абсолютная целина) и на участках поля полевого севооборота. Определение содержания гумуса (% масс.) в образцах целинной почвы и почвы сельскохозяйственных угодий с разной глубиной горизонта (0–5 см, 0–20 см, 0–40 см) проведено по методу И.В.Тюрина в модификации В.Н.Симакова.

Термогравиметрический анализ образцов проводился на дериватографе Perkin Elmer TGA-6 в температурном интервале 20 – 700 °С при скорости нагрева 0,167 °С /с (10°/мин.) в атмосфере кислорода. Масса образцов была 20 – 30 мг.

Метод температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии. ТПД МС исследования проводились на монопольном масс-спектрометре МХ-7304А (Сумы, Украина) с ионизацией электронами, переоборудованном для проведения термодесорбционных измерений. Образец весом 1–20 мг помещался на дно кварцмолибденовой ампулы, и до начала эксперимента откачивался при комнатной температуре до давления $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Программированный линейный нагрев образца проводился со скоростью 0,15 °С/с до температуры ~ 750 °С. Летучие продукты термолиты через высоковакуумный вентиль диаметром 5,4 мм напрямую поступали в ионизационную камеру масс-спектрометра, ионизировались и фрагментировались под действием электронов. После разделения по массам в масс-анализаторе интенсивность ионного тока продуктов десорбции и термолиты регистрировались вторично-электронным умножителем ВЭУ-6. Регистрация и анализ масс-спектров и кривых зависимости (Р/Т) давления летучих продуктов деструкции от температуры образца проводились автоматизированной системой регистрации и обработки данных на базе компьютера. Регистрация масс-спектров проводилась в диапазоне 1 – 210 а.е.м., на протяжении ТПД МС эксперимента записывалось около 240 масс-спектров. При проведении термодесорбционного эксперимента нагрев образца проводился достаточно медленно, скорость откачивания летучих продуктов термолиты была высокой, что позволило пренебречь диффузионными эффектами, поэтому интенсивность ионного тока была пропорциональна скорости десорбции.

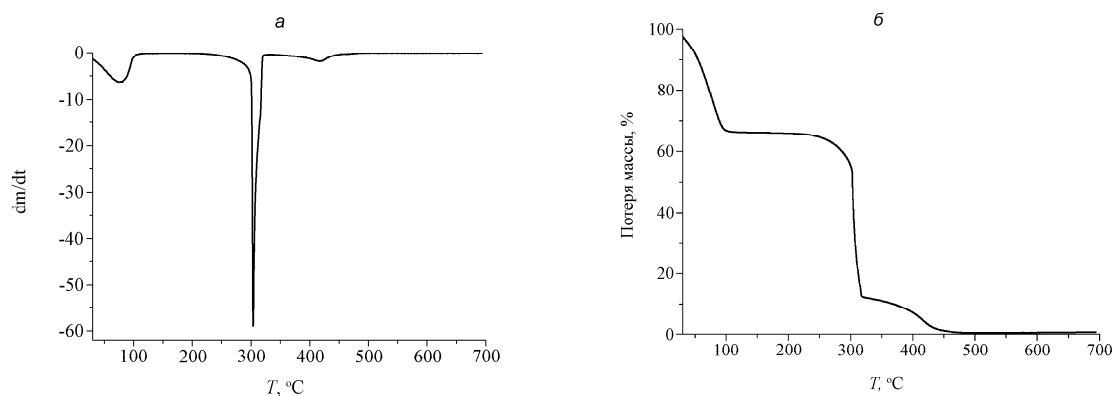


Рис.1. а – ДТГ и б – ТГ – кривые, полученные при термолиты образца лигнина в атмосфере кислорода.

Результаты и их обсуждение

ТПД МС исследования образца лигнина. Пиролиз лигнина (95% – лигнина + 5% – целлюлозы) в условиях атмосферы кислорода протекает в три основные стадии: I – низкотемпературная $T_{\text{макс}}=80$ °С, II – $T_{\text{макс}}=300$ °С, III – $T_{\text{макс}} = 420$ °С (рис. 1). Стадия I обусловлена десорбцией физически сорбированной воды и потеря массы для этой стадии составляет около 30%. Стадия II обусловлена окислением и деструкцией целлюлозы и основной части лигнина, потеря массы при этом составляет 60%. Потеря массы стадии III пиролиза составляет около 10%.

Термическое разложение лигнина в условиях ТПД МС происходит в значительно более широком температурном диапазоне, что обусловлено отсутствием кислорода и, соответственно, процессов термоокислительной деструкции. Из анализа кривой зависимости летучих продуктов от температуры пиролиза (P/T) видно, что пиролиз происходит в диапазоне 160–450 °С (рис. 2).

