

Н.М. Осадча

ПРО ВПЛИВ ГУМІНОВИХ І ФУЛЬВОКИСЛОТ НА КОЛІРНІСТЬ ВОДИ

Виконано оцінку впливу окремих фракцій гумусових кислот (гумінових та фульвокислот) на формування колірності води. Показано, що між умістом гумусових кислот та показником колірності води спостерігається пряма залежність. Встановлено, що колірність поверхневих вод переважно формують менш забарвлені фульвокислоти. Показано вплив рН розчину та концентрації гумусових кислот на величину колірності води.

Вступ

Речовини, що містяться у воді, змінюють її спектральні характеристики, надаючи воді певного відтінку. Це явище переважно зумовлене наявністю у воді розчинених гумусових речовин (ГР) та заліза (ІІ), а в окремих випадках колір води може бути спричинений малорозчинними зависями та мікроорганізмами.

Оскільки залізо (ІІ) за рН природних вод практично стовідсотково перебуває у формі комплексних сполук із ГР, саме останні відіграють основну роль у формуванні кольору води.

За визначенням відомого дослідника гумусу Д.С.Орлова [7], **гумусові речовини** – це більше або менше темнозабарвлені азотовмісні високомолекулярні сполуки переважно кислотної природи. Згідно з найбільш широкоживаною класифікацією у їх складі виділяють гумінові кислоти, які розчиняються тільки в лугах, та фульвокислоти, що розчиняються в широкому діапазоні рН. Нерозчинний залишок називають гуміном.

Гумусові кислоти активно поглинають хвилі нижньої (голубої) частини видимого спектра та ультрафіолетової радіації, що зумовлює їхнє жовте забарвлення. Найбільшу здатність до поглинання світла виявляють гумінові кислоти (ГК) [3], які мають темно-коричневе або чорне забарвлення і характеризуються високою біологічною стійкістю. Вони надають ґрунтам темного кольору навіть за незначного вмісту гумусу.

Через погану розчинність у воді ГК накопичуються у верхньому шарі ґрунту і, таким чином, формують гумусний горизонт.

Фульвокислоти мають жовте забарвлення і добре розчиняються у воді. Вони здатні руйнувати мінеральну частину ґрунту, здійснюючи хімічне вивітрювання, що спричинено сильнокислою реакцією ФК, високою ємністю обміну ґрунту та ін.

В основі молекули ГР міститься ароматичне ядро, з яким пов'язані периферійні аліфатичні ланцюги (рис. 1).

