

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 631.417:547.652
DOI 10.17223/24135542/7/1

Е.Д. Дмитриева, Н.Н. Глебов, М.М. Леонтьева, К.В. Сюндюкова

Тульский государственный университет (г. Тула, Россия)

Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина)

Методом тушения флуоресценции определены количественные характеристики связывающей способности гуминовых веществ торфов различного происхождения и гиматомелановых кислот с нафталином: константы связывания и константы скорости тушения флуоресценции, доказывающие статическую природу взаимодействия нафталина с гуминовыми веществами. Изучено влияние концентрации гуминовых веществ на связывание с модельными полиароматическими углеводородами. Получен ряд по силе ассоциации ГВ с нафталином в зависимости от происхождения и дисперсности. На основании полученных результатов высказано предложение о характере взаимодействия гуминовых веществ с ПАУ.

Ключевые слова: тушение флуоресценции; константа Штерна – Фольмера; константа связывания; константа скорости тушения; ПАУ; гуминовые вещества.

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) – полидисперсные соединения нестехиометрического состава. Они содержатся в почве, воде (в растворенном виде) и воздухе (в составе аэрозолей) и являются биополимерами сложного строения с высокой молекулярной массой. Особенностью структуры гуминовых веществ является наличие ядра (ароматический углеродный скелет) и периферической части (полисахаридно-полипептидные цепи), которые соединены химическими связями [1].

Носителями специфических свойств гуминовых веществ являются конденсированные ароматические ядра, соединенные между собой через цепи, имеющие достаточное сопряжение углерод-углеродных и других связей.

Периферические нерегулярные структуры являются переменными компонентами, в связи с этим характерной особенностью гуминовых макромолекул является их полидисперсность [2]. Фракции различаются по элементному составу, содержанию функциональных групп, молекулярным массам и, как следствие, вносят разный вклад в связывающую способность нефракционированного препарата. Обработка исходных гуминовых веществ торфов этанолом позволит выделить одну из важнейших фракций – гиматомелановые кислоты (ГМК), – отличающуюся высокими значениями атомного отношения водорода к углероду (H/C) – более единицы, высокой отрицательной степенью окисленности, низкими коэффициентами экстинкции, высокой интенсивности поглощения в интервале 1700–1720 см⁻¹ и преобладанием алифатических фрагментов над ароматическими [1].

Гуминовые вещества способны вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия, что связано с наличием карбоксильных и гидроксильных групп в качестве преобладающих заместителей в ароматической структуре ГВ. Наличие гидрофобных участков в структуре ГВ обеспечивает их высокое сродство по отношению к полиароматическим углеводородам (ПАУ), являющимся наиболее опасным классом загрязняющих веществ [2, 3]. Однако в настоящее время окончательно не решен вопрос о природе взаимодействия ПАУ с отдельными фракциями ГВ.

Взаимодействие гуминовых веществ с ПАУ значительно влияет на биоаккумуляцию этих токсикантов. Причиной наблюдаемого снижения действия ПАУ на живые организмы является комплексообразование токсикантов с ГВ, приводящее к образованию комплекса ГВ – ПАУ. Сродство ПАУ к ГВ зависит от источника происхождения и степени его ароматичности. Согласно современным представлениям, гуминовые вещества связывают ПАУ посредством $\pi - \pi$ сопряжения электронов ароматических колец [4].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного происхождения на константы связывания с модельным полиароматическим углеводородом – нафталином.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны четыре различных по генезису торфа: черноольховый низинный (ЧНТ), сфагновый переходный (СПТ), сфагновый верховой (СВТ) и тростниковый (ТТ) [5], из которых были получены гуминовые вещества. Выбор модельного ПАУ – нафталина, объясняется следующим: входит в список 187 самых опасных загрязнителей атмосферы (по данным ЕРА); по теории образования комплексов с переносом заряда нафталин, обладая более высоким потенциалом ионизации (8,12 эВ) по сравнению с другими ПАУ (антрацен – 7,38 эВ; фенантрен – 7,75 эВ), будет образовывать комплексы с гуминовыми веществами, в которых вклад донорно-акцепторного взаимодействия минимален по сравнению с другими ПАУ. В связи с этим нафталин является оптимальным модельным

объектом для выявления альтернативных механизмов взаимодействия гуминовых веществ с ПАУ.

Гуминовые вещества выделяли щелочной экстракцией 0,1 М NaOH, смесь кипятили в течение 2 ч при постоянном перемешивании и оставляли на 24 ч. Отстоявшуюся смесь фильтровали на складчатом фильтре. К фильтрату добавляли 10%-ный раствор HCl до $\text{pH} = 2$. Полученный раствор фильтровали. Осадок ГВ сушили на воздухе и очищали с помощью диализа. Диализ проводили в мембранных мешках с размером пор 12–14 кДа [6].

Гиматомелановые кислоты (ГМК) извлекали горячей этанольной экстракцией из исходных гуминовых веществ в соотношении 1 г навески на 200 см³ спирта. Раствор кипятили в течение 3–4 ч. Полученный экстракт фильтровали, фильтрат подвергали перегонке. Остаток фильтрата сушили 24 ч при комнатной температуре для получения твёрдых ГМК.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра исследовали на спектрофотометре СФ-104 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм. Препараты ГВ и ГМК растворяли в 0,1 М NaOH до концентрации сухого вещества 0,001%.