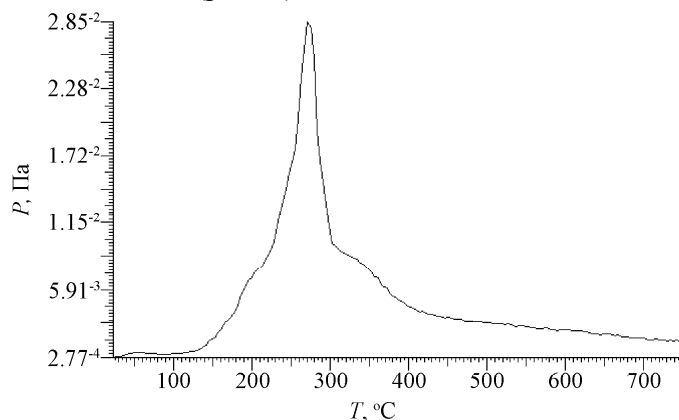


Рис.2. Кривая зависимости давления летучих продуктов от температуры термолиза образца лигнина.

При этом можно выделить три основные стадии: при I – $T_{\text{макс}} \approx 230$ °С, II – $T_{\text{макс}} \approx 300$ °С, III – $T_{\text{макс}} \approx 370$ °С. Отсутствие кислорода приводит к тому, что пиролиз происходит в результате последовательного разрыва наиболее слабых химических связей с выделением в молекулярной форме стабильных соединений. Анализ кривых термодесорбции позволил также выделить три основные стадии пиролиза (рис.3, 4) и идентифицировать продукты термопревращений, образующиеся на этих стадиях. Стадия с $T_{\text{макс}} \approx 300$ °С обусловлена деструкцией пиранозных циклов глюкозы, из которых состоит макромолекула целлюлозы (рис.3а) и характеризуется наличием пиков на кривых термодесорбции для ионов с m/z 60, 97, 98, 84. Масс-спектры продуктов термолиза глюкозы, моно-, олигосахаров, β -циклодекстрина [13–15] содержат именно такой характерный набор линий. Вторая стадия $T_{\text{макс}} \approx 335$ °С характеризуется наличием пиков на кривых термодесорбции для ионов с m/z 164, 150, 138, 135, 124, 109, 107, 95, 67 (рис. 3б); третья стадия $T_{\text{макс}} = 370$ °С – пиками для ионов с m/z 110, 78 с десорбцией в молекулярной форме пирокатехина и бензола (рис. 4б).

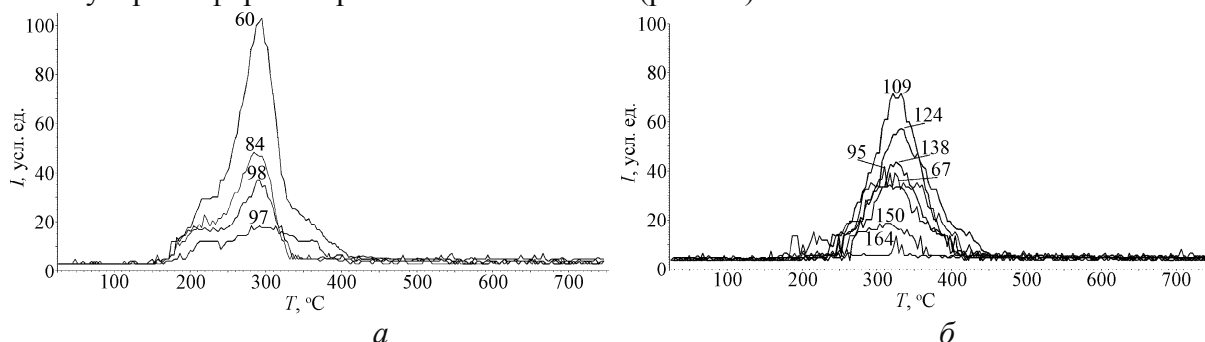


Рис.3. Кривые термодесорбции, полученные при термолизе образца лигнина: а – обусловленные термическим разложением полисахаридной компоненты (I стадия); б – обусловленные термическим разложением макромолекулы лигнина (II стадия).

Анализ масс-спектрометрической информации и сопоставление ее с данными каталогов масс-спектров [16, 17] и литературным данными [18–20] говорит о том, что стадия II обусловлена термическими превращениями фенолпропаноидных блоков

лигнина. Ион с m/z 164 идентифицируется как молекулярный ион кониферилового спирта, который в результате отщепления от молекулы лигнина десорбируется в молекулярной форме (схема 1). Ион с m/z 150 является фрагментным ионом молекулярного иона кониферилового спирта, а именно ионом 4-метокси-3-гидрокси-винилбензола, который регистрировался в наших предыдущих работах [21, 22] при термоллизе феруловой кислоты при температуре выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

