

УДК 556.56.3/.4

Осадча Н.М.

Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут, м. Київ

РОЗЧИННІСТЬ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Ключові слова: гумінові кислоти, поверхневі води, розчинність гумусових речовин

Актуальність проблеми. Специфічна органічна речовина ґрунтів – гумус – відіграє друге після фотосинтезу значення у глобальному кругообізі органічного вуглецю. Він утворюється шляхом трансформації рослинних залишків за активної участі мікроорганізмів та абіотичних факторів середовища. На сьогодні існує декілька теорій гуміфікації, серед яких найбільш поширеними є деградаційна гіпотеза, що передбачає овоутворення гумусових речовин (ГР) шляхом окиснення рослинних залишків [1, 12], та гіпотеза полімеризації мономерів, згідно якої спочатку відбувається розпад рослинних залишків до мономерів, а потім їх полімеризація і конденсація [8, 20]. Висловлено припущення про ймовірність одночасного протікання всіх механізмів гуміфікації [25].

Класифікація гумусових речовин базується на засадах запропонованого І.В. Тюріним [24] фракційно-ґрунтового аналізу із визначення розчинності. До групи розчинних у воді ГР відносять фульвокислоти (ФК), які розчиняються за всього діапазону pH поверхневих вод; гумінові кислоти (ГК) нерозчинні у кислотах ($pH < 2$) та розчинні у лугах; гуміни, до яких входять міцно зв'язані з мінеральною частиною ґрунту ГК і ФК та компоненти рослинних решток, що важко розкладаються мікроорганізмами, утворюють нерозчинну фракцію гумусових речовин.

Частина гумусових речовин здатна переміщатися з гравітаційним або латеральним міграційним потоком та дренуватися у руслову мережу річок. Перерозподіл гумусових речовин у ґрунтовому профілі визначається розчинністю їх окремих фракцій та режимом зваженості басейну. Переважний вплив на транспортну функцію гумусових речовин чинять ФК за рахунок формування легкорозчинних комплексних сполук з катіонами металів, гідроксидами чи утворення адсорбційних сполук із шаровими алюмосилікатами [14]. За визначенням [2] саме ФК є найбільш рухливою розчинною частиною ГР, і процес їх вимивання із ґрунтів атмосферними опадами є визначальним для формування складу розчинених органічних речовин поверхневих вод. Малорозчинні ГК визначають акумулятивну функцію, що полягає у накопиченні органічних сполук вуглецю, азоту,

фосфору та інших необхідних для життєдіяльності елементів. В той же час їх певна кількість також потрапляє у поверхневі води.

Встановлено, що розчинність гумусових речовин прямо залежить від розмірів і конфігурації їх молекули [20]. Не дивлячись на загальні принципи будови ГР, в центрі молекули яких знаходиться ароматичне ядро, що оточене периферійними аліфатичними ланцюгами вуглеводного та поліпептидного складу (рис.1), між молекулами ГК та ФК існують суттєві індивідуальні відмінності [5, 12-14. 20]. Вони полягають у співвідношенні ароматичних і периферійних аліфатичних структур, та у різному вмісті функціональних груп. У складі ГК співвідношення ароматичного і аліфатичного вуглецю вище порівняно із ФК. За даними інфрачервоної спектроскопії до складу ГР входять карбоксильні, фенол-гідроксильні, карбонільні, амінні, катехольні та хіононні групи, а їх вміст у ГК значно менший порівняно з ФК, що визначає вищу рухомість і реакційну здатність останніх [3].

Метою даного дослідження було визначення умов та граничних меж розчинності ГК у поверхневих водах.

