

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская

Флуоресцентные и фотохимические свойства гуминовых кислот

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 30.12.2005 г.

Для получения новой информации о функциях гуминовых кислот (фракций гуминовых веществ) в работе изучены флуоресцентные и фотохимические свойства различных образцов гуминовых кислот и фотопревращения фенольных экотоксикантов в их присутствии. Изучены влияние источников и длин волн возбуждения, способность гуминовых кислот различным образом влиять на фотолит в зависимости от их происхождения.

Введение

Изучение процессов, происходящих в природе, является предметом исследования физики и химии окружающей среды. При рассмотрении процессов в биосфере, особенно в водных средах, должно обязательно учитываться наличие гуминовых веществ (ГВ), так как они практически всегда присутствуют в природных водах. ГВ, являющиеся важнейшим классом природных высокомолекулярных соединений, составляют основу жизнедеятельности живых организмов. Сложные по составу, эти природные органические соединения привлекают все больше внимания из-за своих свойств. Все природные воды содержат растворенное органическое вещество. Болотные воды очень богаты гуминовыми веществами. ГВ способны поглощать световую энергию и передавать ее другим субстратам, в ряде случаев в значительной степени влияя на фотолит ксенобиотиков. Обнаружено, что в воде и в почвах ГВ действуют как фотосенсибилизаторы, производят активные формы кислорода и способны фотоиндуцировать превращения экотоксикантов. Они могут также выступать как тушители или как фотостабилизаторы.

Гуминовые вещества имеют нерегулярную структуру, которая точно до сих пор неизвестна. Естественный отбор наиболее устойчивых продуктов определяет их чрезвычайно сложное строение. Однако их структурам присущ ряд внутренних закономерностей. Все эти макромолекулы содержат ароматический углеродный скелет, обогащенный функциональными группами и алкильными радикалами; периферическую часть из углеводно-пептидных фрагментов и минеральные компоненты. ГВ содержат большой набор различных функциональных групп: кетильная, хиноидная фенольная, аминок-, карбокси-, метоксигруппы, которые предполагают возможность протекания разнообразных фотохимических процессов, хотя в целом ГВ относительно устойчивы к действию света. Большое внимание уделяется изучению состава и структурных пара-

метров ГВ различными методами: электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и др., и определенные успехи в этом направлении достигнуты [1, 2]. Сложнее обстоит дело с изучением функциональных свойств ГВ, хотя известно, что данные органические вещества в значительной степени компенсируют отрицательный эффект антропогенного воздействия [3], в качестве примера можно упомянуть снижение содержания подвижных форм некоторых тяжелых металлов [4], а также регуляцию влияния кислых атмосферных осадков [5]. В то же время, как показывают данные лазерно-индуцированной флуоресценции [6], некоторое количество гуминовых и фульвокислот присутствует даже в очищенной водопроводной воде.

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество важных функций: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и ряд других [7, 8]. ГВ — одна из наиболее сложных для изучения групп природных соединений и их многочисленные функции изучены еще явно недостаточно. ГВ действуют многообразно: как сорбенты, как катализаторы на процессы гидролиза, как солибилизирующие агенты, влияют на микробиологические процессы, выступают как фотосенсибилизаторы и тушители [9].

Их фотохимические свойства изучены мало, хотя и известно, что гуминовые вещества могут поглощать свет и переносить световую энергию к другим компонентам водных растворов, в ряде случаев сильно влияя на фотолит ксенобиотиков [10]. Обнаружено, что ГВ могут действовать как фотосенсибилизаторы при облучении светом с длинами волн больше 290 нм [11]. Сообщалось о способности таких веществ производить активные формы кислорода после облучения [12] и о способности фотоиндуцировать превращения гербицидов [13].

Известен факт, что в чистой воде фоторазложение экотоксикантов под действием солнечного света происходит за 85 ч, а в природной воде за 60 ч [14]. Вопросы фотохимической активности ГВ

еще мало исследованы, хотя такие свойства непосредственно связаны с проблемой перераспределения энергии фотовозбуждения в молекулах, которая является одной из важнейших фундаментальных проблем [15]. Имеется ряд противоречивых данных о взаимном влиянии ГВ и органических экотоксикантов в процессе фотолиза. Исследование фундаментальных закономерностей фотолиза ГВ (в том числе в присутствии экотоксикантов различного строения) чрезвычайно актуально, так как позволяет выяснить влияние оптических излучений естественного и техногенного происхождения на процессы в окружающей среде. А как отметил выдающийся фотохимик лорд Дж. Портер, «оптическое излучение имеет определяющее значение для функционирования биосферы».

