

УДК 631.445.2:631.417:543.426

## ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МАРГАНЕЦОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ

Е. И. ШЕСТАКОВ, А. И. КАРПУХИН, В. В. ФАДЕЕВ, В. В. ЧУБАРОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии и кафедра почвоведения)

Описан принцип метода и дана методика расчета спектрально-люминесцентных характеристик молекулярно-массовых фракций органического вещества поверхностных вод на основании относительных величин флуоресценции.

Показано, что комплексообразование затрагивает флуорофорные группировки фульвокислот почв и водорастворимого органического вещества поверхностных вод и сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции по мере увеличения количества связанного марганца.

Воды рек, озер, водохранилищ флуоресцируют значительно интенсивнее, чем, например, морская вода [2, 3]. Одной из причин таких различий может быть более высокое содержание гуминовых кислот и фульвокислот в поверхностных водах.

В литературе имеются данные о влиянии комплексов  $\text{Si}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с фульвокислотами, выделенными из горизонта Вь, на интенсивность флуоресценции [5, 6]. Нами исследовалась зависимость флуоресценции водорастворимого органического вещества от ММ. Мы попытались также в первом приближении оценить характер изменения интенсивности флуоресценции молекулярно-массовых фракций фульвокислот почв и водорастворимого органического вещества поверхностных вод (ВОВ ПВ) при взаимодействии с ионами марганца.

### Методика

На лазерном, флуориметре при возбуждении азотным лазером ( $\lambda_0=337$  нм) снимали спектры флуоресценции и определяли следующие параметры: положение максимума флуоресценции  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ , ширину полосы флуоресценции при половине интенсивности в максимуме —  $\Delta\lambda_{\text{фл}}$ , пиковую интенсивность флуоресценции —  $\Phi_0^A$ , интегральную интенсивность флуоресценции —  $\Phi_0^S$ . Кроме того, на спектрофотометре Gilford, чувствительность которого составляет 0,001 ед. оптической плотности, из-

меряли оптическую плотность на длине волны возбуждения Д337 в кювете толщиной 1 см.

Молекулярно-массовые фракции фульвокислот выделяли препаративно из образцов подзолистой почвы горизонта  $A_0A_1$  стационара кафедры почвоведения ТСХА «Белый Раст», расположенного в Дмитровском районе Московской области. Гумусовые вещества извлекали путем многократной экстракции 0,1 н. NaOH. Гуминовые кислоты осаждали  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при pH 1, растворенные фульвокислоты — на угольной

Таблица 1

Содержание молекулярно-массовых фракций фульвокислот и их элементный состав (%)

Фракция фульвокислот	мм	Содержание фракций	Элементный состав				Зольность
			С	Н	О	N	
I	330	4,8	46,24	4,50	45,66	2,75	0,95
II	480	7,1	47,91	5,11	43,09	2,80	0,99
III	740	29,4	48,11	5,17	42,93	2,69	1,10
IV	2 040	30,9	47,20	5,40	43,09	3,11	1,20
V	11 250	27,8	48,19	5,51	41,86	3,05	1,39

колонке, приготовленной по методике Форсайта, последние тщательно отмывали в течение 5—6 сут  $H_2SO_4$  при pH 1 до отрицательной реакции на ионы металлов. Фульвокислоты снимали с угля аммиаком. Промывные воды, содержащие соли фульвокислот, пропускали через катионит КУ-2 в Н-форме. Данные о зольности и элементном составе фульвокислот представлены в табл. 1.

Подробные сведения о физико-химических свойствах молекулярно-массовых фракций фульвокислот опубликованы ранее [1]. Поверхностные воды, характерис-

тика которых и методика подготовки к анализам приводятся в работе [4], отбирали из естественных микрозападин стационара «Белый Раст», для которого свойственно сочетание подзолистых и дерново-подзолистых почв. Молекулярно-массовое фракционирование фульвокислот и поверхностных вод проводили с помощью систематизированной гелевой фильтрации на сефадексах фирмы «Upsala» (Швеция). В табл. 1 и 2 представлены данные о ММ выделенных фракций, определенных по отношению к эталонам [1].

## Результаты

Результаты флуоресценции образцов различаются незначительно:  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}} = 430\text{—}440$  нм,  $AХ\phi_{\text{л}} \sim 80\text{—}90$  нм (некорректированные спектры; при корректировке  $\Delta\lambda_{\text{фл}}$  увеличивается до  $90\text{—}100$  нм), хотя среди этих образцов были и природные воды, и растворы фульвокислот с ММ от 330 до 11 250 (рисунок). Это указывает на наличие в каждой выделенной фракции хромофора, ответственного за флуоресценцию.