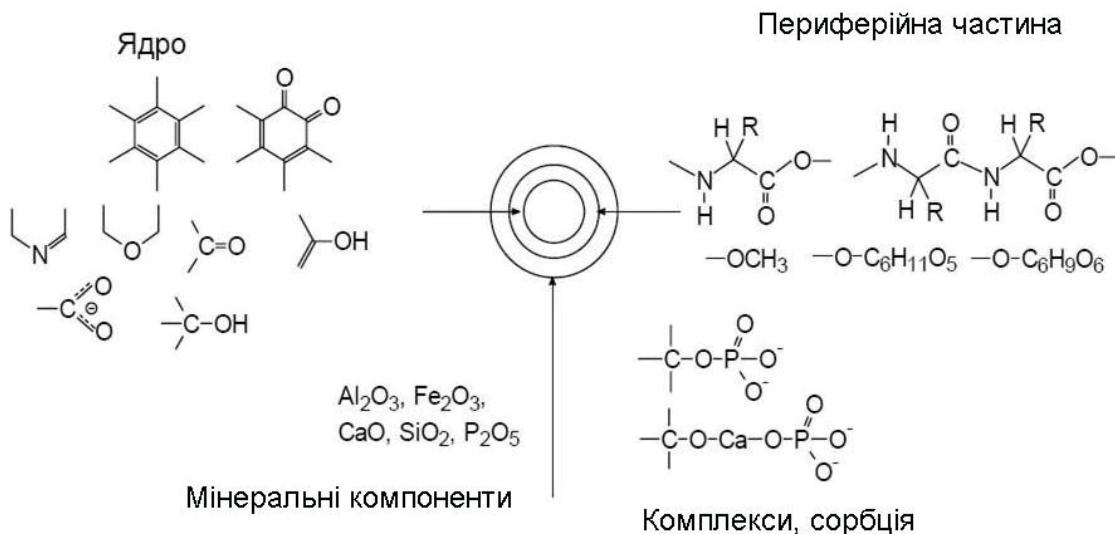


Рис.1. Блок-схема будови гумусових речовин (за [10])

Експериментальна частина. Розчинність ГК досліджували шляхом встановлення рівноваги між твердою фазою і розчином при постійному перемішуванні [11, 21].

У якості твердої фази використовували сухий препарат ГК виробництва Олайнського заводу та висушені зразки сірих лісових ґрунтів. За розчинник слугували деіонізована вода або розчини з різною іонною силою ($\mu=0,01$ та $\mu=0,02$), що створювалась внесенням відповідної наважки NaCl. Співвідношення між твердою і рідкою фазами становило 1 : 100.

Для оцінки впливу pH використовували універсальні буферні розчини для pH-метрії у діапазоні pH 4,01 – 9,18.

Експериментальні роботи проводили у трьох паралелях за температури $t=25^{\circ}\text{C}$.

Кількісний вміст ГК, що перейшли у розчин, встановлювали фотометричним методом при $\lambda=400$ нм після попереднього фільтрування зразків через мембраний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм.

Молекулярні маси розчинених ГК досліджували методом гель-хроматографії з використанням декстранового гелю Sephadex G-75. Колонки попередньо калібрували речовинами з відомими молекулярними масами (альбумін – 68 кДа; міоглобін – 17,8 кДа; дактиноміцин – 1,2 кДа; полі етиленгліколі – 20,0; 2,0; 0,6; 0,4 кДа; глюкоза – 0,18 кДа).

Результати та їх обговорення. Виконані нами дослідження міграції гумусових речовин у поверхневих водах України показали, що у річкових водах містяться як добре розчинні ФК, так і малорозчинні ГК [15–18]. Вміст останніх у різних водних об'єктах коливався у значних межах - 0,1–1,3 мг/дм³. Максимальні концентрації характерні для поверхневих вод басейну Прип'яті, де у багатоводні роки вміст ГК сягав 4 – 5 мг/дм³. Це свідчить про те, що навіть малорозчинні речовини, якими є ГК, при контакті з водою частково переходят у розчин. Рушійною силою цього процесу є намагання системи знизити вільну енергію [22]. Як вказано у [21, 22] розчинення речовин є термодинамічно вигідним процесом.

