

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, А.А. Бегинина

Спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот

*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете*

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Изучены спектральные свойства гуминовых кислот методами электронного поглощения и флуоресценции. Проведено сравнение спектров поглощения и флуоресценции образцов гуминовых кислот с различной степенью гумификации. Показано, что в процессе гумификации сначала наблюдается уменьшение интенсивности поглощения по всему спектру, а в дальнейшем — снова ее увеличение в области 220–360 нм. Интенсивность флуоресценции в процессе гумификации падает, область же флуоресценции существенно не изменяется. Получено, что значительная фотодеструкция гуминовых кислот происходит под действием коротковолнового облучения эксимерной (222 нм).

Введение

Изучение химических и фотохимических процессов, происходящих в окружающей среде, приобретает в настоящее время все большее значение. Влияние излучения оптического диапазона (прежде всего ультрафиолетовая и видимая части спектра) на биосферу чрезвычайно велико. Природные фотохимические явления влияли на эволюцию жизни и продолжают оказывать влияние на ее нынешнее существование на Земле. Оптическое излучение все шире применяется для решения проблем, связанных с охраной окружающей среды, как для разложения экотоксикантов, так и для их обнаружения [1, 2].

Свойства гуминовых веществ

При рассмотрении процессов в окружающей среде, особенно в водных средах, должно обязательно учитываться наличие гуминовых веществ (ГВ), так как они практически всегда присутствуют в природных водах. Время жизни этих веществ исчисляется сотнями и тысячами лет. Такие вещества и окрашивают почвы, речные и болотные воды в коричневый цвет; образуются они за счет разложения органических остатков, благодаря чему синтезируются многочисленные продукты случайных реакций. Естественный отбор наиболее устойчивых продуктов и определяет их чрезвычайно сложную структуру.

Гуминовые вещества, являющиеся важнейшим классом природных высокомолекулярных соединений, не существующих в живых организмах, но, в конечном счете, составляющих основу их жизнедеятельности, интенсивно изучаются как химиками, так и физико-химическими методами уже более 200 лет [3, 4]. ГВ имеют нерегулярную структуру, которая точно до сих пор неизвестна. 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. В их состав входят остатки разнообразных моносахаридов (до 25% по весу) и аминокислот (до 10%). ГВ содержат большой набор различных функциональных групп, таких как фенольная, амино-, карбокси-, метокси-, кетильная и хиноидная, которые предполагают возможность протекания разнообразных фотохимических процессов, хотя в целом ГВ относительно устойчивы к действию света.

Учеными уделяется большое внимание изучению состава и структурных параметров ГВ различными методами (ЭПР, ЯМР и др.), и определенные успехи в этом направлении достигнуты [5–7]. Сложнее обстоит дело с изучением функциональных свойств ГВ, хотя известно, что данные органические вещества в значительной степени компенсируют отрицательный эффект антропогенного воздействия [8], в качестве примера можно упомянуть снижение содержания подвижных форм некоторых тяжелых металлов [9], а также регуляцию влияния кислых атмосферных осадков [10]. Считается также, что наше самое большое в мире Васюганское болото является огромным природным фильтром, поглощающим загрязнители атмосферы и гидросферы во многом благодаря тому, что в болотных водах в изобилии присутствуют гуминовые вещества [11]. Кроме того, некоторое количество гуминовых и фульвокислот присутствует даже в очищенной водопроводной воде, как показали данные лазерно-индуцированной флуоресценции [12].

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество важных функций: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и ряд других [3–5]. 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 солубилизирующие агенты, влияют на микробиологические процессы, выступают как фотосенсибилизаторы и тушители [13]. 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 фотолиз ксенобиотиков [14]. Обнаружено, что ГВ могут действовать как фотосенсибилизаторы при облучении светом с длинами волн больше 290 нм [15]. Сообщалось о способности таких веществ производить активные формы кислорода после облучения [16] и о способности фотоиндуцировать превращения гербицидов [17].

Известен факт, что в чистой воде фоторазложение экотоксикантов под действием солнечного света происходит за 85 ч, а в природной воде за 60 ч [18]. Имеется ряд противоречивых данных о взаимном влиянии гуминовых веществ и органических экотоксикантов в процессе фотолиза. Исследование фундаментальных закономерностей фотолиза гуминовых веществ (в том числе в присутствии экотоксикантов различного строения) чрезвычайно актуально, так как позволяет выяснить влияние оптических излучений естественного и техногенного происхождения на биосистемы. А как отметил выдающийся фотохимик лорд Дж. Портер, «оптическое излучение имеет определяющее значение для функционирования биосферы».