Полученные характеристики (табл. 2) позволяют оценить сечение поглощения  $a_n$ , сечение  $\sigma_{\text{фл}}$  и квантовый выход  $\eta$  флуоресценции, а следовательно, судить о том, какая фракция вносит основной вклад во флуоресценцию ( $\Phi_0$ ) при данной длине волны возбуждения.

Поскольку  $\sigma_n$ ,  $\sigma_{\text{фл}}$  и  $\eta$  являются спектрально-люминесцентными характеристиками молекулы, т. е. микроскопическими параметрами, необходимо прежде всего определить концентрацию молекул в исследуемой пробе. Молярную концентрацию ВОВ в данной пробе устанавливали по формуле

$$C = \frac{p}{MM}, \quad (1)$$

где  $p$  — навеска, г/л. Концентрация молекул  $n = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Спектрально-люминесцентные характеристики получали на основании значений  $\Phi_0$ ,  $D_{337}$  ( $j=1$  см) и известной концентрации молекул или по формулам

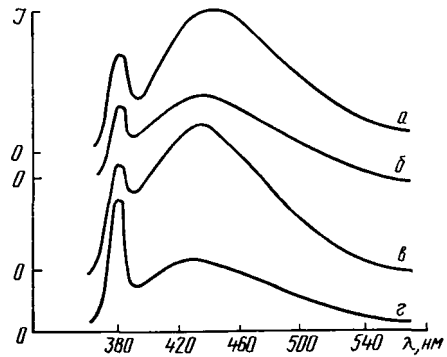
$$\sigma_n = 3,8 \cdot 10^{-21} \frac{D}{C} (\text{см}^2), \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{фл}} = \Phi_0 \cdot \frac{\sigma_{\text{кр}} \cdot n_{\text{вод}}}{n} (\text{см}^2/\text{ср}). \quad (3)$$

Для  $\lambda_0 = 337$  нм  $\sigma_{\text{кр}} = 4,5 \cdot 10^{-29} \text{ см}^{-2} \cdot \text{ср}^{-1}$  (комбинационное рассеяние света молекулами воды) и учитывая, что  $n_{\text{вод}} = 3,33 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,

$$\sigma_{\text{фл}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\Phi_0^S}{n}, \quad (4)$$

$$\text{тогда } \eta = \frac{4\pi\sigma_{\text{фл}}}{\sigma_n} = \frac{4\pi\sigma_{\text{кр}} \cdot n_{\text{вод}}}{6 \cdot 10^{20} \cdot 3,8 \cdot 10^{-21}} \cdot \frac{\Phi_0^S}{D} = 5,51 \cdot \sigma_{\text{кр}} \cdot n_{\text{вод}} \cdot \frac{\Phi_0^S}{D},$$



Спектры оптических сигналов (эхо-сигналов) при лазерном возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм).

$a$  и  $б$  — ВОВ ПВ, ММ — соответственно 320 и 4500;  $в$  и  $г$  — ФК, ММ — соответственно 330 и 11 250.

Относительные величины флуоресценции

Объект	ММ	C <sub>орг</sub> , мг/л	Φ <sub>0</sub> <sup>S*</sup>	$\frac{D_{337}}{l=1 \text{ см}}$	Φ <sub>0</sub> /C <sub>орг</sub> , (мг/л) <sup>-1</sup>	$\frac{D_{337}}{C_{орг}}$ , (мг/л) <sup>-1</sup>
Фракции фульвокислот:						
I	330	3,9	17,4	0,05	4,4	0,013
II	480	2,2	15,3	0,04	7,0	0,018
III	740	2,7	16,2	0,06	6,0	0,022
IV	2 040	1,0	16,1	0,06	16,1	0,060
V	11 250	2,1	6,3	0,07	3,0	0,033
Фракции поверхностных вод:						
I	320	1,9	9,3	0,02	4,7	0,009
II	4 500	5,2	2,3	0,07	0,5	0,013

\* Значение, определяемое по формуле  $\Phi_0^S = \Phi_0^A \cdot \frac{\Delta\lambda_{ФЛ}}{\Delta\lambda_{КР}}$ .