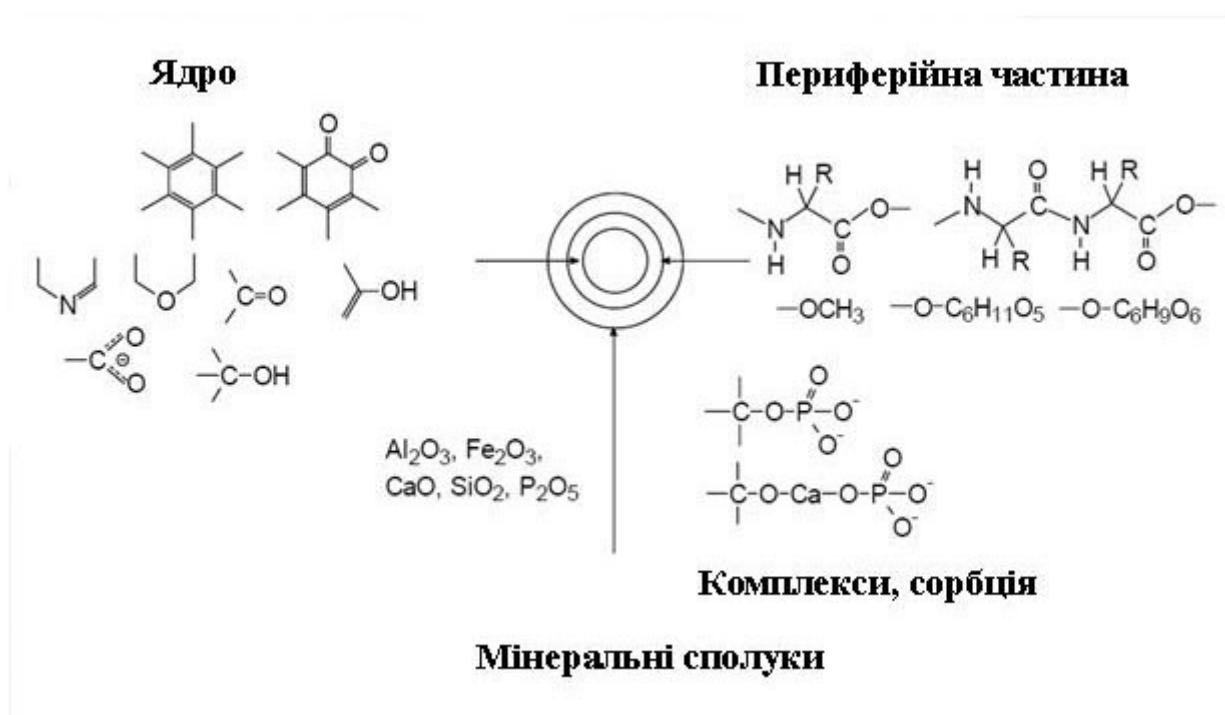


Рис. 1. Блок-схема гумінової кислоти [5]

У роботах [4, 8] показано, що забарвлення ГР має подвійну природу: 40-60 % його зумовлюють ароматичні структурні одиниці, а інша частина пов'язана із порівняно нестійкими подвійними зв'язками хромофорних функціональних груп (азогрупою, азометиною, карбоїміною, нітро- та нітрозогрупою). Кислотні групи, які більш властиві для ФК, не здійснюють істотного впливу на світлопоглинання ГР.

Встановлено залежність селективності поглинання світла від трофності водного об'єкта [12]. Так, у прозорих оліготрофних водах домінує частина спектра з довжиною хвилі до 500 нм (синя частина), у слабо забарвлені мезотрофні води проникає світло з довжиною хвилі 500-600 нм, що відповідає зеленій частині спектра. У сильнозабарвлених евтрофних водах переважає світло з довжиною хвилі 600-750 нм (жовто-червона частина спектра).

Отже, забарвлення води є її оптичною властивістю зі зміни спектрального складу видимого світла, інтенсивність якого характеризують за допомогою показника колірності [2]. З огляду на вищезазначений прямий зв'язок між указаними показниками одним зі способів кількісної оцінки вмісту гумусових речовин є дослідження ступеня забарвлення води.

Однак слід взяти до уваги, що колірність являє собою інтегральну оптичну характеристику і визначається наявністю у воді всіх груп гумусових речовин, які, як це було вказано вище, значно відрізняються за забарвленням. Відповідно до принципу адитивності, який полягає в тому, що оптична густина розчину дорівнює сумі парціальних оптичних густин її компонентів, розчин ГР уміщує незалежні світлопоглинаючі речовини, які не вступають одні з одними в хімічну взаємодію [11]. Це говорить про те, що колірність води як показник суміші макромолекул буде залежати від індивідуальних властивостей речовин, що її складають, та їх співвідношення. Гумінові кислоти темніші і змінюють свій колір від коричневих до чорних, а для фульвокислот характерні різні відтінки жовтого кольору. Припустили, що збільшення колірності води може свідчити не тільки про збільшення концентрацій ГР, а й про відносно більшу частку більш темнозабарвлених гумінових кислот.

Матеріали та методи

Гумінові та фульвокислоти виділяли із поверхневих вод (р. Прип'ять, Київське вдсх.) шляхом сорбції на ДЕАЕ целюлозі [1, 9]. Розділення на ГК та ФК виконували шляхом підкислення елюату до рН = 2 [6]. Визначення вмісту ГК та ФК, колірності води проводили фотометрично [6].

Результати та їх обговорення

Для перевірки висловленого припущення було проведено дослідження залежності колірності від концентрації гумінових та фульвокислот. Для цього концентрати зазначених кислот, виділені із природних вод, що містили 81,1 мг/дм³ ГК і 375 мг/дм³ ФК, послідовно розбавляли дистильованою водою і вимірювали показник колірності води. У кожному розчині рН доводили до рівня 8,1-8,2. Результати зміни колірності води від умісту ГК та ФК представлено на рис. 2.