ГВ 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 [4], поэтому полученные при их изучении результаты представляют наибольший интерес для исследователей.

Нами изучены спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот до и после УФ-облучения спектральными методами.

Методика

Образцы гуминовых кислот, любезно предоставленные Л.И. Инишевой (Сибирский научно-исследовательский институт торфа РАСХН, г. Томск), выделены в Институте химии нефти СО РАН под руководством Н.В. Юдиной (г. Томск). Объекты исследования были извлечены из торфа низинного (рН = 4,9) месторождения Туган, Томский район, Томская область. Зольность 37,6%, гидролитическая кислотность 9,8 мг-экв./100 г, гуминовой кислоты в нем 42,8 %, степень разложения 30%. ГК осоки и ГК пушицы — это гуминовые кислоты, фракционированные из травы торфообразователя. ГК осоки и ГК пушицы гумифицированные — это вытяжки из травы торфообразователя, помещенного в пласт торфа на 2 года. ГК 2805, ГК 2814, ГК 2820 — это гуминовые кислоты, выделенные из более глубокого пласта залегания торфа.

Серия растворов была приготовлена в лабораторных условиях из сухих навесок: ГК осоки, ГК пушицы, ГК осоки гумифицированной, ГК пушицы гумифицированной, ГК 2805, ГК 2814, ГК 2820. Концентрация ГК в матричных растворах 0,1 Н NaOH составила 0,3 г/л. Эти растворы были оставлены на 1 сут в темном месте при комнатной температуре для набухания и более полного растворения. Растворы ГК 2814, ГК 2820 имели взвесь и для более полного растворения были нагреты на водяной бане ~40 °С. Затем матричный раствор разбавляли в 250 раз (исследуемая концентрация ГК равнялась $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/л).

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались по стандартной методике на спектрофотометре «Specord M40» и спектрофлуориметре «Hitachi M850». Значения рН среды измерялись рН-метром типа рН-673. В качестве источников УФ-излучения для фотохимических исследований использовались:

1. Ртутная лампа высокого давления ОКН-11М.

2. Импульсная эксимерная лампа барьерного разряда KгCl (U-типа с параметрами $\lambda = 222$ нм, $\Delta\lambda = 5 \div 10$ нм, $W = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц), разработанная в Институте сильноточной электроники СО РАН под руководством профессора В.Ф. Тарасенко [19].

Время предварительного облучения варьировалось от 1 до 80 мин. Для предотвращения нагрева раствора при облучении лампой и для стабильной работы последней осуществлялось воздушное охлаждение установки при помощи вентилятора. Время облучения Hg-лампой варьировалось от 1 мин до 10 ч, что соответствует вкачанной в раствор энергии $E = 1 \div 36$ Дж/см³. Время облучения KгCl-эксимерной лампой составило от 1 до 110 мин, данное время облучения соответствует вкачанной в раствор энергии $E = 1 \div 10$ Дж/см³.

Водные воздушнонасыщенные растворы ГК помещались в прямоугольную кварцевую кювету $l = 1$ см на расстоянии 4 см от эксимерной лампы и на расстоянии 25 см от ртутной лампы.

Результаты и обсуждение

Экспериментально была изучена серия растворов ГК различной природы: ГК осоки, пушицы, осоки гумифицированной, пушицы гумифицированной, ГК 2805, ГК 2814, ГК 2820, приготовленные из сухих навесок, выделенных из более глубокого пласта залегания торфа.

Рассмотрим спектры поглощения изучаемых растворов. Общий вид электронных спектров поглощения ГК согласуется с данными других авторов [3, 20]. 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. 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). Многие авторы объясняют этот вид кривых тем, что в таких молекулах развита цепь сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Разрушение этой цепи при фотохимической деградации приводит к постепенной потере окраски. Что касается наших данных, то спектры поглощения ГК осоки и ГК пушицы практически одинаковые, но в области 280–350 нм молекулы ГК осоки поглощают больше света (рис. 1). В спектрах гумифицированных молекул ГК осоки и ГК пушицы наблюдается уменьшение интенсивности поглощения по всему спектру. Для образцов, взятых из торфа, наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области 220–360 нм.

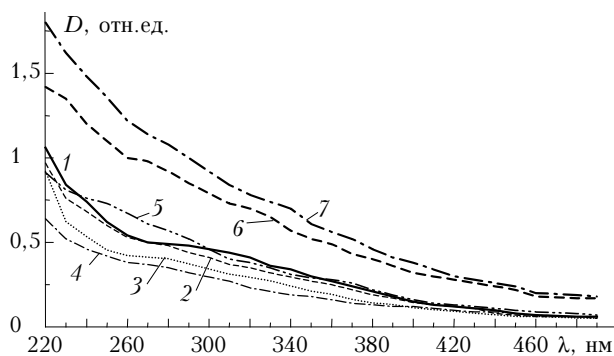


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – ГК осоки; 2 – ГК пушицы; 3 – ГК осоки гумифицированной; 4 – ГК пушицы гумифицированной; 5 – ГК 2805; 6 – ГК 2814; 7 – ГК 2820

Что касается спектров флуоресценции, то флуоресцентные методы все шире применяются в биохимических, медицинских и экологических исследованиях [21–23]. Причиной этого служат присущая этим методам высокая чувствительность, а также удобный временной диапазон: испускание флуоресценции происходит приблизительно через 10^{-8} с 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 [7, 24]. Исследованные нами образцы ГК имеют спектры флуоресценции в длинноволновой области с максимумом в области 490 нм (рис. 2). Из полученных нами данных можно сделать вывод, что в процессе гумификации интенсивность флуоресценции падает, область же флуоресценции существенно не изменяется. Возможно, изменение интенсивности связано с некоторой перестройкой молекулы и изменением процентного состава компонентов.

Перейдем к обсуждению свойств облученных образцов. При облучении ртутной лампой водных растворов ГК существенных спектральных изменений не наблюдается даже после 4 ч облучения.

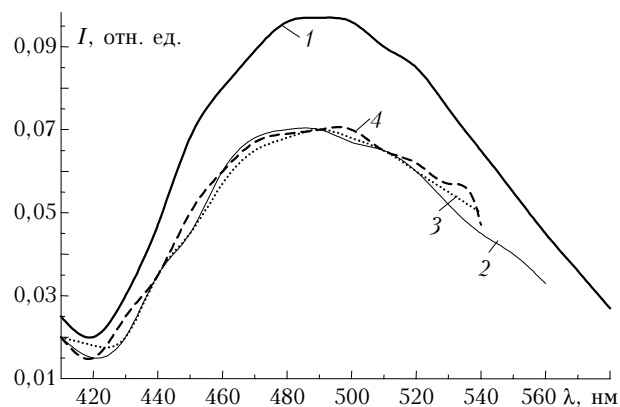


Рис. 2. Спектры флуоресценции: 1 – ГК осоки; 2 – ГК осоки гумифицированной; 3 – ГК 2805; 4 – ГК 2814

Следовательно, рассмотренные ГК являются довольно фотостабильными молекулами при облучении $\lambda = 365$ нм. Спектр поглощения ГК осоки имеет перегиб в области 250–350 нм, и в процессе облучения интенсивность поглощения на данном промежутке увеличивается (рис. 3). Изменения в спектрах флуоресценции после облучения более существенны, чем в спектрах поглощения (рис. 4). Спектр флуоресценции изменяется скачкообразно. До 10 мин облучения наблюдается падение интенсивности флуоресценции, при дальнейшем облучении (> 10 мин) заметны рост интенсивности и смещение полосы в коротковолновую область (рис. 4).

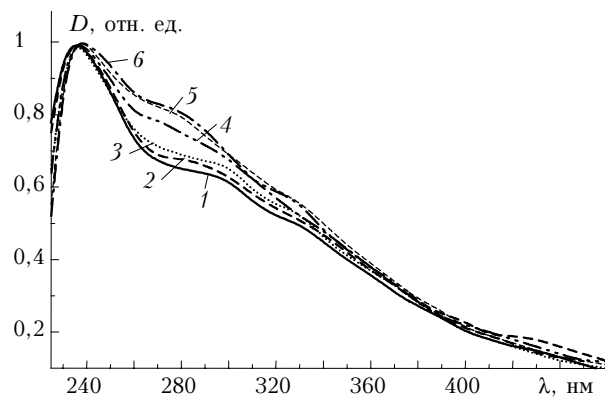


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения ГК осоки, облученные КгСl-эксилампой ($\lambda = 222$ нм): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 40 мин

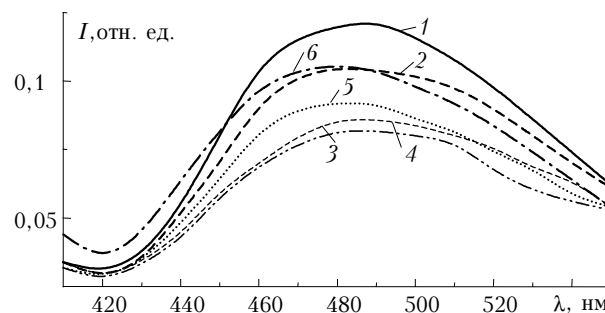


Рис. 4. Спектры флуоресценции ГК осоки, облученной КгСl-эксилампой: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 40 мин

Заклучение

Итак, сравнение спектров поглощения и флуоресценции образцов гуминовых кислот с различной степенью гумификации выявило, что в процессе гумификации сначала наблюдается уменьшение интенсивности поглощения по всему спектру, а затем ее увеличение в области 220–360 нм. В процессе гумификации интенсивность флуоресценции падает, область же флуоресценции существенно не изменяется. Значительная фотодеструкция гуминовых кислот происходит под действием коротковолнового облучения эксилампой (222 нм).

Выражаем глубокую благодарность чл.-кор. РАСХН Л.И. Инишевой и к.т.н. Н.В. Юдиной за предоставленные для исследования образцы гуминовых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования Российской Федерации (грант Е02-12.2-63).

1. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Сульtimiова Н.Б. Фотохимические методы для решения экологических проблем гидросферы // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 3. С. 292–296.
2. Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. Роль окислительно-восстановительных, свободно-радикальных и фотохимических процессов в природных водах при очистке сточных вод и водоподготовке // Хим. физ. 1997. Т. 16. № 12. С. 55–68.
3. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Сорос. образ. ж. 1997. № 2. С. 56–63.
4. Орлов Д.С. Органическое вещество почв России // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1049–1057.
5. Гуминовые вещества в биосфере: Тезисы докл. II Междунар. конф. М.; СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. 188 с.
6. 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. № 1. С. 60–63.
7. 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.
8. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 216 с.
9. Жилин Д.М., Перминова И.В. Ртуть в водоемах: превращения и токсичность // Природа. 2000. № 11. С. 43–50.
10. Santos E.B.H., Esteves V.I., Rodrigues J.P.C., Armando C. Duarte A.C. Humic substances' proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data // Anal. chim. acta. 1999. V. 392. N 2–3. P. 333–341.
11. Васюганское болото (природные условия, структура и функционирование) / Под ред. Л.И. Инишевой. Томск: ЦНТИ, 2000. 136 с.
12. 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.
13. Choudhry G.G. Interaction of Humic Substances with Environmental Chemistry // The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Part B. Reactions and Processes (Volume Editor: O. Hutzinger). Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. P. 103–128.
14. Mekkaoui M., Elizzouzi M., Bouhaouss A., Ferhail M., Chovelon J.M., Meallier P. Photostability and photostabilizing effect of humic acids // Internat. J. of Photoenergy. 2000. V. 2. P. 55–57.
15. Sanlaville Y., Guittoneau S., Mansour M., Meallier P., Feicht E.A., Kettrup A. Photosensitized degradation of terbuthylazine in water // Chemosphere. 1996. V. 33. № 2. P. 353–362.
16. 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.
17. Langroom 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. № 3. P. 623–632.
18. 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. № 11. P. 5377–5382.
19. 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.
20. Караванова Е.И. Оптические свойства почв и их природа. М.: Изд-во МГУ, 2003. 151 с.
21. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
22. Applied fluorescence in chemistry, biology and medicine / W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert (Eds.) Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 562 p.
23. New trends in fluorescence spectroscopy: applications to chemical and life science / B. Valeur, J.-C. Brochon (Eds.) Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 490 p.
24. Sharpless C.M., McGown L.B. Effects of aluminium-induced aggregation on the fluorescence of humic substances // Environ. Sci. and Technol. 1999. V. 33. № 18. P. 3264–3270.

I.V. Sokolova, O.N. Chaikovskaya, A.A. Begina. **Spectral-luminescent properties of humic acids.**

The spectral properties of humic acids in water were studied by electron absorption and fluorescence methods. The comparison was carried out between spectra of humic acids with different degree of humification. It is shown that in the process of humification the intensity of absorption primarily decreased in all spectra, and then its increase in the region of 220–360 nm was obtained. The fluorescence intensity fell down in the process of humification, while the fluorescence region changed not appreciably.

It is shown that more efficient photodegradation of humic acids results under shortwave irradiation by an excilamp (222 nm).