У результаті контакту препарату ГК із деіонізованою водою спостерігалася їх поява у розчиненій формі, а характер переходу із твердої фази у розчин показано на рис.2. Розчинення ГК тривало протягом 144 год., до досягнення максимальної концентрації у розчині – 181,9 мг/дм³. Всього у розчині перейшло 1,8% твердої фази ГК, а коефіцієнт розподілу між твердою і рідкою фазами становив $K_d = 5,49$ дм³/г.

Кінетика розчинення протягом цього періоду була неоднорідною. Найбільш швидкими темпами зростала концентрація ГК у воді протягом перших 24 год. Враховуючи те, що перерозподіл часток ГК між молекулами розчинника відбувається за рахунок дифузії, то зі зменшенням градієнту концентрацій відповідно зменшилась і швидкість переходу ГК із твердої фази у розчин (рис.2).

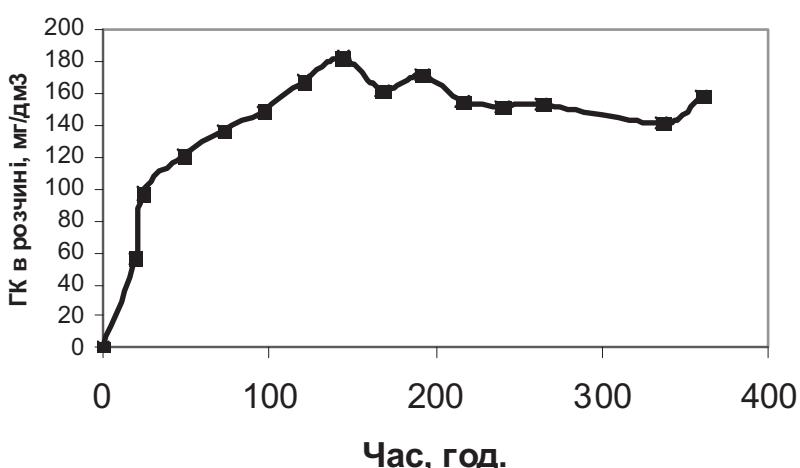


Рис.2. Динаміка розчинення препарату гумінових кислот у воді

Молекули ГК у твердому стані зв'язані одна з одною за рахунок водневого зв'язку і адсорбційних сил [6, 7]. Процес розчинення твердої ГК відбувається після руйнування цих зв'язків шляхом адсорбції молекул води на поверхні ГК, наступною гідратацією, подальшим відливом гідратованої частки і відводом її у розчин.

Виняткова розчинна здатність води пов'язана з високим значенням її дипольного моменту води ($\mu=1,86$ Д) і діелектричної проникненості. Відомо, що сили міжатомної і міжмолекулярної взаємодії на поверхні зануреної у воду речовини зменшуються у 80 разів [23].

Після досягнення максимуму концентрацій у розчині на 144 год. контакту вміст розчинених форм ГК зменшився і коливався у межах 141,0 – 171,9 мг/дм³. У дослідних зразках почала спостерігатися каламутність. ГК схильні до асоціації внаслідок дії міжмолекулярних сил і утворення колоїдів. У [13] зазначено, що каламутність гуматів різко зростає вже на початковій стадії коагуляції без видимої їх седиментації.

Концентрація важкорозчинних речовин у воді підтримується на певному рівні, який залежить від добутку розчинності цих речовин. Однак визначення добутку розчинності ГК утруднюється невирішеним питанням величини молекулярної маси через їхню полідисперсність. Це не дозволяє розраховувати міграційну здатність ГК.

Збільшення мінералізації контактуючого розчину за рахунок додавання NaCl до $\mu=0,01$ та $\mu=0,02$ істотно змінило кінетику та граничні межі надходження ГК у розчин (рис.3). Наявність додаткових солей у розчині істотно збільшує розчинення ГК порівняно з деіонізованою водою. Максимум переходу часток ГК у розчин спостерігався уже на кінець 48 год., після чого їх концентрація у розчині дещо зменшувалась за рахунок асоціації і утворення колоїдних систем ГК. Найбільша розчинність ГК спостерігалась при $\mu=0,01$ і становила 226,6 мг/дм³.