Отримані результати показують, що як для ФК, так і для ГК спостерігалася пряма залежність між колірністю води і вмістом

досліджуваних речовин, однак для ГК кут нахилу кривої є значно більшим. Указані залежності описуються лінійними рівняннями, яке для ФК і ГК відповідно набуває виразу:

$$\text{ФК} = 0,59 \text{ Колірн.} - 16,0;$$

$$\text{ГК} = 0,33 \text{ Колірн.} - 2,77.$$

Отримані результати дозволили розрахувати питому колірність окремих груп ГР, під якою розуміли колірність 1 мг ГР. У діапазоні концентрацій, характерних для природних вод, колірність 1 мг ФК коливалась у межах 4-6°, і в середньому становила 5° Сг-Со шкали, що співвідноситься з літературними даними, отриманими для витoku р. Москва [1].

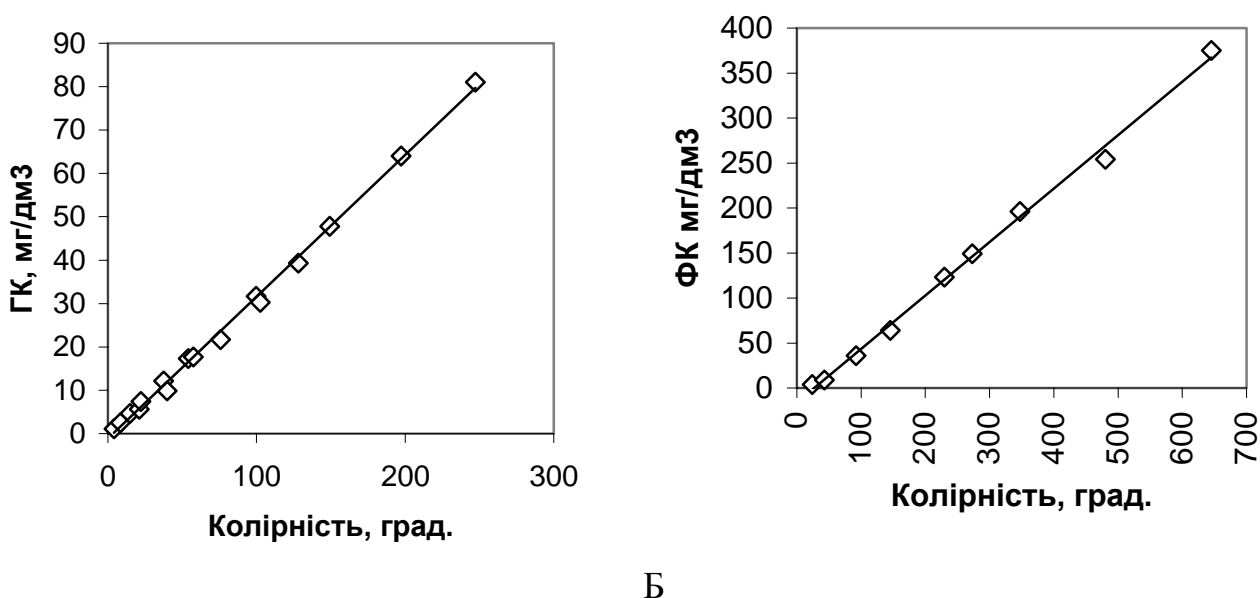


Рис. 2. Залежність колірності води від концентрації А – гумінових кислот; Б – фульвокислот

Для ГК аналогічний показник був дещо меншим і коливався в межах 4,1-3,0°, а це не збігається з відомими даними стосовно того, що ГК мають понижені значення Е-величин і визначають кольорову гамму розчинених ГР. Зазначену суперечність можна пояснити методологією визначення колірності води. Оскільки спектри поглинання ГР в ультрафіолетовій і видимій областях монотонні і мають вигляд плавних кривих без характеристичних піків, то колірність води визначають на основі вимірювання оптичної густини за двох довжин хвиль – 340 нм і 400 нм [6]. Градууювальний графік будують у координатах: різниця

оптичних густин ($\Delta D = D_{340} - D_{400}$) – колірність води (градуси імітаційної шкали).

Графіки експериментально виміряної оптичної густини роздільно препаратів ГК і ФК за $\lambda = 400$ нм показують, що крутизна кривої ГК значно перевищує такий самий показник кривої ФК (рис. 3). Оскільки крутизна кривої ГК більша, то значення ΔD її буде меншим порівняно з ФК, а отже, і меншим буде значення колірності. На основі цього зроблено висновок, що в разі роздільного вимірювання колірності ГК і ФК слід користуватися оптичною густиною за однієї довжини хвилі.