Экспериментальная часть

Гуминовые вещества заключают в себе три фракции: растворимые в воде при всех значениях рН фульвокислоты (ФК), осажденные кислотой гуминовые кислоты (ГК), растворимые в воде при значениях рН > 2, и нерастворимые в воде гумины. В соответствии с современными взглядами наиболее представительной группой гуминовых веществ являются собственно гуминовые кислоты [8], поэтому полученные при их изучении результаты представляют наибольший интерес для исследователей.

Нами изучены спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот до и после УФ-облучения, а также их взаимодействие с фенольными экотоксикантами. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались по стандартной методике на спектрофотометре «Specord M40» и спектрофлуориметрах «Hitachi M850» и «СМ 2203». В качестве источников УФ-излучения для фотохимических исследований использовались: 1) ртутная лампа высокого давления ОКН-11М; 2) источник спонтанного излучения — импульсная эксциплексная лампа с возбуждением барьерным разрядом на молекулах КrСl (U-типа с параметрами $\lambda = 222$ нм, $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц), разработанная в Институте сильноточной электроники СО РАН под руководством профессора В.Ф. Тарасенко [16].

Были исследованы образцы гуминовых кислот разной степени гумификации, предоставленные Л.И. Инишевой (Сибирский научно-исследовательский институт торфа РАСХН), выделенные в Институте химии нефти СО РАН под руководством Н.В. Юдиной. Объекты исследования были извлечены из торфа низинного (рН = 4,9) месторождения Таган, Томская область. Изучены также образцы ГК различного происхождения, предоставленные В.В. Деминым (факультет почвоведения МГУ). Это были следующие образцы ГК, взятые: из торфа (препарат фирмы «Merck»); из чернозема обыкновенного с 200-летней неокосимой залежи Каменной степи (Таловский район, Воронежская область); из дерновой среднеподзолистой почвы на моренном суглинке (с Лесной опытной дачи МСХА им. К.А. Тимирязева); из сильновыветрелого бурого угля Канско-Ачинского угольного бассейна

(промышленный препарат гумата натрия ТУ 211-06-18-94); из подзолистой поверхностно-глеевой оторфованной почвы (белоподзолистой) из Центрально-Лесного государственного природного биосферного заповедника, Тверская обл.

Обсуждение результатов

Электронные спектры (ультрафиолетовая и видимая области — от 220 и вплоть до 750 нм) объясняют темную окраску гуминовых веществ. ГК характеризуются интенсивным поглощением в УФ-области спектра, а с увеличением длины волны поглощение плавно убывает [17]. Спектры ГК имеют характер пологих, опускающихся в сторону больших длин волн кривых, на которых практически нет никаких максимумов или минимумов (иногда обнаруживаются очень небольшие максимумы в области 430, 448, 568 и 613 нм).

Ряд авторов объясняют этот вид кривых тем, что в молекулах ГК развита цепь сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Разрушение этой цепи при фотохимической деградации приводит к постепенной потере окраски. Наши данные показывают, что спектры поглощения ГК осоки и пушицы практически одинаковые, но в области 280–350 нм молекулы ГК осоки поглощают больше света. В спектрах гумифицированных молекул ГК осоки и пушицы наблюдается уменьшение интенсивности поглощения по всему спектру. Для образцов, взятых из торфа, видно увеличение интенсивности поглощения в области 220–360 нм. По данным спектров поглощения водно-щелочных растворов ГК, полученных из торфа «Merck», чернозема, дерново-подзолистой почвы, бурого угля, подзолистой почвы (образцы МГУ), можно увидеть, что спектры поглощения ГК из торфа и подзолистой почвы практически одинаковы, но в области 42500–30000 см⁻¹ молекулы последней поглощают больше света (рис. 1). Для остальных ГК наблюдается увеличение интенсивности поглощения по всему спектру.