Як зазначено у [4] слабкоконденсовані ГК подібно до ФК можуть легко розчинятися у розбавлених розчинах з малою іонною силою.

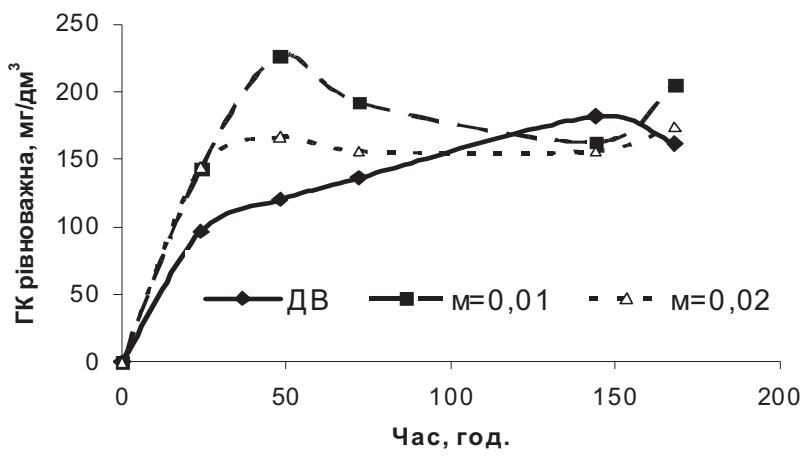
Всього у розчин перейшло 2,2% їх твердої фази. Коефіцієнт розподілу між нею і рідиною становив $K_d = 4,41$ дм³/г.

Зростання розчинності ГК у маломінералізованих розчинах пояснюється утворенням стійкого іонного зв'язку за рахунок витіснення з молекули ГК водневого іону і наступного його заміщення натрієм.



Такий хід реакції підтверджується також зменшенням pH розчинів у ході виконаних нами дослідів із pH=6,86 до pH=2,47 – 2,72.

Із збільшенням іонної сили розчину до $\mu=0,02$ внаслідок міжіонної взаємодії спостерігається зменшення утворення розчинних гуматів натрію. Відповідно розчинність ГК зменшилась до 166,4 мг/дм³, а у розчин перейшов 1,6 % їх твердої фази. Коефіцієнт розподілу між твердою і рідкою фазами становив $K_d = 6,01$ дм³/г.



Звертає увагу, що у процесі розчинення ГК спостерігалися 2 піки (рис. 4). Це пояснюється тим, що заміщення протонів ГК може відбуватися як у карбоксильних, що відповідає 1-му піку розчинності, так і у гідроксильних груп, що збільшує розчинність до рівня 2-го піку.

Вплив pH розчину на розчинність ГК був очікуваним. У кислих умовах ($\text{pH}=4 - 5$) розчинення практично не відбувалося, а із зміщенням pH у більш лужну область – досягало максимальних величин (рис.4). Всього за умов $\text{pH}=6,86$ і більше розчинилося близько 50 % препарату ГК, а коефіцієнт розподілу становив $0,20 \text{ дм}^3/\text{г}$.

Звертає увагу, що у процесі розчинення ГК спостерігалися 2 піки (рис. 4). Це пояснюється тим, що заміщення протонів ГК може відбуватися як у карбоксильних, що відповідає 1-му піку розчинності, так і у гідроксильних груп, що збільшує розчинність до рівня 2-го піку.

ГК традиційно відносять до слабких кислот, константа дисоціації яких варіє у межах $\text{pK}= 4,8 - 5,02$ [19]. Відповідно і ступінь дисоціації ГК залежатиме від pH. У більш кислому середовищі рівновага дисоціації кислоти зсунута в сторону недисоційованих форм і кількість потенційних іонів є невеликою, що й не дозволяє відбуватися процесу розчинення. За $\text{pH} > \text{pK}$ починають переважати дисоційовані форми ГК і спостерігається розчинення ГК. Крім того, у лужному середовищі молекула ГК розкручується, набуває лінійної структури і, відповідно, більша кількість функціональних груп вступає у взаємодію.