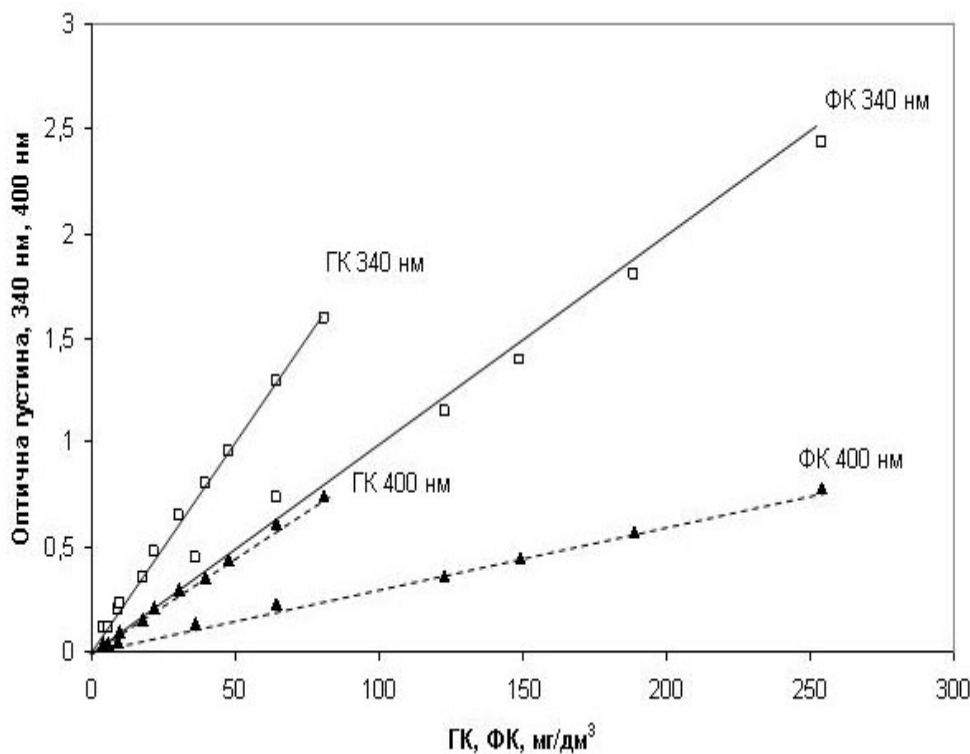


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчинів ГК і ФК від їхніх концентрацій за $\lambda = 340$ нм (суцільна лінія) та $\lambda = 400$ нм (пунктирна лінія)

Враховуючи те, що вміст ГК у поверхневих водах є незначним, а у складі ГР переважають добре розчинні ФК, дійшли до висновку, що колірність поверхневих вод визначатиметься саме більш світлозabarвленими ФК.

Якщо немає прямих вимірювань колірності води, цей показник можна встановити розрахунковим шляхом, залучивши дані про окиснюваність води. Для перерахунку слід використовувати результати визначення перманганатної окиснюваності (ПО) води. Незважаючи на те, що дихромат калію є більш потужним окисником порівняно із $KMnO_4$,

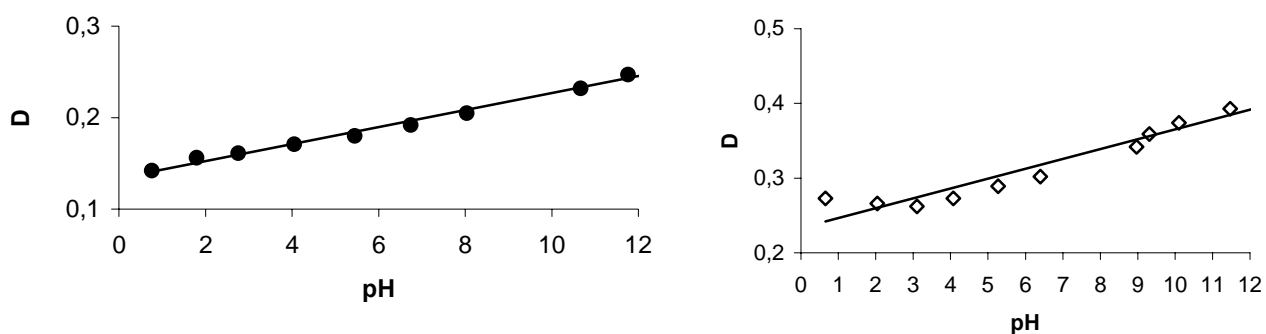
здатність різних реагентів для окиснення бічних ланцюгів заміщених ароматичних сполук змінюється в послідовності [10]: $KMnO_4 > K_2Cr_2O_7 > HNO_3$ розбавл.