Константы связывания (K_b) ГВ с ПАУ определяли с помощью метода тушения флуоресценции [7]. Для этой цели измеряли интенсивность флуоресценции (F) раствора нафталина в отсутствие (F_0) и в присутствии (F) различных концентраций ГВ и ГМК, выступающих в качестве тушителей по отношению к нафталину. Полученные данные представляли в виде зависимости F_0/F от концентрации ГВ. По тангенсу угла наклона линейной зависимости F_0/F от концентрации ГВ определяли K_b . Спектры флуоресценции регистрировали на флуориметре «Флюорат 02–3М» фирмы «Люмекс» (Россия).

Водный раствор нафталина, выбранного в качестве модельного ПАУ, готовили методом солюбилизации: навеску ПАУ растворяли в ацетонитриле и отбирали аликвотную часть таким образом, чтобы концентрация полученного водного раствора не превышала уровня водной растворимости нафталина. Концентрация приготовленного раствора нафталина в рабочем растворе была постоянной: $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Растворы ГВ и ГМК готовили растворением точных навесок препаратов в 0,1 М NaOH с последующим разбавлением дистиллированной водой. Концентрация соответствующих гуминовых веществ изменялась от $4 \cdot 10^{-2}$ до $3,2 \cdot 10^{-5}$ г/л. Количество добавленного раствора ГВ не превышало 0,4 мл на 25 мл раствора ПАУ. Так как равновесие между ПАУ и ГВ устанавливается за 1–5 мин, первое измерение проводили через 5 мин после добавления ГВ.

Результаты и их обсуждение

Выделенные гуминовые вещества характеризовали с помощью электронной спектроскопии. *Электронные спектры* гуминовых веществ и гиматомелановых кислот были получены в ультрафиолетовой области (220–400 нм) и видимой области (400–750 нм) (рис. 1) и имеют характерный для

гуминовых веществ вид с монотонным убыванием интенсивности поглощения по мере увеличения длины волны [8].

Полученные электронные спектры исследуемых соединений характеризуются сильным поглощением в области от 220 до 300 нм, что свидетельствует о преобладании ароматических фрагментов в их структуре. Полосы поглощения в данном диапазоне, вероятнее всего, соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам полиенов, полиароматических фрагментов, их кислородсодержащих производных и, вследствие ионизации, фенольных гидроксидов [9].

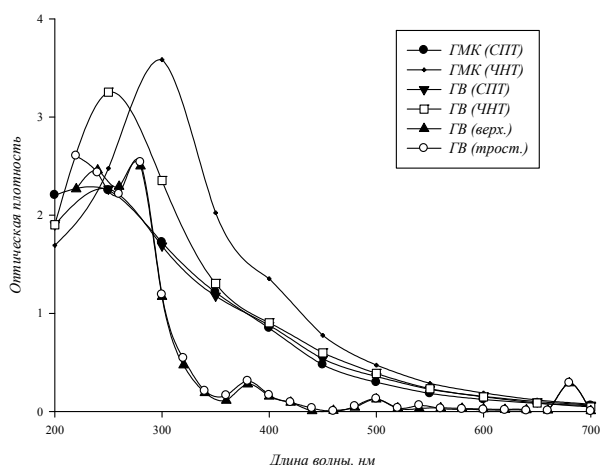


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в УФ и видимой области спектра

Важной спектроскопической характеристикой ГВ, характеризующей крутизну падения спектра и характер окраски гуминовых веществ, является коэффициент цветности (E_{450}/E_{650}). Это соотношение не зависит от концентрации ГВ, но имеет зависимость от размера частиц и молекулярной массы ГВ. Коэффициент цветности характеризует отношение алифатических фрагментов к ароматическим. Чем меньше соотношение E_{450}/E_{650} , тем выше степень ароматичности. Значения коэффициентов цветности исследуемых препаратов ГВ и ГМК представлены в табл. 1.

Таблица 1
Коэффициенты цветности гуминовых веществ и гиматомелановых кислот

Образец	ГВ (ЧНТ)	ГВ (СПТ)	ГВ (СВТ)	ГВ (ТТ)	ГМК (ЧНТ)	ГМК (СПТ)
E_{450}/E_{650}	6,874	5,307	0,846	2,357	6,663	5,735

Низкие значения E_{450}/E_{650} имеют гуминовые вещества верхового и тростникового торфов с высокой степенью ароматичности. Для ГВ (СПТ) наблюдается повышенное значение E_{450}/E_{650} , свидетельствующее о низкой транс-

формации исходного биоматериала, наличии в составе ГВ (СПТ) низкомолекулярных фракций и алифатических фрагментов. Кроме того, вид электронных спектров и коэффициенты цветности позволяют провести сравнительное исследование образцов ГВ и ГМК. Увеличение коэффициентов цветности для ГМК указывает на снижение содержания полисопряженных фрагментов и уменьшение доли периферической части.

Количественные характеристики связывающей способности ГВ и ПАУ определяли методом тушения флуоресценции. Данный метод позволяет определять степень связывания нафталина ГВ путем измерения концентрации свободного и связанного ПАУ без их предварительного разделения. В связи с этим метод тушения флуоресценции широко применяется для исследования взаимодействия ГВ с ПАУ, однако нет четкого представления о природе и механизме тушения. В литературе превалирует представление о статическом механизме тушения флуоресценции ПАУ [10], которая предполагает образование устойчивых нефлуоресцирующих комплексов между флуорофором – ПАУ и молекулой ГВ – тушителем в основном состоянии. Комплекс немедленно возвращается в основное состояние без испускания фотона, как только произошло поглощение света. Вклад динамического тушения в общее падение интенсивности флуоресценции ПАУ при добавлении ГВ незначителен [11].