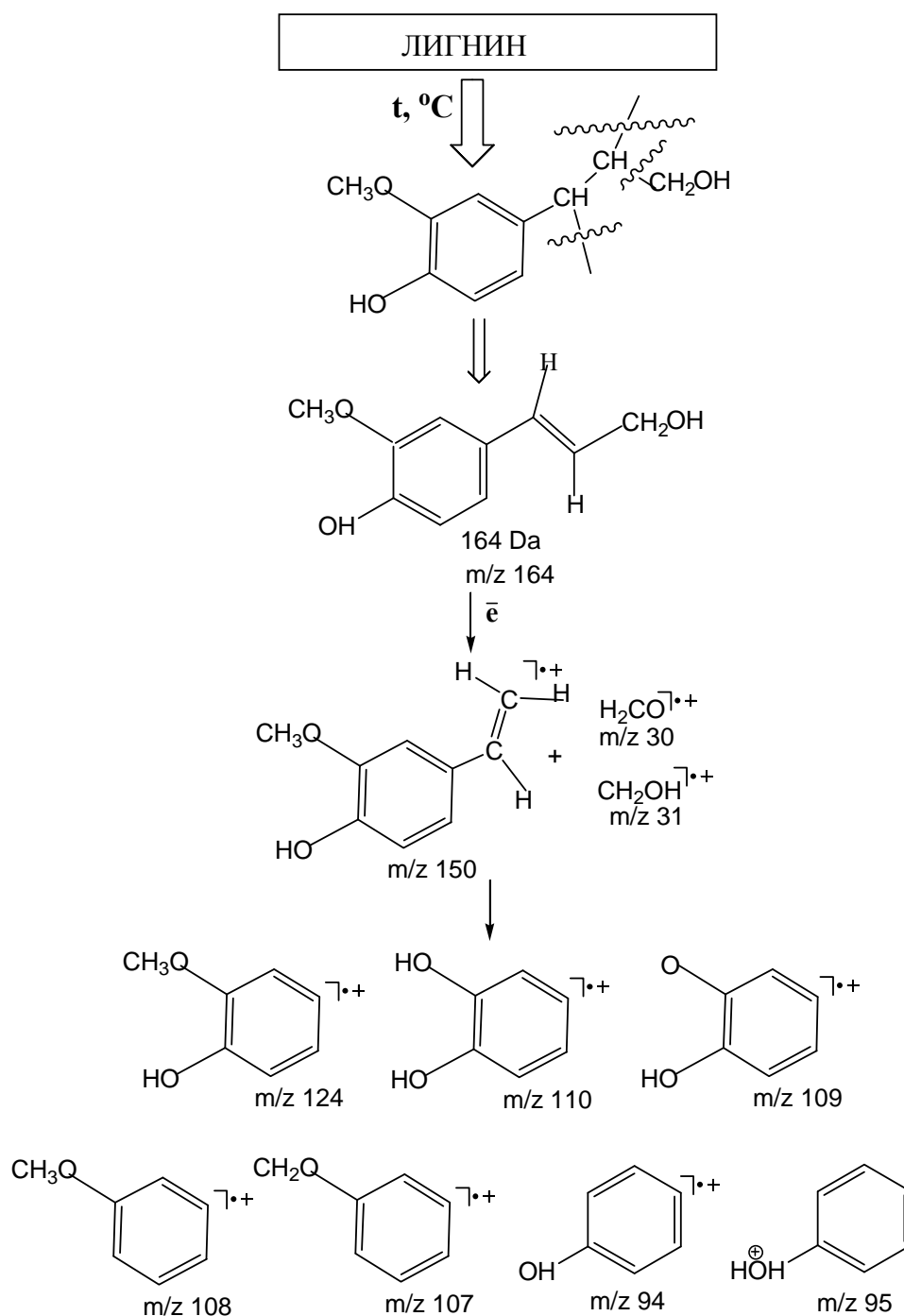


Схема 1. Структурное строение ионов, наблюдаемых в масс-спектрах при температурах, соответствующих II стадии ($T_{\text{макс}}=330\text{ }^{\circ}\text{C}$) термоллиза лигнина.

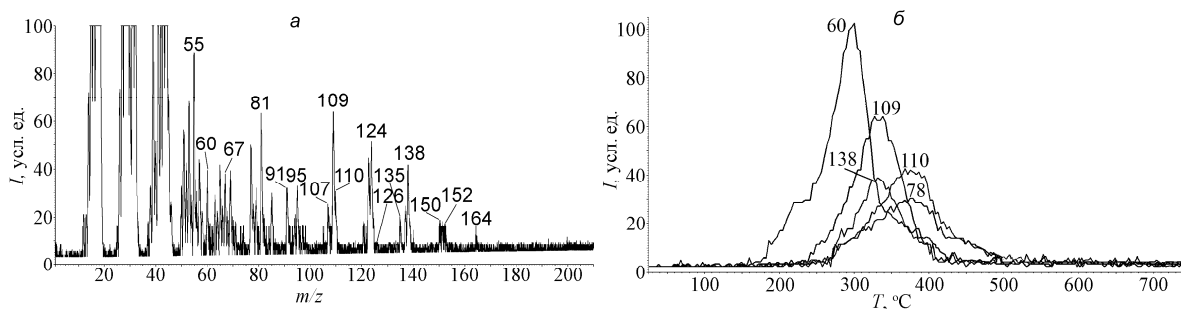


Рис.4. *a* – Масс-спектр при 333 °С; *б* – ТПД-кривые, полученные при термоллизе образца лигнина для ионов с m/z 60 (I стадия – полисахаридные фрагменты); ТПД-кривые для ионов с m/z 138, 109 (II стадия – десорбция кониферилового спирта и других структурных фрагментов лигнина); ТПД-кривые для ионов с m/z 110, 107 (III стадия – термоллиз фенилпропаноидных структур).