для  $\lambda=337 \text{ нм}$

$$\eta = 8,26 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi_0^S}{D_{337}} \quad (5)$$

Как видно из табл. 3, в которой приведены спектрально-люминесцентные характеристики, рассчитанные по указанным выше формулам, трудно сделать однозначные выводы о преобладающих флуоресцентных

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные характеристики

Объект	ММ	$\sigma_n \cdot 10^{-17}$ , см <sup>2</sup>	$\sigma_{ФЛ} \cdot 10^{-20}$ , см <sup>2</sup> · ср <sup>-1</sup>	η, %
Фракции фульвокислот:				
I	330	6,0	1,40	0,29
II	480	7,6	1,90	0,30
III	740	17,0	3,10	0,23
IV	2 040	46,0	8,00	0,22
V	11 250	295,0	17,50	0,07
Фракции поверхностных вод:				
I	320	0,22	0,08	0,44
III	4 500	4,60	0,14	0,03

свойствах какой-либо фракции. Тем не менее некоторые тенденции можно отметить. Сечение флуоресценции возрастает по мере повышения ММ (приблизительно на порядок при изменении ММ от 330 до 11 250), это происходит в основном за счет значительного роста сечения поглощения (более чем на порядок). Квантовый выход флуоресценции η для большинства фракций составляет 0,2—0,4 %. Следует отметить, что сечения поглощения, полученные для речной воды ( $\sigma_n = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ) раствора фульвокислот ( $\sigma_n = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ), близки к данным табл. 2.

Значения показателей флуоресценции у ВОВ ПВ значительно меньше, чем у фульвокислот. В случае фульвокислот мы имеем дело практически с «чистыми» препаратами, зольность которых, как правило, не превышает 1—1,5 %. В молекулярно-массовых фракциях ВОВ ПВ, которые являются нативными природными объектами, в значительном количестве содержатся ионы Fe, Mn, Al, Si и другие элементы [4]. Этим, по-видимому, и объясняется меньшая, чем у аналогичных фракций фуль-

вокислот, интенсивность флуоресценции молекулярно-массовых фракций ВОВ ПВ.

Нами исследовались растворы тех же фракций фульвокислот, которые приведены в табл. 3, но с добавлением  $MnSO_4$ , приводящим к образованию металлоорганических комплексов (марганецорганических). При соотношении ФК: Мп в комплексах 1:1 и 1 : 10 форма и положение спектров флуоресценции существенно не меняются. Однако значения  $\Phi_0^A$  в среднем уменьшились в 1,5—2,5 раза по сравнению с таковыми в чистых растворах фракций фульвокислот.

Таким образом, комплексообразование затрагивает флуорофорные группы фульвокислот и сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции по мере увеличения количества связанного марганца. В пределах одного порядка величины все фракции ВОВ ПВ и фульвокислот могут вносить заметный вклад во флуоресценцию (при  $\lambda_0 = 337$  нм), их реальный вклад зависит от порциальной концентрации молекул данной фракции.

Использование в будущем метода нелинейной флуориметрии, а также исследование спектров флуоресценции при разных длинах волн возбуждения и спектров возбуждения флуоресценции при различных длинах волн регистрации позволят значительно расширить информацию о флуоресцентных свойствах различных фракций ВОВ ПВ, фульвокислот, а также их комплексных соединений.

### Выводы

1. Использование метода нелинейной флуориметрии позволило установить, что при увеличении ММ фракций водорастворимого органического вещества поверхностных вод и фульвокислот почв интенсивность флуоресценции возрастает.

2. Реальный вклад отдельных фракций во флуоресценцию зависит от их содержания в фульвокислотах.

3. В результате комплексообразования уменьшается интенсивность флуоресценции. При увеличении соотношения ФК: Мп в металлоорганических комплексах от 1 : 1 до 1 : 10 интенсивность флуоресценции уменьшается в 1,5—2,5 раза.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Карпухин А. И., Шестаков Е. И. О неоднородности молекулярно-массовых фракций фульвокислот и их комплексов с металлами, выделенных с помощью систематизированной гелевой хроматографии. — Деп. ВИНТИ, № 8059—В, 1985. —
2. Люцаров С. В., Петросян В. С., Семейкин О. В. и др. Количественный флуоресцентный анализ органических веществ в природных водах. — В кн.: XXVI Всес. сов. по люминесценции. Самарканд, 1979, с. 109—110. —
3. Маслюкова Л. Л., Демидов А. А., Фадеев В. В. и др. Нелинейная лазерная флуориметрия и ее некоторые приложения. — В кн.: X Всес. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Киев, 1980, с. 130—131. —
4. Шестаков Е. И. Взаимодействие ионов марганца с водорастворимым органическим веществом и фульвокислотами подзолистых почв. — Автореф. канд. дис. М., 1984. —
5. G l o s Kunal, Schnitzer M. — Soil Sci. Soc. Amer. J., 1981, vol. 45, N 1, p. 25—29. —
6. Underdown Alan W., Langtord Cooper H., Camble Donald S. — Can. J. Soil Sci., 1981, vol. 61, N 2, p. 469—474.

Статья поступила 14 ноября 1986 г.