Количественной характеристикой, позволяющей оценить степень взаимодействия ГВ с нафталином в зависимости от источника происхождения ГВ, является равновесная константа связывания (K_b):

$$\text{ПАУ} + \text{ГВ} \leftrightarrow [\text{ПАУ} - \text{ГВ}], \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[\text{ПАУ} - \text{ГВ}]}{[\text{ПАУ}] \times [\text{ГВ}]}, \quad (2)$$

где $[\text{ПАУ} - \text{ГВ}]$ – равновесная концентрация комплекса ПАУ – ГВ; $[\text{ГВ}]$ и $[\text{ПАУ}]$ – равновесные концентрации свободно растворенных ГВ и ПАУ соответственно.

Расчет констант связывания нафталина проводили с помощью уравнения Штерна – Фольмера:

$$\frac{F_0}{F} = 1 - K_b \times [\text{ГВ}], \quad (3)$$

где F_0 и F – интенсивность флуоресценции нафталина в отсутствие и присутствии различных концентраций ГВ соответственно; $[\text{ГВ}]$ – концентрация ГВ.

Для определения K_b измеряли интенсивности флуоресценции раствора нафталина в отсутствие (F_0) и в присутствии (F) различных концентраций ГВ при постоянной концентрации нафталина [12].

Интенсивность флуоресценции растворов нафталина в отсутствие и присутствии гуминовых веществ регистрировали при возбуждении при длине волны 270 нм.

Регистрируемые спектры флуоресценции нафталина в присутствии различных концентраций гуминовых веществ, характеризующие сложную природу взаимодействия, представлены на рис. 3. Интенсивность флуоресценции при добавлении ГВ закономерно снижается при увеличении концентрации тушителя (молекула ГВ) в растворе. Добавление раствора ГВ с концентрацией $4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$ г/л, независимо от их происхождения, приводит к закономерному снижению интенсивности флуоресценции, а при концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ г/л интенсивность флуоресценции снижается до своего минимального значения. Таким образом, максимальным тушащим действием обладают растворы ГВ и ГМК с концентрацией 10^{-2} г/л.

На рис. 4, б представлены спектры флуоресценции нафталина в присутствии ГВ данной концентрации. Видно, что интенсивность флуоресценции нафталина при добавлении раствора ГМК выше, чем в присутствии нативных ГВ в той же концентрации. Препараты ГВ тушат флуоресценцию нафталина, снижая ее интенсивность в последовательности ГМК (ЧНТ) > ГМК (СПТ) > ГВ (ЧНТ) \approx ГВ(СПТ) > ГВ (ТТ) > ГВ (СВТ).

Следует отметить, что ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ) при концентрации 10^{-2} г/л практически полностью тушат флуоресценцию нафталина: спектры флуоресценции ГВ в присутствии флуорофора и в его отсутствии имеют соизмеримые значения интенсивности (рис. 4, а, б). Для ГМК в спектрах флуоресценции наблюдается примерно двукратное увеличение интенсивности в присутствии модельного ПАУ (рис. 4, а, б), чем в его отсутствие, что свидетельствует о минимальном тушении нафталина. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о более эффективном тушении флуоресценции нафталина нефракционированными препаратами ГВ по сравнению с их фракциями, а также предположить, что гиматомелановые кислоты будут обладать меньшей связывающей способностью по отношению к нафталину.

Типичные концентрационные зависимости тушения флуоресценции ПАУ гуминовыми веществами различного происхождения приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, в исследуемом диапазоне концентраций ГВ зависимости F_0/F линейны и отличаются высокими коэффициентами корреляции ($R = 0,94-0,99$).

Рассчитанные по уравнению Штерна – Фольмера значения констант взаимодействия и их доверительные интервалы приведены на рис. 6. Константы взаимодействия ГВ с ПАУ, определяемые методом тушения флуоресценции, предполагают взаимодействие одной молекулы нафталина с одним реакционным центром ГВ [13], однако описать процесс взаимодействия на молекулярном уровне не представляется возможным ввиду отсутствия данных о количестве реакционных центров в молекулах анализируемых ГВ.