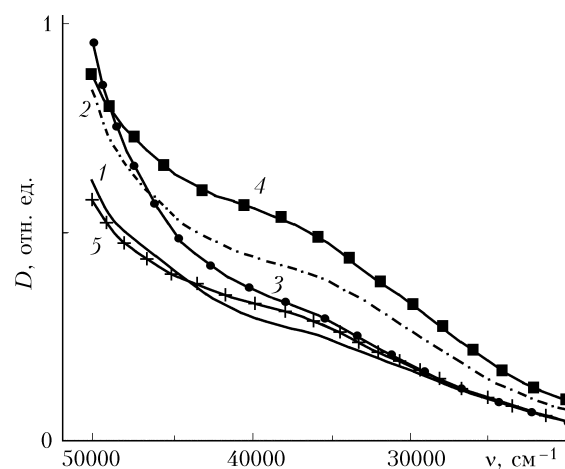


Рис. 1. Спектр поглощения ГК в водно-щелочном растворе при $C_{ГК} = 0,0098$ г/л, $C_{NaOH} = 0,0019$ м/л: кривая 1 — ГК из торфа «Merck»; 2 — из чернозема; 3 — из дерново-подзолистой почвы; 4 — из бурого угля; 5 — из подзолистой почвы

Что касается спектров флуоресценции, то именно эти методы характеризуют очень высокая чувствительность, а также удобный временной диапазон: испускание флуоресценции происходит приблизительно через 10^{-8} с (10 нс) после поглощения света. За этот промежуток времени может произойти множество различных молекулярных процессов, которые способны повлиять на спектральные характеристики флуоресцирующего соединения. Такое сочетание высокой чувствительности с подходящим временным диапазоном привело к тому, что флуоресцентные методы стали широко использоваться в самых различных областях науки, в том числе и для изучения гуминовых веществ [2, 18]. Исследованные нами образцы ГК различной степени гумификации имеют спектры флуоресценции в длинноволновой области с максимумом в области 490 нм.

Из полученных данных можно сделать вывод, что в процессе гумификации интенсивность флуоресценции падает, область же флуоресценции существенно не изменяется. Изменение интенсивности связано со структурной перестройкой молекул и изменением процентного состава компонентов. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) растворов ГК различного происхождения отличаются друг от друга в значительно большей степени, чем их спектры поглощения (рис. 2).

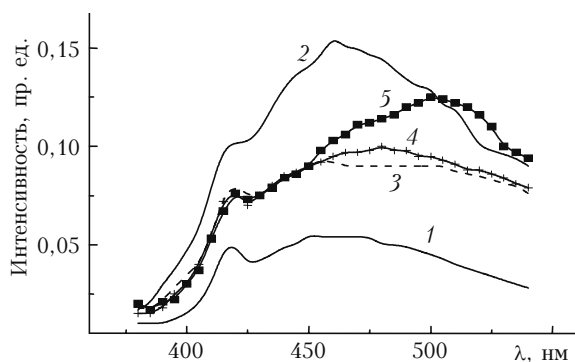


Рис. 2. Спектр флуоресценции ГК в водно-щелочных растворах $C_{\text{ГК}} = 0,0098$ г/л и $C_{\text{NaOH}} = 0,0019$ м/л. $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. Кривая 1 — ГК из торфа «Merck»; 2 — из чернозема; 3 — из дерново-подзолистой почвы; 4 — из бурого угля; 5 — из подзолистой почвы

Максимум полосы флуоресценции для ГК из торфа и ГК чернозема находится на 460 нм, а для ГК дерново-подзолистой, угля и подзолистой на 480 нм. Сдвиг максимума полосы флуоресценции связан с увеличением в макромолекулах ароматических фрагментов.

Перейдем к обсуждению свойств облученных образцов. При облучении ртутной лампой водных растворов ГК разной степени гумификации существенных спектральных изменений не наблюдается даже после 4 ч облучения. Следовательно, рассмотренные ГК являются довольно флоростабильными молекулами при облучении $\lambda = 365$ нм. Спектр поглощения ГК осои имеет перегиб в области 250–350 нм, и в процессе облучения интенсивность

поглощения на данном промежутке увеличивается. Изменения в спектрах флуоресценции после облучения более существенны, чем в спектрах поглощения.

Наиболее значительная флорострукция ГК происходит под действием коротковолнового облучения эксилампой (222 нм). Следовательно, применение излучения с такой длиной волны является перспективным при очистке воды от органических примесей. Получено, что гуминовые кислоты могут оказывать как флоростабилизирующее, так и флоросенсибилизирующее влияние на органические микропримеси (рассмотрен фенол и его замещенные) в зависимости от характеристик источника возбуждения.

Столь сложное фотохимическое поведение гуминовых кислот может быть объяснено с привлечением результатов исследования свойств триплетных состояний ГК с помощью спектров поглощения из возбужденных состояний [19]. При лазерном флорлизе ГК выявлена возможность флорогенерации целой совокупности триплетных состояний при использовании разных длин волн возбуждения, поэтому и фотохимические свойства ГК зависят от характеристик возбуждающего источника.