ТПД МС исследование целинных и распаханых почв

Термический анализ образцов почвы показал, что кривые зависимостей давления летучих продуктов от температуры термоллиза (P/T) имеют четыре основных максимума (I – 70 °С, II – 300 °С, III – 400 °С, IV – 550-600 °С (рис. 5), то есть термоллиз образцов почвы происходит в четыре основные стадии. Низкотемпературный максимум связан с десорбцией летучих физически сорбированных веществ – преимущественно воды. Стадии II и III плохо разрешены и дают широкий диффузный максимум. Они связаны с деструкцией гуминовых кислот, гумина и лигнина. Сравнение кривых P–T почв с кривой P–T лигнина позволяет отнести стадию II к термоллизу полисахаридных компонентов гумуса, а стадию III – к термоллизу бензолоксиполиуглеродного скелета гумусовых кислот.

С увеличением глубины горизонта исследованных образцов почвы наблюдается тенденция уменьшения интенсивности максимума при 300 °С относительно максимума при 400 °С (рис. 5). Обнаружено, что с уменьшением глубины горизонта (т.е. с увеличением содержания гумусовых веществ) увеличивается интенсивность максимума стадии II термоллиза (≈ 300 °С) на кривых зависимостей давления летучих продуктов от температуры термоллиза почвы относительно стадии III. То есть, чем выше содержание гумусовых веществ в почве, тем выше интенсивность стадии II (≈ 300 °С) относительно стадии III (≈ 400 °С). Эту закономерность можно использовать в дальнейшем для разработки быстрого экспресс-анализа относительного содержания гумусовых веществ в почвах. Следует отметить, что метод ТПД МС не требует процедуры предварительной подготовки проб и многостадийных трудоемких методов анализа.

Наблюдаемые линии в масс-спектрах и соответствующие им максимумы на кривых термодесорбции для ионов с m/z 110, 96, 95, 60 (рис. 6, 7), очевидно, обусловлены десорбцией продуктов термоллиза полисахаридных компонент гуминовых кислот – целлюлозы и гемицеллюлозы. Максимумы на кривых термодесорбции для m/z 107, 94, 91, 67 обусловлены десорбцией продуктов биотрансформации лигнина и гумусовых кислот, протекающей в почве. Максимумы на кривых термодесорбции для иона с m/z 67 могут также относиться к термоллизу азотсодержащих составляющих органического вещества почвы. Они могут быть вызваны десорбцией в молекулярной форме пиррола C_4H_5N ($M_r=67$ Да). Пиррол может образовываться как в результате деструкции азотсодержащих фрагментов гумусовых кислот, так и вследствие деструкции порфиринового ядра хлорофилла. Поэтому интенсивность максимума на кривой термодесорбции для иона с m/z 67 может быть полезной для оценки относительного содержания хлорофилла и продуктов его биотрансформации в почве.

Это имеет большое значение, поскольку, как известно [1], хлорофилл играет активную роль в процессах гумификации. Хлорофилл и его производные могут быть использованы для диагностики и оценки интенсивности биохимических процессов, протекающих в почве. Низкое содержание хлорофилла наблюдается в почвах с высокой биологической активностью. Содержание хлорофиллоподобных веществ колеблется в широких пределах от 1 до 200 мг/кг в некоторых глинистых отложениях [1].

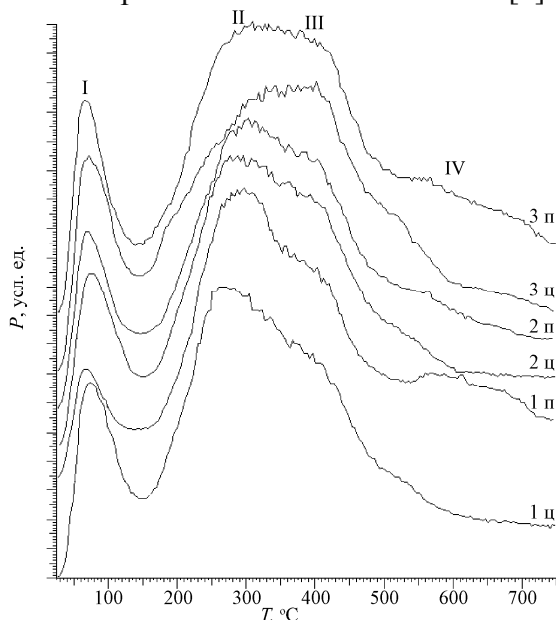


Рис.5. Кривые зависимостей давления летучих продуктов от температуры термолитза образцов почв: абсолютная целина – (1ц) 0–5 см; (2ц) 0–20 см; (3ц) 20–40 см; сельскохозяйственные угодья – (1п) 0–5 см; (2п) 0–20 см; (3п) 20–40 см.