Нижча окиснювальна здатність $K_2Cr_2O_7$ пояснюється тим, що на ступінь окиснення ГР указаним реагентом значно впливає взаємне розміщення бічних ланцюгів макромолекул. Сполуки із парарозташуванням бічних ланцюгів краще окиснюються порівняно із метаізомерами, а орто-ізомери дихроматом калію не окиснюються взагалі.

На основі обробки тривалих рядів експериментальних спостережень встановлено наявність прямого лінійного зв'язку між колірністю води та ПО, що описується залежністю: Колірність = $2,71 \cdot PO$.

Важливим чинником, що впливає на оптичні властивості ГР, є фізико-хімічні умови водного середовища. Експериментально показано, що оптична густина розчинів ФК та ГК прямо залежить від рН і має лінійний вигляд у діапазоні рН від 2 до 12 (рис. 4). Зниження рН розчину призводило до зменшення колірності, а зі збільшенням лужності середовища – забарвлення ставало більш інтенсивним, що пов'язано зі ступенем дисоціації макромолекул ГР [1, 8, 9].

Визначення питомої колірності окремих фракцій ГР (під якою розуміли спектральні характеристики 1 мг ГР) продемонструвало чітку залежність досліджуваного показника від концентрації ГР (рис. 5).



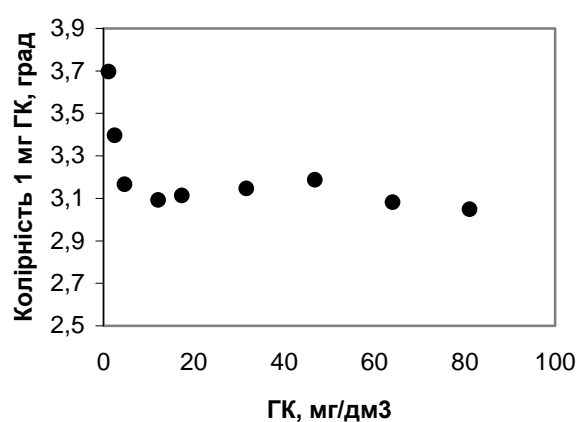
А - ФК, 200 мг/дм³

Б - ГК, 75 мг/дм³

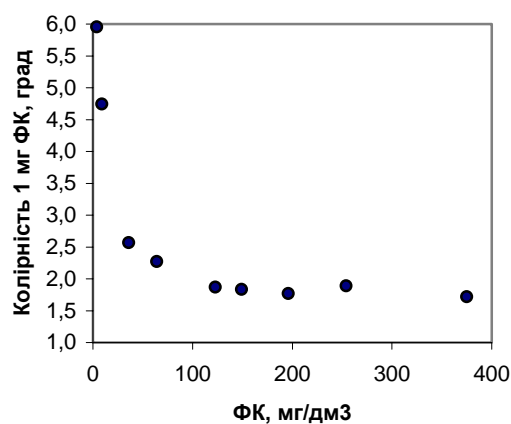
Рис. 4. Залежність оптичної густини D ($\lambda=440$ нм) концентратів А - ФК і Б - ГК від рН розчину

Як для ГК, так і для ФК встановлено наявність двох основних частин залежності питомої колірності від умісту ГР. Для ГК за

концентрації 1-10 мг/дм³, а для ФК – 1-100 мг/дм³ спостерігалось різке зменшення питомої колірності із збільшенням їх концентрацій у воді. Подальше збільшення концентрацій ГР на величину питомої колірності не впливало. Це пов'язано з такою важливою властивістю ГР, як структурна нестійкість і їхньою схильністю до асоціації через утворення водневих зв'язків. За низьких концентрацій (рис. 5), що характеризують межі міграції ГР у природних поверхневих водах, молекули ГР повністю або частково перебувають у вигляді мономерів і набувають лінійної форми. Зі збільшенням концентрацій – починають поводити себе подібно до сфероколоїдів [13].