Очевидно, що перехід ГК із реальних ґрунтів у воду буде відрізнятися від модельних умов. Для дослідження висушенні та просіяні через сито з діаметром вічка 0,1 мм сірі лісові ґрунти, що вміщували 66,6 мг/г с.м. ГК, заливали відфільтрованими водами р. Десни у співвідношенні 1:100.

Вплив pH розчину на розчинність ГК був очікуваним. У кислих умовах ($\text{pH}=4 - 5$) розчинення практично не відбувалося, а із зміщенням pH у більш лужну область – досягало максимальних величин (рис.4). Всього за умов $\text{pH}=6,86$ і більше розчинилося близько 50 % препарату ГК, а коефіцієнт розподілу становив $0,20 \text{ дм}^3/\text{г}$.

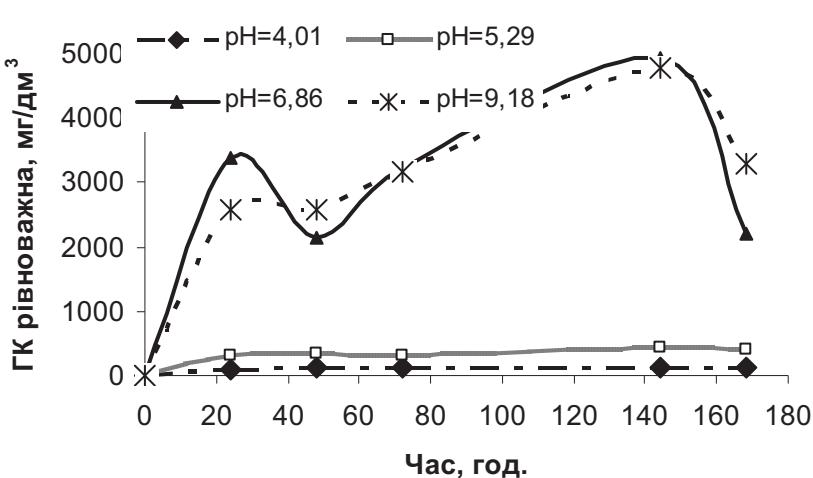


Рис.4. Динаміка переходу препарату гумінової кислоти у розчин за різних pH середовища

Результати цього досліду показали, що у перші три доби концентрація ГК у розчині не змінювалась. Приріст вмісту розчинених форм був стрибкоподібним і спостерігався на 4-ту добу. Всього у розчині перейшло 0,67мг ГК, що становило 0,1 % їх твердої фази. Коефіцієнт розподілу між твердою і рідкою фазами становив $K_d = 99,4 \text{ дм}^3/\text{г}$, що значно менше порівняно з препаратом ГК.

Очевидно, що у реальних природних об'єктах надходження ГК із ґрунтів буде визначатися не тільки їх загальним вмістом у ґрунтах, а й формою знаходження у поровому розчині. На сьогодні накопичено багато даних, що свідчать про добру розчинність у воді гуматів лужних металів та амонію [4, 5, 12-14]. У той же час гумати кальцію погано розчиняються за умов всього діапазону pH ґрутових вод. Це, зокрема, пояснює невисокий вміст гумусу у водах річок, басейни яких складено чорноземами з високим вмістом гумусу. Вміст кальцію у ґрутовому розчині чорноземів у 20 і більше разів перевищує вміст лужних металів, які утворюють з ГК легкорозчинні сполуки [23].

Вивчення молекулярно-масового розподілу розчинених форм ГК показало, що у їх складі переважають більш низькомолекулярні ГК ($< 0,25 - 5 \text{ кДа}$), вміст яких становить близько 60%. Аналогічні результати були отримані Г.М. Варшал для фульвокислот [3], якою було встановлено зменшення розчинності комплексних сполук ФК із збільшенням їх молекулярних мас.