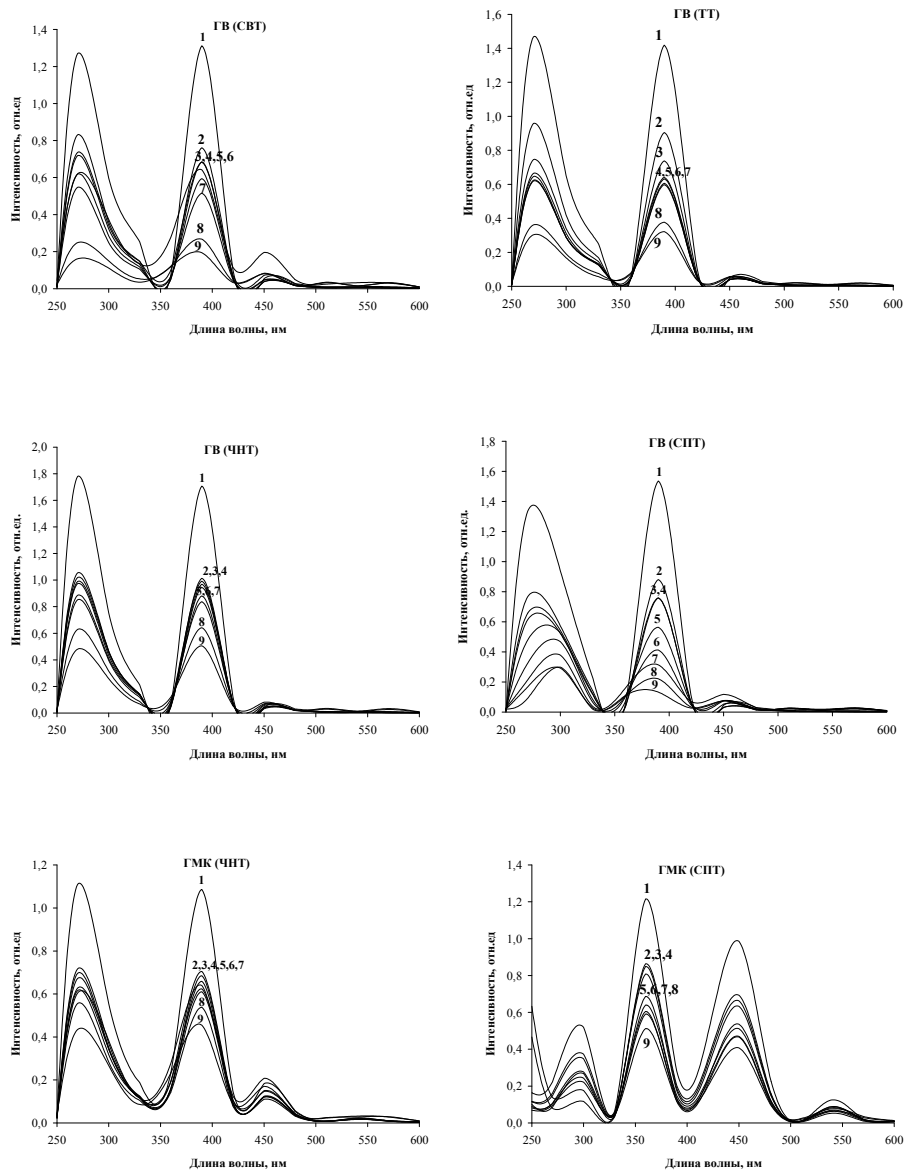


Рис. 2. Спектры флуоресценции нафталина в присутствии ГВ и ГМК (г/л):
 1 – чистый нафталин; 2 – 4×10^{-2} ; 3 – $3,2 \times 10^{-2}$; 4 – 4×10^{-3} ; 5 – $3,2 \times 10^{-3}$; 6 – 4×10^{-4} ;
 7 – $3,2 \times 10^{-4}$; 8 – 4×10^{-5} ; 9 – $3,2 \times 10^{-5}$

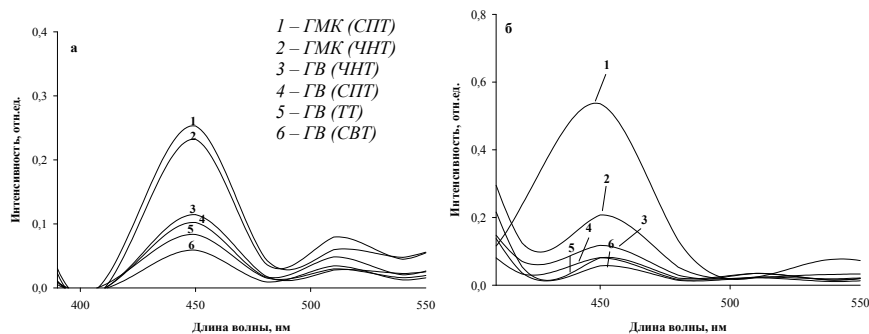


Рис. 3. Спектры флуоресценции ГВ и ГМК ($C = 10^{-2}$ г/л): а – в отсутствие нафталина; б – в присутствии нафталина

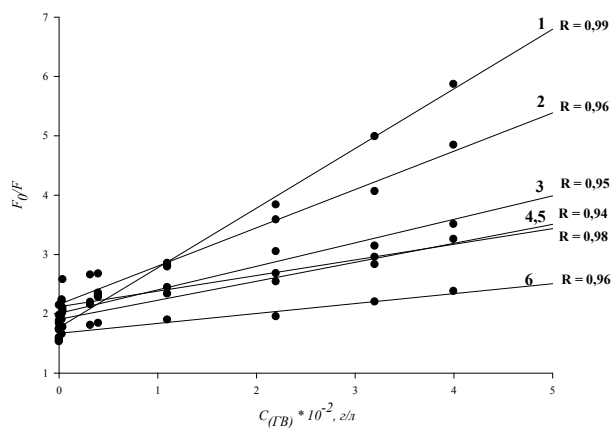


Рис. 4. Зависимость в координатах Штерна – Фольмера для: 1 – ГВ (СВТ); 2 – ГВ (ТТ); 3 – ГВ (ЧНТ); 4, 5 – ГВ (СПТ), ГМК (СПТ); 6 – ГМК (ЧНТ)

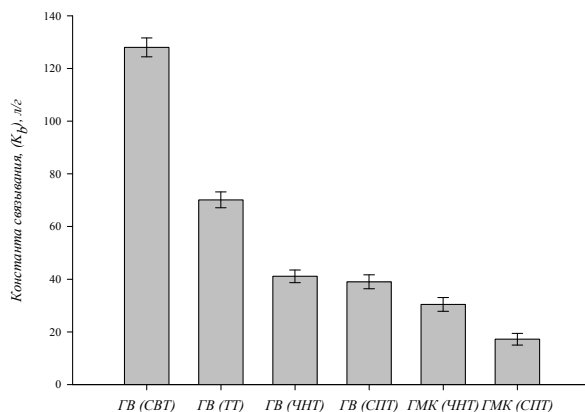


Рис. 5. Константа связывания ГВ различного происхождения с нафталином

Как видно из данных, представленных на рис. 6, высокие значения K_b наблюдаются для ГВ верхового и тростникового торфа, имеющего более высокую степень ароматичности (E_{450}/E_{650} 0,846 и 2,357 соответственно). Существенно ниже K_b в случае взаимодействия нафталина с ГМК (ЧНТ), с меньшей степенью ароматичности ($E_{450}/E_{650} = 6,633$). Соизмеримые значения K_b имеют ГВ (ЧНТ) и ГВ (СПТ) при разной степени ароматичности.