Гуминовые кислоты, являясь важнейшей составной частью торфов разного состава, оказывают неодинаковое влияние на природные экосистемы биосферы. Существующие классификации основаны на описательных свойствах и не могут быть использованы для научного анализа и прогнозирования. В создаваемой нами базе данных будут использованы данные по элементному, фракционному, аминокислотному составу торфов, а также видимые и ИК-спектры ГК. Полученные результаты по флоресцентным и фотохимическим свойствам ГК также используются нами при создании базы данных по свойствам ГК различного происхождения.

Работа поддержана Министерством образования и науки (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы», раздел 3.3, № 34100) и РФФИ (грант № 05-07-98002-р_об_в).

1. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Константинова М.Л. Динамика реакции озона с гуминовыми и фульвокислотами в озерной воде и структура фрагментов их молекул // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 1. С. 60–66.
2. Baranciková G., Senesi N., Brunetti G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types // Geoderma. 1997. V. 78. N 3–4. P. 251–266.
3. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2001. 216 с.
4. Жилин Д.М., Перминова И.В. Ртуть в водоемах: превращения и токсичность // Природа. 2000. № 11. С. 43–49.
5. Santos E.B.H., Esteves V.I., Rodrigues J.P.C., Duarte A.C. Humic substances' proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data // Anal. chim. acta. 1999. V. 392. № 2–3. P. 333–341.

6. Майоров Ф.А., Мешалкин Ю.П., Политова Ю.А. Лазерно-индуцированная флуоресценция органических примесей в питьевой воде // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 10. С. 914–917.
7. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Сорос. образ. ж. 1997. Т. 3. № 2. С. 56–63.
8. Орлов Д.С. Органическое вещество почв России // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1049–1057.
9. Choudhry G.G. Interaction of Humic Substances with Environmental Chemistry // The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Pt. B. Reactions and Processes (Volume Editor: O. Hutzinger). Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. P. 103–128.
10. Mekkaoui M., Elizzouzi M., Bouhaouss A., Ferhail M. Photostability and photostabilizing effect of humic acids // Int. J. Photoenergy. 2000. V. 2. P. 55–57.
11. Sanlaville Y., Guittoumeau S., Mansour M., Meallier P., Feicht E. Photosensitized degradation of terbutylazine in water // Chemosphere. 1996. V. 33. N 2. P. 353–362.
12. Aguer J.-P., Richard C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids // J. Photochem. Photobiol. 1996. V. 93. N 2–3. P. 193–198.
13. Stangroom S.J., Macleod C.L., Lester J.N. Photosensitized transformation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA) in water // Water Res. 1998. V. 32. N 3. P. 623–632.
14. Vialaton D., Pilichowski J.-F., Baglio D., Paya-Perez A., Larsen B., Richard C. Phototransformation of propiconazole in aqueous media // J. Agr. and Food Chem. 2001. V. 49. N 11. P. 5377–5383.
15. Лаерик Н.Л., Дергачева М.И. Изучение фотохимической активности водных растворов гуминовых кислот, выделенных из почв в пределах горизонта А, методом люминесценции // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 1. С. 79–83.
16. Tarasenko V.F., Chernov E.B., Erofeev M.V., Lomaev M.I., Panchenko A.N., Skakun V.S., Sosnin E.A., Shitz D.V. UV and VUV excilamps excited by glow, barrier and capacitive discharges // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. Suppl. P. 327–329.
17. Ванцквявичуте Е.П. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства гуминовых кислот // Болота и биосфера: Сб. матер. Третьей науч. школы. Томск: Изд-во ЦНТИ, 2004. С. 163–170.
18. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Yudina N.V. Fluorescence analysis of photoinduced degradation of ecotoxicants in the presence of humic acids // Luminescence. 2005. V. 20. N 3. P. 187–191.
19. Чайковская О.Н., Левин П.П., Сульtimiова Н.Б., Соколова И.В., Кузьмин А.В. Исследование триплетных состояний гуминовых кислот методом лазерного фотолиза с различными длинами волн возбуждения // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 2. С. 313–317.

I.V. Sokolova, O.N. Tchaikovskaya. Fluorescent and photochemical properties of humic acids.

In order to obtain new information on the humic acids properties (the fraction of humic substances) we studied in this work the photochemical behavior of different samples of humic acids alone and the photodegradation of phenolic ecotoxicants in the presence of humic acids. The main objectives are the comparison between different light sources and wavelengths, the ability of humic substances to affect photolysis depending on their origin.