Моделювання промивного водного режиму ґрунтів показало, що водорозчинні гумусові речовини переважно представлені гідрофільними сполуками, які не осаджуються кислотою [9]. Тобто в межах традиційної класифікації ГР гідрофільні компоненти близькі до ФК, а гідрофобні до ГК. Гідрофільність залежить від співвідношення в молекулах ароматичних сіток вуглецю, які мають гідрофобні властивості, та бокових ланцюгів, які несуть гідрофільні групи. Цим співвідношенням визначаються гідрофільні властивості ГК у цілому [8]. Відносний вміст гідрофобних компонентів у складі ГР прямо пропорційний вмісту вуглецю і обернено пропорційний відношенню H : C , у той же час ГК вміщують незначну частку гідрофільних сполук. [9].

Виконане нами моделювання розподілу ГК між твердою і рідкою фазами показало, що у розчин переходять тільки гідрофільні компоненти.

Висновки. Результати модельного розподілу ГК у системі тверда фаза – вода показали, що гумінові кислоти є малорозчинними речовинами. Під час контакту ГК із водою у розчинену фазу може переходити не більше 1,8% масової частки ГК.

Процес розчинення ГК значною мірою залежить від фізико-хімічних умов середовища. Збільшення іонної сили розчину до $\mu=0,01$ підвищує розчинену частку ГК до 2,2% внаслідок реакції заміщення іонів водню на іони лужних металів. Подальше збільшення мінералізації розчину ($\mu=0,02$) через зростання коефіцієнту активності призводить до зменшення розчинення ГК, частка яких становить 1,6%.

У кислих умовах середовища ГК практично нерозчинні, а при перевищенні pH величини рK (рK=4-5) їх розчинність різко збільшується. Розчинення ГК у лужному середовищі відбувається у два етапи, що відповідає участі відповідно карбоксильних і гідроксильних груп.

Вимивання ГК із ґрунтів (на прикладі сірих лісових) визначається не тільки їх абсолютним вмістом у ґрунтах, а й формою знаходження у поровому розчині (солі лужних чи лужноземельних металів).

У розчин надходить більш низькомолекулярна частина ГК, що має гідрофільні властивості.

Список літератури

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л. : Наука, 1980. – 273 с.
2. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г. М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина [и др.] // Геохимия. – 1979. – №4. – С. 598-607.
3. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина [и др.] // Геохимия. – 1979. – №4. – С. 598-607.
4. Горовая А.И. Гуминовые вещества / А.И.Горовая, Д.С.Орлов, О.В.Щербенко. – К. : Наук. думка, 1995. - 304 с.
5. Гришина Л.А. Гумосообразование и гумусное состояние почв / Л.А.Гришина. – М. : Изд-во МГУ, 1986. – 244 с.
6. Драгунова А.Ф. О растворимости гуминовых кислот / А.Ф. Драгунова // Докл. АН СССР. - 1954. - Т.96, №1. - С. 77-79.
7. Драгунова А.Ф. Отношение гуминовых кислот к некоторым растворителям и ускоренные методы определения кислых функциональных групп / А.Ф.Драгунова // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Х., 1957. – Ч.1. - С.47.
8. Кононова М.М. Органическое вещество почвы / М.М. Кононова. – М. : Изд. АН СССР, 1963. – 263 с.
9. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества как система гидрофобно – гидрофильных соединений: дис. в виде научного доклада доктора биологических наук : 03.00.27 / Милановский Е.Ю. – М., 2006. – 94 с.
10. Мистерски В. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот / В.Мистерски, В.Логинов // Почвоведение. – 1959. - №2. - С. 39-51.
11. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий / А.В.Новоселова. - М. : Высшая школа, 1980. - 166 с.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М. : Изд. МГУ, 1990. – 325с.
13. Орлов Д.С. Размеры и формы частиц гуминовых кислот чернозема и дерново-подзолистой почвы // Д.С. Орлов, Е.И.Горшкова // Научн. доклады высшей школы. Биологические науки. – 1965. – №1. – С.207-217.
14. Орлов Д.С. Химия почв / Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.. - М. : Высшая школа, 2005. – 558 с.
15. Осадча Н.М. Стік розчинених гумусових речовин з басейну Прип'яті: розрахунок, чинники, річний розподіл / Н.М. Осадча, В.І. Осадчий // Український географічний