Таким образом, как видно из представленных данных, сродство ГВ к нафталину определяется источником происхождения ГВ и степенью ароматичности. Наблюдаемые различия в величине K_b в зависимости от источника происхождения ГВ, очевидно, связаны с особенностями строения анализируемых ГВ.

Изменение значений K_b ГВ-ПАУ в зависимости от происхождения ГВ и дисперсности позволяет расположить препараты анализируемых ГВ по силе их ассоциации с нафталином в следующем порядке:

$$\text{ГВ (СВТ)} > \text{ГВ (ТТ)} > \text{ГВ (ЧНТ)} > \text{ГМК (СПТ)} > \text{ГМК (ЧНТ)}.$$

Наибольшее связывание было зафиксировано для ГВ верхового торфа. ГВ тростникового торфа также характеризуются высокими значениями K_b , но в среднем они были на 83% ниже по сравнению с ГВ верхового торфа.

Значения констант взаимодействия ПАУ с ГВ черноольхового низинного и сфагнового переходного торфа были примерно в 3 раза ниже, чем для ГВ верхового торфа, и на 71–80% – по сравнению с ГВ тростникового торфа.

Относительно низкими константами связывания характеризовалось взаимодействие ГМК (СПТ) и ГМК (ЧНТ) с нафталином. Так, в случае ГМК (СПТ) константа ассоциации (K_b) на 13% ниже, чем для исходных ГВ, выделенных из того же торфа, а для ГМК (ЧНТ), на 24%, по сравнению с нефракционированными ГВ, и отличаются минимальными показателями K_b в ряду анализируемых гуминовых препаратов.

Процент сорбции нафталина на гуминовых препаратах рассчитывали по формуле

$$S = 100 - \frac{F}{F_0} \times 100\% . \quad (4)$$

Зависимости процента сорбции нафталина на гуминовых веществах различных концентраций приведены на рис. 7.

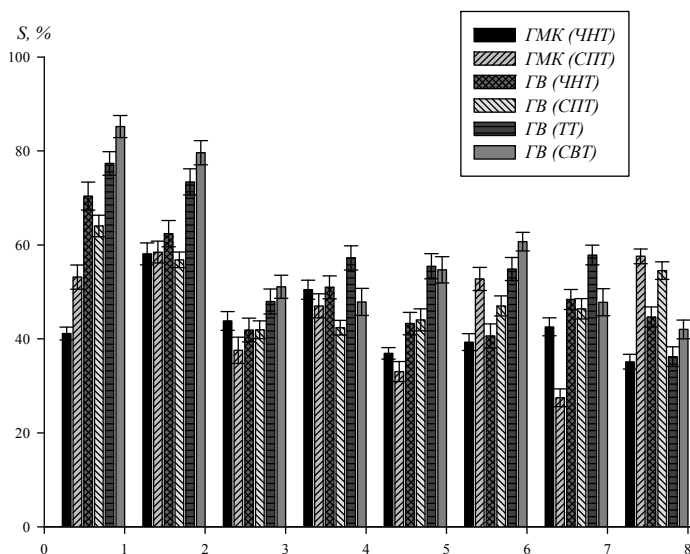


Рис. 6. Процент сорбции нафталина в присутствии различных концентраций ГВ (г/л):
 1 – $4 \cdot 10^{-2}$; 2 – $3,2 \cdot 10^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{-3}$; 4 – $3,2 \cdot 10^{-3}$; 5 – $4 \cdot 10^{-4}$;
 6 – $3,2 \cdot 10^{-4}$; 7 – $4 \cdot 10^{-5}$; 8 – $3,2 \cdot 10^{-5}$

Как видно из полученных данных, происходит закономерное увеличение сорбции модельного ПАУ при увеличении концентрации ГВ в растворе. Наибольшая степень сорбции наблюдается при добавлении гуминовых препаратов с концентрацией $4 \cdot 10^{-2}$ г/л, что особенно заметно для ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ). Для них процент сорбции нафталина при концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ увеличивается примерно на 40% по сравнению с их минимальной концентрацией в растворе. Для ГМК артефактом является соизмеримый процент сорбции нафталина как при максимальной, так и при минимальной концентрациях тушителя в растворе.

Таким образом, сродство гуминовых веществ к ПАУ во многом определяется источником их происхождения и общим содержанием гидрофобной части в молекуле нефракционированного препарата гуминовых веществ. Фракция гуминовых веществ – гиматомелановые кислоты, имеет наименьшую сорбционную способность по отношению к модельному ПАУ, что связано с преобладанием в их структуре гидрофильных фрагментов (карбоксильные и гидроксильные группы). Наличие полярных структур, находящихся на поверхности «вытянутых» молекул ГМК [14], ослабляют связи нафталина с конденсированными бензольными кольцами фракции. Нативные ГВ, из-за своих конформационных особенностей, в растворе в анализируемой области концентраций находятся в виде плоских структур [15], с блокированием части полярных групп за счет водородных связей во внутреннем объеме молекулы, и, как следствие, доступ молекул нафталина к конденсированным гидрофобным бензольным кольцам «ядра» ГВ облегчен.