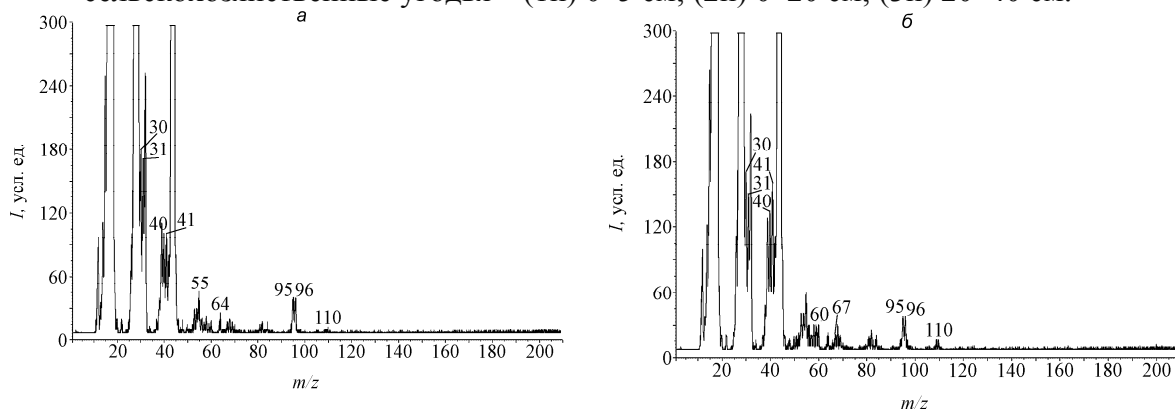


Рис.6. Масс-спектры при 250 °С (а) и 380 °С (б), полученные при термолитзе образца почвы 1ц с глубиной горизонта 0–5 см.

Сравнение кривых Р–Т образцов почвы абсолютной целины с образцами почвы сельскохозяйственных угодий показало (рис. 5), что для образцов с одинаковой глубиной горизонта локализация максимумов и их интенсивность на кривых Р–Т практически идентична. Кривые Р–Т образцов с одинаковой глубиной горизонта меньше отличаются между собой, чем кривые для образцов с различной глубиной горизонта для одного поля или целины. Самое большое отличие в поведении кривых Р–Т наблюдается в высокотемпературной области. В частности, для образцов обрабатываемых почв наблюдается максимум около 580 °С для всех исследованных горизонтов. Этот максимум может быть обусловлен разложением компонент почвы, которые появились в

результате использования минеральных удобрений и агрохимических средств защиты растений.

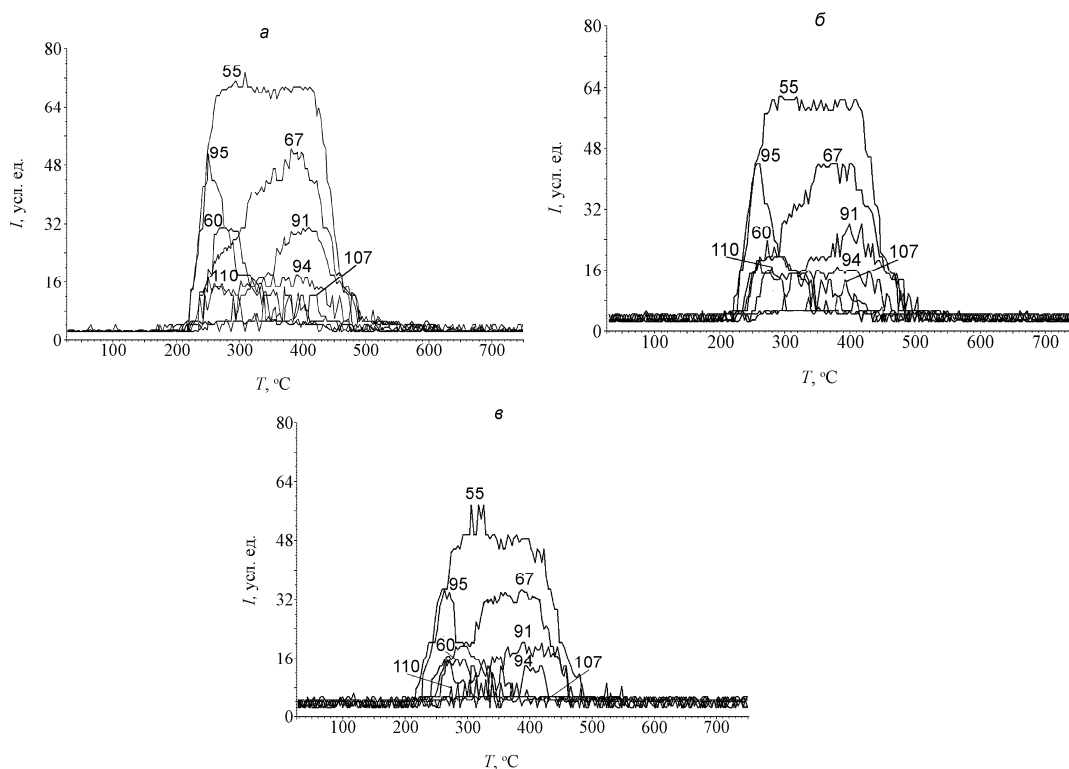


Рис. 7. Кривые термодесорбции, полученные при термоллизе образцов почв адсолютной целины “Хомутовка” с различной глубиной горизонта: а – 1ц, 0-5 см; б – 2ц, 0-20 см; в – 3ц, 0-40 см.

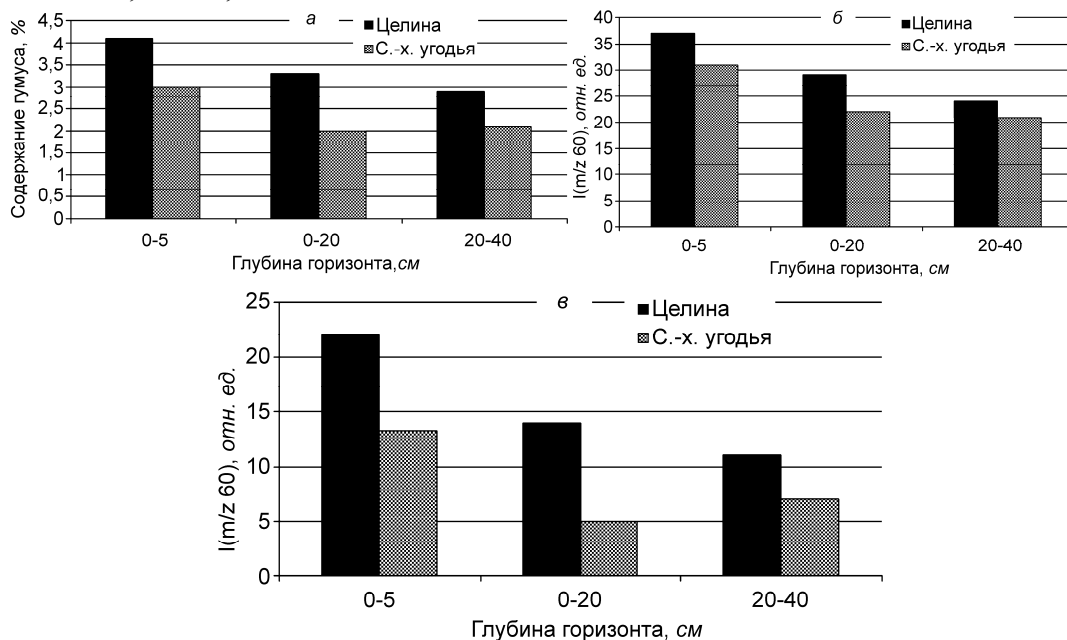


Рис. 8. а – Содержание гумуса в исследованных образцах почвы (%), определенное по методу Тюрина в модификации Симакова; б – интенсивность иона с m/z 60 в масс-спектрах при температуре термоллиза образца почвы ~ 300 °С для образцов с различной глубиной горизонта; в – интенсивность иона с m/z 95 в масс-спектрах при температуре термоллиза образца почвы ~ 300 °С для образцов с различной глубиной горизонта.

Интересным оказался факт идентичности масс-спектров исследованных почв, как целинных, так и сельскохозяйственных угодий, а также образцов почвы с различной глубиной горизонта. Наблюдается идентичный набор линий в масс-спектрах при температурах термолитиза образцов выше 220 °С: m/z 40, 41, 31, 30, 55, 60, 67, 95, 94, 91, 107, 110, (рис. 6). При этом, в зависимости от количества гумуса, наблюдалась только разная интенсивность этих линий в масс-спектрах. Поведение кривых термодесорбции для ионов, которые наблюдались в масс-спектрах тоже было идентично (рис. 7). С увеличением содержания гумуса в образце в масс-спектрах увеличивается интенсивность линий, наблюдаемых при температуре термолитиза 250–450 °С. Как оказалось, лучше всего коррелирует с содержанием гумуса (%) в образцах почвы (табл.1, рис.8), определенным по методу И.В.Тюрина в модификации В.Н.Симакова, интенсивность линии для ионов с m/z 60 в масс-спектрах при температуре 270–280 °С, полученных при термолитизе образцов почв. Это видно из данных табл. 1 и корреляционных зависимостей, приведенных на рис.9.

Таблица 1. Содержание гумуса в образцах почвы. Интенсивность линий (I) для ионов с m/z 60 и m/z 95 в масс-спектрах при температуре 280–300 °С, полученных при термолитизе образцов почв

Образец	№	Глубина горизонта, см	Содержание гумуса, %	I m/z 60	I m/z 95
Хомутовка, абсолютная целина	1ц	0–5	4.1	22	37
Хомутовка, абсолютная целина	2ц	0–20	3.3	14	29
Хомутовка, абсолютная целина	3ц	20–40	2.9	11	24
Хомутовка, сельскохозяйственные угодья	1п	0–5	3.0	13	31
Хомутовка, , сельскохозяйственные угодья	2п	0–20	2.0	5	22
Хомутовка, , сельскохозяйственные угодья	3п	20–40	2.1	7	21

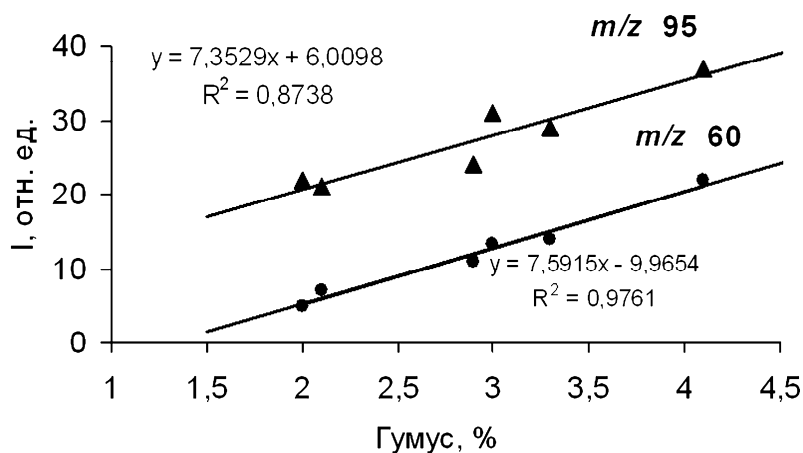


Рис.9. Корреляции между содержанием гумуса в исследованных образцах почвы и интенсивностью ионов с m/z 60 и m/z 95 в масс-спектрах летучих продуктов при температуре термолитиза образцов почвы 280–300 °С.

Выводы

Идентифицированы основные стадии и продукты термолиза лигнина. Первая стадия ($T_{\text{макс}} \approx 300^\circ\text{C}$) связана с термическими превращениями периферийных полисахаридных фрагментов лигнина. Вторая стадия ($T_{\text{макс}} \approx 335^\circ\text{C}$) обусловлена выделением в молекулярной форме структурных элементов лигнина, таких как кониферилловый спирт (молекулярный вес $M_r=164$ Да, m/z 164) и 3-метокси-4-гидроксивинилбензол (молекулярный вес $M_r=150$ Да, m/z 150, 135), в результате процессов деструкции фенолпропаноидных полимерных блоков лигнина. Третья стадия ($T_{\text{макс}} \approx 370^\circ\text{C}$) связана с более глубокой деструкцией лигнина и характеризуется выделением в молекулярной форме меньших структурных блоков лигнина, таких как пирокатехин (молекулярный вес $M_r=110$ Да, m/z 110), крезол (молекулярный вес $M_r=108$ Да, m/z 108, 107).

Проанализированы кривые зависимости давления летучих продуктов от температуры термолиза образцов почвы. Идентифицированы основные стадии термолиза почвы. Обнаружено, что с уменьшением глубины горизонта почвы (т.е. с увеличением содержания гумусовых веществ) увеличивается интенсивность максимума стадии II термолиза ($\approx 300^\circ\text{C}$) на кривых зависимостей давления летучих продуктов от температуры термолиза почвы. То есть, чем выше содержание гумусовых веществ в почве, тем выше интенсивность стадии II ($\approx 300^\circ\text{C}$) относительно стадии III ($\approx 400^\circ\text{C}$). Получена линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции ($R^2=0.9761$) между процентным содержанием гумуса в образцах почвы и интенсивностью линии с m/z 60 в масс-спектрах продуктов термолиза почвы при $280\text{--}300^\circ\text{C}$. Эту закономерность можно в дальнейшем использовать для разработки быстрого экспресс-анализа содержания гумусовых веществ в почве.

Работа выполнена при частичной поддержке программы FP7-PEOPLE-IRSES-230790 COMPOSITUM Project “Hybrid nanocomposites and their applications”.

Литература

1. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та – 1992. – 400 с.
2. Shindo H., Marumoto T., Higashi T. Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1979. V. 25, № 2. P. 591-600.
3. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng Ch. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // *Fuel.* 2007. V. 86, № 12-13. P. 1781-1788.
4. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions / Eds. K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. – N. Y. : Wiley Interscience, 1971. P. 116–150.
5. Gross R., Kumar A., Kalra B. Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101, № 7. – P. 2097-2124.
6. Burton S. Oxidizing enzymes as biocatalyst // *Trends Biotechnol.* – 2003. – V. 21 P. 543–549.
7. Kupriyanovich Yu.N., Medvedeva S.A., Rokhin A.V., Kanitskaya L.V. Regioselectivity of ferulic acid polymerization catalyzed by oxidases // *Russian J. Bioorg. Chem.* – 2007. – V. 33, № 5. – P. 516-522.
8. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 1061–1083.
9. Corma A., Iborra S., Veltz A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, № 6. – P. 2411–2502.
10. Ben H., Ragauskas A.J. Pyrolysis of kraft lignin with additives // *Energy and Fuels.* – 2011. – V. 25, № 10. – P. 4662-4668.

11. Chang-Graham A.L., Profeta L. T. M., Johnson T. J., Yokelson R. J., Laskin A., Laskin J. Case study of water-soluble metal containing organic constituents of biomass burning aerosol // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 45, № 4. – P. 1257–1263.
12. Bateman A.P., Nizkorodov S.A., Laskin J., Laskin A. High-resolution electrospray ionization mass spectrometry analysis of water-soluble organic aerosols collected with a particle into liquid sampler // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82, № 19. – P. 8010–8016.
13. Кулик Т.В., Галаган Н.П., Покровський В.О. Мас-спектрометричне дослідження термолізу цукрів // *Фармацевт. журн.* – 1997. – №2. – С.76-79.
14. Кулик Т.В. Масс-спектрометрия углеводовных фрагментов – терминальных групп рецепторных молекул в адсорбированном на поверхности высокодисперсного кремнезема и конденсированном состояниях: Дис. ... канд. хим. наук. – К., 2000. – 135 с.
15. Белякова Л.А., Варварин А.М., Хора О.В., Паляница Б.Б., Кулик Т.В. Термодеструкция соединений включения “β-циклодекстрин-бензолкарбоновая кислота” // *Масс-спектрометрия.* – 2009. – Т. 6, № 1. – С. 47-52.
16. SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (date of access 27.05.2012)
17. Каталог сокращенных масс-спектров / Под ред. А.М. Колчина. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.
18. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов. – М.: Высш. шк., 1981. 256 с.
19. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бином, 2003. 493 с.
20. Заикин В.Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. – М.: ВМСО, 2009. 332 с.
21. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Lipkovska N.A., Dudik O.O. Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2011. – V. 90, № 2. – P. 219-223.
22. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dovbiy O.A., Pogorelyi V.K. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-VIS spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods // *J. Col. Interface Sci.* – 2009. – V. 339, № 1. – P. 60-68.

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЯКІСНОГО СТАНУ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ЦІЛИННИХ ГРУНТІВ І СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ УГІДЬ МЕТОДОМ ДЕСОРБЦІЙНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

**Б.Б. Паляниця¹, М.Ф. Бережняк², О.Л. Тонха², К. Ласло³,
А. Меніхард³, А. Тот³, О.А. Дудік¹, Т.В. Чернявська¹, Т.В. Кулик¹**

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Національний аграрний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Героїв оборони, 15, Київ, Україна

³Будапештський університет технології та економіки, факультет фізичної хімії
та матеріалознавства, 1521 Будапешт, Угорщина

В роботі проведено порівняльне дослідження термічних перетворень зразків лігніну і ґрунту методами термогравіметричного аналізу та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії. Встановлено, що термічний розклад лігніну відбувається в три основні стадії. Ідентифіковано основні стадії і продукти термолізу лігніну. Перша стадія ($T_{\max}=300^{\circ}\text{C}$) пов'язана з термічними перетвореннями периферійних полісахаридних фрагментів лігніну. Друга стадія ($T_{\max}=335^{\circ}\text{C}$) обумовлена десорбцією в молекулярній формі структурних елементів лігніну в результаті процесів деполімеризації фенолпропанонічних полімерних блоків лігніну. Третя стадія ($T_{\max}=370^{\circ}\text{C}$) пов'язана з більш глибокою деструкцією лігніну і характеризується десорбцією в молекулярній формі менших структурних блоків (m/z 110, пірокатехін). Проаналізовано криві залежності тиску від температури термолізу зразків ґрунту. Ідентифіковано основні продукти та стадії термолізу ґрунту. Цікавим виявився факт ідентичності якісного складу мас-спектрів досліджених ґрунтів, як цілинних і сільськогосподарських угідь, так і зразків ґрунту з різною глибиною горизонту.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE QUALITATIVE STATE OF HUMUS COMPOUNDS OF VIRGIN AND CULTIVATED SOILS BY DESORPTION MASS SPECTROMETRY METHOD

**B.B. Palyanytsya¹, M.F. Berejniak², O.L. Tonkha², K. Laszlo³,
A. Menihard³, A. Toth³, O.O.Dudik¹, T.V. Cherniavska¹, T.V. Kulik¹**

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17
Generala Naumova Str., Kyiv 03164, Ukraine

²National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Department of Physical Chemistry and Material Science, Budapest University of
Technology and Economics, H-1521 Budapest, Hungary, klaszlo@mail.bme.hu

Comparative investigation of thermal transformations of lignin and soil samples have been carried out using thermogravimetric and temperature programmed desorption mass spectrometry methods. It has been established that thermal decomposition of lignin proceeds via three main stages. Main stages and products of lignin thermolysis have been identified. The first stage ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$) is attributed to thermal transformations of lignin peripheral polysaccharide fragments. The second stage ($T_{\max} = 335^{\circ}\text{C}$) is associated with desorption of lignin structural elements in the molecular forms as a result of depolymerization processes of phenolpropanoid polymeric blocks of lignin. The third stage ($T_{\max} = 370^{\circ}\text{C}$) correspond to a deeper decomposition of lignin and characterized by desorption of smaller structural fragments in molecular forms ($m/z = 110$, pyrocatechol). 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.