А



Б

Рис. 5. Залежність питомої оптичної густини гумінових кислот (А), фульвокислот (Б) від їх концентрації в розчині

Крім того, звертає увагу, що зміна питомої колірності ГК менш різка – від 3,7°/мг ГК до 3,0°/мг ГК, а для ФК характерні ширші коливання – 6,0-1,7°/мг ФК. Це говорить про те, що за високих концентрацій ГР (пік водопілля, порові розчини донних відкладів, лізіметричні води) колірність розчину більшою мірою будуть визначати саме ГК.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що як для ФК, так і для ГК спостерігалася пряма залежність між колірністю води і вмістом досліджуваних речовин, однак для ГК кут нахилу кривої був значно більшим.

У діапазоні концентрацій, характерних для природних вод, колірність 1 мг ФК коливалась у межах 4-6° і в середньому становила 5° Cr-Co шкали.

Якщо колірність розчинів ГК і ФК визначають окремо, то вимірювання оптичної густини слід проводити за однієї довжини хвилі.

Зважаючи на те, що вміст ГК у поверхневих водах є незначним, а у складі ГР переважають добре розчинні ФК, зроблено висновок, що колірність поверхневих вод визначається саме менше забарвленими ФК.

Якщо прямі вимірювання колірності води не проводились, цей показник можна встановити розрахунковим шляхом, залучивши дані про перманганатну окиснюваність (ПО) води: Колірність = 2,71 · ПО.

Оптична густина розчинів ФК та ГК прямо залежить від рН, а вказана залежність має лінійний вигляд у діапазоні рН від 2 до 12.

Величина колірності 1 мг окремих фракцій ГР залежить від концентрації останніх у розчині, що пов'язано зі структурною нестійкістю ГР і їхньою схильністю до асоціації через утворення водневих зв'язків.

* *

1. Варшал Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. – 1979. – № 4. – С. 598-607.
2. Зенин А.А. Белоусова Н.А. Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 239 с.
3. Ильин Н.П. Влияние света на некоторые свойства почв // Почвоведение, 1980. – № 9. – С. 77-88.
4. Ильин Н.П. Фотохимическая деструкция гумусовых кислот // Почвоведение, 1973. – № 1. – С. 73-81.
5. Мистерски В. Исследования некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот // Почвоведение, 1959. – № 2. – С. 39-51.
6. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 455 с.
7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
8. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. – С.Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2004. – 248 с.
9. Сироткина И.С. Систематические схемы анализа органических веществ природных вод // Проблемы аналитической химии; Методы анализа природных и сточных вод. – М.: Наука, 1977. – Т. V. – С. 196-203.

10. Солдатов А.И. Формирование структуры углеродной поверхности при воздействии окислителей // Вестник Челябинс. ун-та. – Сер. 4. – Химия, 2004. – № 1(1). – С. 91-94.
11. Шрайнер Р. Идентификация органических соединений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 703 с.
12. Aquatic humic substances. Ecology and Biogeochemistry / Ed. by D.O.Hessen and L.J.Nranvik. – Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. – 346 p.
13. Ghost K. Macromolecular structures of humic substances // Soil Sciences, 1980. – V. 129. – № 5. – P. 266-276.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*

Н.Н. Осадчая

О влиянии гуминовых и фульвокислот на цветность воды

Выполнено исследование влияния отдельных фракций гумусовых кислот (гуминовых и фульвокислот) на формирование цветности воды. Показано, что между содержанием гумусовых кислот и показателем цветности воды наблюдается прямая зависимость. Установлено, что цветность поверхностных вод преимущественно формируется за счет менее окрашенных фульвокислот. Показано влияние рН раствора и концентрации гумусовых кислот на величину цветности воды.

N.M. Osadcha

About influence of humic and fulvic acids on water colour

Research of influence of humus substances (humic and fulvic acids) separate fractions on formation of water colour is executed. It is shown that direct dependence between the content of humus acids and index of water colour is observed. It is established that the surface waters colour is mainly formed for the less coloured fulvic acids. Influence of pH and humus substances content on the value of water colour is shown.