Для доказательства статической природы тушения и более полного понимания процесса связывания ГВ с нафталином необходимо оценить константу скорости тушения флуоресценции. Как известно, превышение константы скорости K_q , равной 10^{10} (л/мольс), свидетельствует о статической (концентрационной) природе тушения [16]. Оно предполагает образование комплексов в отсутствие света при тушении флуоресцирующих молекул посторонним тушителем. Константу скорости тушения рассчитывали по формуле

$$K_q = \frac{K_b}{\tau}, \quad (5)$$

где K_q – константа скорости тушения (л/мольс); K_b – константа Штерна – Фольмера; τ – время жизни флуоресценции нафталина в отсутствие тушителя (молекул ГВ) (с).

Время жизни флуоресценции нафталина составляет $3 \cdot 10^{-9}$ с [20]. Значения полученных K_q для исследуемых препаратов гуминовых веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Константы скорости тушения флуоресценции нафталина
гуминовыми веществами различного происхождения**

Препарат	ГВ (СВТ)	ГВ (ТТ)	ГВ (ЧНТ)	ГВ (СПТ)	ГМК (СПТ)	ГМК (ЧНТ)
$K_q \cdot 10^{10}$ (л/гс)	4,27	2,34	1,37	1,30	1,10	1,01

Данные табл. 2 еще раз доказывают, что основным фактором, определяющим связывающую способность ГВ по отношению к ПАУ, является вклад ароматического «ядра» в структуры ГВ. Кроме того, от степени ароматичности ГВ зависит и скорость их связывания с нафталином. Так, обогащенные ароматическими фрагментами ГВ (СВТ) отличаются максимальной константой скорости тушения флуоресценции нафталина. Значение K_q ГВ (СВТ) в 2 раза выше, чем у менее ароматичных ГВ (ТТ) и почти в 4 раза превышает тот же показатель гуминовых препаратов с минимальной ароматичностью (ГВ (СПТ), ГМК(СПТ), ГМК (ЧНТ)).

Таким образом, можно утверждать, что горячей этанольной экстракцией выделяются фракции (гиматомелановые кислоты), обедненные ароматическими фрагментами и как следствие имеющие меньшее сродство к модельному ПАУ-нафталину: низкий процент сорбции, низкие значения констант связывания и скорости тушения флуоресценции. Нефракционированные препараты ГВ отличаются высокими значениями констант связывания и скорости тушения, кроме того, величины K_b и K_q напрямую зависят от происхождения ГВ.

Из-за сложной структуры и состава ГВ торфов различного генезиса полученные данные позволяют предположить комплексный характер взаимодействия разных структурных фрагментов ГВ с ПАУ. Наиболее прочные связи нафталин образует с ГВ (СВТ), имеющими наиболее высокую степень ароматичности. Ароматические структуры, входящие в состав ГВ (СВТ) и ГВ (ТТ), могут выступать в качестве акцепторов электронной плотности π

сопряженной системы нафталина. В этом случае связывание происходит по механизму π - π сопряжения и образуются комплексы с переносом заряда. Однако ведущая роль при взаимодействии ГВ с ПАУ принадлежит межмолекулярным гидрофобным взаимодействиям между ароматическим «ядром» ГВ и ПАУ [17] по типу стэкинг-взаимодействия (рис. 8). Взаимодействие низкоароматичных ГМК с нафталином осуществляется между параллельно расположенными ароматическими структурами и конденсированными кольцами нафталина за счет ван-дер-ваальсовых сил, объединяющих в себе несколько типов межмолекулярных взаимодействий.

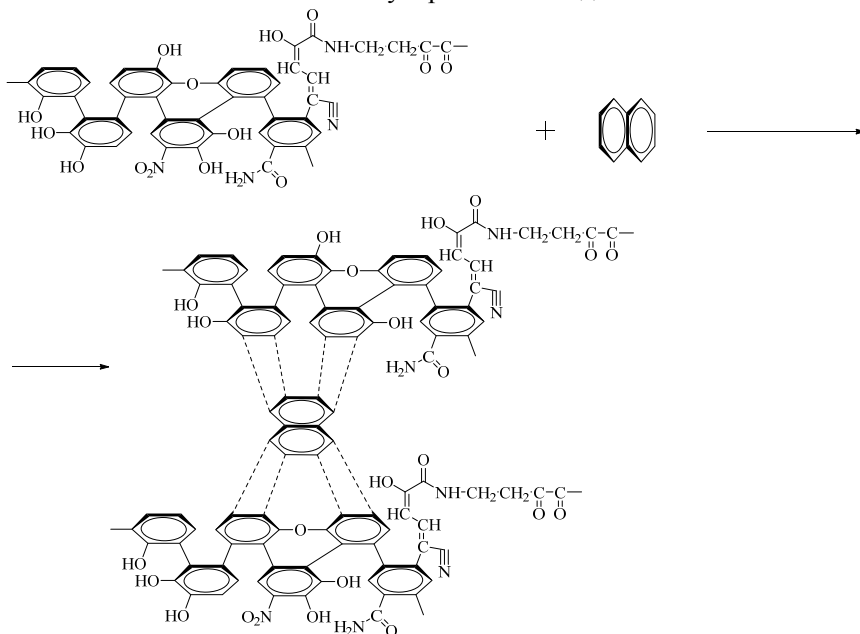


Рис. 7. Взаимодействие фрагмента ГВ с нафталином (стэкинг-взаимодействие)

В меньшей степени нафталин взаимодействует с алифатическими фрагментами – молекулярной периферией ГВ. Увеличение доли таких компонентов в составе ГВ и ГМК приводит к существенному снижению константы связывания этой фракции с нафталином. Связывание нафталина с алифатическими фрагментами ГК происходит, вероятнее всего, за счёт сил Ван-дер-Ваальса.