журнал. - 2002. - №1. - С. 51-57. **16.** Осадчая Н.Н. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ / Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий // Труды УкрНИИГМИ. – 1999. – Вып. 247. – С.189– 201. **17.** Осадчая Н.Н. К вопросу о загрязнении вод Днепровского каскада органическими веществами / Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий // Вопросы химии и химической технологии. – 2002, №5. Специальный выпуск . – С. 250– 253. **18.** Осадчая Н.Н. Оценка выноса растворенных органических веществ гумусовой природы со стоком р. Припять / Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий //Труды УкрНИИГМИ. – 2001. – Вып. 249. – С. 161–177. **19.** Осадчий В.І. Гідрохімічний довідник. Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу / В.І. Осадчий, Б.Й. Набиванець Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець.- К. : Ніка-Центр, 2008.- 655 с. **20.** Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / А. И. Попов; [под ред. Е. И. Ермакова]. - СПб. : Изд-во СПб. ун-та, 2004. – 248 с. **21.** Россотти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М. : Мир, 1965.- 425 с. **22.** Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов / Г. Спозито. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 239 с. **23.** Трофимов С.Я. Жидкая фаза почв / С.Я. Трофимов, Е.И. Караванова. – М. : Изд-во МГУ, 2009. - 73 с. **24.** Тюрин В.И. Вопросы генезиса и плодородия почв / В.И.Тюрин. - М.: Наука, 1966. – 428 с. **25.** Schnitzer M. Some observation on the chemistry of humic substances / M. Schnitzer // Agrochemica.- 1978.- V.22.- N 3-4.- P.216-225.

Розчинність гумінових кислот у поверхневих водах

Осадча Н.М.

Наведені результати досліджень розчинності гумінових кислот у поверхневих водах. Встановлено, що найбільшій розчинності сприяють маломінералізовані води ($\mu=0,01$), а з із збільшенням кількості розчинених солей ($\mu=0,02$) розчинність гумінових кислот зменшується. Низькою є розчинність гумінових кислот у кислих умовах середовища, а при $pH>5$ їх здатність до переходу в розчин різко збільшується. Показано, що у воді розчиняється найбільш низкомолекулярна частина гумінових кислот з гідрофільними властивостями.

Ключові слова: гумінові кислоти, поверхневі води, розчинність гумусових речовин

О растворимости гуминовых кислот в поверхностных водах

Осадчая Н.Н.

Приведены результаты исследований растворимости гуминовых кислот в поверхностных водах. Установлено, что наибольшей степени растворению способствуют маломинерализованные воды ($\mu=0,01$), а с увеличением количества растворенных солей ($\mu=0,02$) растворимость гуминовых кислот уменьшается. Низкой является растворимость гуминовых кислот в кислых условиях среды, а при $pH>5$ их способность к переходу в раствор резко увеличивается. Показано, что в воде растворяется наиболее низкомолекулярная часть гуминовых кислот с гидрофильными свойствами.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, поверхностные воды, растворимость гумусовых веществ.

About solubility of humic acids in surface waters

Osadcha N.M.

Results of researches of humic acids solubility in surface waters are given. It is established, that unmineralized waters ($\mu =0,01$) are the most able to dissolve humic acids and with increasing of dissolved salts ($\mu =0,02$) solubility of humic acids decrease. Solubility of humic acids in acidic conditions of environment is low and at $pH> 5$ their ability to pass into solution sharply increase. The most low-molecular part of humic acids with hydrophilic properties is dissolved in water.

Keywords: humic acids, surface waters, humic substances solubility.

Надійшла до редколегії 08.02.10