Заключение

На основании полученных результатов можно говорить о комплексном механизме взаимодействия гуминовых веществ с нафталином, включающем в себя как гидрофобное связывание, так и образование донорно-акцепторных связей и комплексов с переносом заряда, что связано со статической

природой тушения флуоресценции. Полученные данные позволяют рассматривать гуминовые вещества, выделенные из торфов: черноольховый низинный, сфагновый переходный, сфагновый верховой и тростниковый как потенциальные природные сорбенты для очистки природных вод от гидрофобных токсикантов.

Литература

1. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. СПб. : Изд-во СПб. гос. ун-та. 2004. 248 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 259 с.
3. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 9. С. 833–839.
4. He Y., Wang X. Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. Vol. 379. P. 93–101.
5. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. № 3. С. 253–254.
6. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Переломов Л.В., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Pb (II) // Известия Тульского государственного университета. 2015. № 4. С. 205–219.
7. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerln W.F., Seltz W.R., Grant C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials // Environ. Sci. Technol. 1986. Vol. 20. P. 1162–1166.
8. Гречищева Н.Ю. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами: химические и токсикологические аспекты : дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
9. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв : дис. ... канд. биол. наук. М., 2000.
10. Chen S., Williams S.A., Callis P.R. Fluorescence lifetime measurements of fluoranthene, 1-naphthol and napropamide in the presence of dissolved humic acids // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28. P. 1582–1588.
11. Ященко Н.Ю., Перминова И.В., Петросян В.С., Филиппова Е.М., Фадеев В.В. Взаимодействие гумусовых кислот различного происхождения с полиароматическими углеводородами: влияние pH и ионной силы среды // Вестник Московского университета. 1999. Т. 40, № 3. С. 188–193.
12. Гречищева Н.Ю., Хань Пань., Будылин Г.С., Перминова И.В., Мещеряков С.В. Исследование связывающей способности модифицированных гуминовых препаратов по отношению к пирену в гомогенной и гетерогенной фазах // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. № 6. С. 24–29.
13. Чайковская О.Н., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Светличный В.А. Взаимодействие гуминовых кислот с органическими экотоксикантами // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59, № 4. С. 121–127.
14. Нечаев Л.В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2014.

15. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation // Environ. Chem. Lett. 2015. Vol. 13, Is. 2. P. 197–202.
16. Муллоев Н.У., Лаврик Н.Л., Нарзиев Б.Н. Анализ спектральных зависимостей тушения флуоресценции макромолекул гуминовых кислот и их модельных молекул // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2012. Т. 55, № 10. С. 800–805.
17. Schlautman M.A., Morgan J.J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials // Environ. Sci. Technol. 1993. Vol. 27, Is. 5. P. 961–969.

Авторский коллектив:

Дмитриева Елена Дмитриевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Глебов Николай Николаевич, магистрант кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: nikolay.glebov.94@mail.ru

Леонтьева Мария Михайловна, магистрант кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Сюндюкова Кристина Викторовна, ассистент кафедры химии Тульского государственного университета. E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 8-23. DOI: 10.17223/24135542/7/1

E.D. Dmitrieva, N.N. Glebov, M.M. Leontyeva, K.V. Siundiukova

Tula State University (Tula, Russia)

The binding capacity of humic substances of peat and hymatomelanic acids in relation to polyaromatic hydrocarbons (as illustrated by naphthalene)

Humic substances are polydisperse compounds with a nonstoichiometric composition. They are composed of an aromatic carbon skeleton, which leads to their high affinity to polynuclear aromatic hydrocarbons, but the mechanism of this interaction is still unclear. The article offers a description of the binding process of naphthalene based on the structure of the analyzed humic substances.

It was found, based on data from electronic spectroscopy and infrared spectroscopy, that humic substances are enriched in polyaromatic moieties that form the basis of their structure. The obtained values of the colority coefficients (E_{450}/E_{650}) showed that humic substances extracted from terrestrial peat have the highest aromaticity; increased values of E_{450}/E_{650} are observed for humic substances extracted from sphagnum peat, which indicates the low transformation of the original biological material. Increasing the colority coefficients for hymatomelanic acids indicates the reduction of polyconjugated fragments and decrease of the proportion of the peripheral part.

A fluorescence quenching method was used to assess the degree of interaction of humic substances with naphthalene. The recorded spectra of naphthalene fluorescence characterize the complex nature of the interaction with humic substances. It was found that humic substances extracted from terrestrial and reed peats completely suppress naphthalene fluorescence, while the low molecular weight fraction of hymatomelanic acids has a minimum quenching effect, and the binding of them with naphthalene is minimal. The binding constant is a quantitative characteristic that allows evaluating the degree of the interaction of humic substances with naphthalene; it was calculated according to the Stern–Volmer equation. Humic substances extracted from terrestrial and reed peats have the highest values of the binding constants. Received values allow

estimating the degree of sorption of naphthalene on humic substances. The highest degree of sorption observed is with the addition of a more concentrated solution of humic substances, which is especially noticeable for the terrestrial and reed peats. Their degree of sorption at maximum concentration is increased by 40% compared to the minimum. Thus, the affinity of humic substances with polynuclear hydrocarbons is determined by the source of their origin and the total content of hydrophobic molecules in the unfractionated preparation.

The rate constant for the fluorescence quenching was estimated for a more complete understanding of the binding process and proof of the static nature of the quenching. It was experimentally established that the excess of the rate constant of values of 10^{10} ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) indicates the static nature of the quenching that involves the formation of a complex between the quencher and fluorophore. Thus, based on the evidence found, it is arguable that the aromatic nucleus of humic substances provides the largest contribution to the interaction with naphthalene. It is provided by intermolecular hydrophobic interaction between the "aromatic core" of humic substances and polynuclear aromatic hydrocarbons by stacking interaction.

Keywords: fluorescence quenching, Stern – Volmer constant, constant banding, rate constant of quenching, PAC, humic substances.

References

1. Popov A.I. Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie [Humic substances: properties, structure, and formation]. St Petersburg: St Petersburg State University publ., 2004. 248 P. In Russian
2. Orlov D.S. Khimiya pochv [Soil Chemistry]. Moscow: Moscow State University publ., 1992. 259 P. In Russian
3. Lavrik N.L., Mulloev N.U. Konsentratsionnaya zavisimost intensivnosti fluorestsentsii guminovykh kislot [The concentration dependence of the fluorescence intensity of humic acids] Atmospheric and Oceanic Optics. 2012;25(9):833–839. In Russian
4. He Y., Wang X. Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*. 2011;(379):93–101.
5. Boykova O.I., Volkova E.M. Khimicheskie i biologicheskie svoystva torfov Tul'skoy oblasti [The chemical and biological features of peat in Tula region]. Izvestiya of the Tula State University. Natural Sciences. 2013;3:253–254. In Russian
6. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Perelomov L.V., Syundyukova K.V., Leonteva M.M. Sorbtionnaya sposobnost guminovykh veshchestv torfov razlichnogo proishozhdeniya Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam Pb (II) [Sorption abilities of humic substances from different origin peats in Tula region to Pb(II)]. Izvestiya of the Tula State University. Natural Sciences. 2015;4:205–219. In Russian
7. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerln W.F., Seltz W.R., Grant C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 1986;20:1162–1166.
8. Grechishcheva N.Yu. Vzaimodeystvie gumusovykh kislot s poliyadernymi aromaticheskimi uglevodorodami: khimicheskie i toksikologicheskie aspekty. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. [Interaction of humic acids with polynuclear aromatic hydrocarbons: chemical and toxicological aspects. PhD Thesis Abstract]. Moscow. 2000. In Russian
9. Zavarzina A.G. Vzaimodeystvie guminovykh kislot razlichnogo proishozhdeniya s ionami metallov i mineralnymi komponentami pochv. Avtoref. dis. ... kand. biol. nauk. [Interaction of humic acids of various origin with metal ions and mineral components of soils]. Moscow. 2000. In Russian

10. Chen S., Williams S.A., Callis P.R. Fluorescence lifetime measurements of fluoranthene, 1-naphthol and napropamide in the presence of dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 1994;28:1582–1588.
11. Yaschenko N.U., Perminova I.V., Petrosyan V.S., Filippova E.M., Fadeev V.V. Vzaimodeystvie gumusovyykh kislot razlichnogo proishozhdeniya s poliaromaticeskimi uglevodorodami: vliyanie pH i ionnoy silyi sredy [Interaction of humic acids of various origin with polyaromatic hydrocarbons: the influence of pH and ionic strength of the medium]. Moscow State University Bulletin. 1999;40(3):188–193. In Russian
12. Grechischeva N.Yu., Han Pan., Budyilin G.S., Perminova I.V., Mescheryakov S.V. Issledovanie svyazyvayushey sposobnosti modifitsirovannykh guminovykh preparatov po otnosheniyu k pirenu v gomogennoy i geterogennoy fazah [Investigation of binding properties of modified humic preparations with respect to pyrene in homogeneous and heterogenic phase]. Environmental protection in Oil-Gas Industry. 2011;6:24–29. In Russian
13. Chaykovskaya O.N., Udina N.V., Maltseva E.V., Nechaev L.V., Svetlichnyi V.A. Vzaimodeystvie guminovykh kislot s organicheskimi ekotoksikantami [Interaction of humic acid with organic ecotoxikants]. Proceedings of the higher educational institutions. 2016;59(4):121–127. In Russian
14. Nechaev L.V. Vzaimodeystvie guminovykh kislot verhovogo torfa i ih fraktsiy s naftalinom v vodnykh sredakh. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. [Interaction of humic acids of peat and their fractions with naphthalene in aqueous media. PhD Thesis Abstract]. Tomsk. 2014. In Russian
15. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015;13(2):197–202.
16. Mulloev N.U., Lavrik N.L., Narziev B.N. Analiz spektralnykh zavisimostey tusheniya fluorestsentsii makromolekul guminovykh kislot i ih modelnykh molekul [The analysis of spectral dependences of fluorescence quenching of macromolecules humic acid and their modeling molecules]. Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. 2012;55(10):800–805. In Russian
17. Schlautman M.A., Morgan J.J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 1993;27(5):961–969.

Information about authors:

Dmitrieva Elena D., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Glebov Nikolai N., Master's Degree Student, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: nikolay.glebov.94@mail.ru

Leontieva Maria M., Master's Degree Student, Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: senara07@gmail.com

Siundiukova Kristina V., Assistant Lecturer, Department of Chemistry Department, Tula State University (Tula, Russia). E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru