

СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФУЛЬВОКИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕГКИЕ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

В. А. КОНЧИЦ, В. СТНАД, В. А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Вопросы экологии и охраны окружающей среды на современном этапе приобретают все большее значение. Это относится и к почве, поскольку она представляет собой составную часть биосферы и играет решающую роль в обеспечении населения продуктами питания. Естественно, что для стабильного производства продукции сельского хозяйства необходим постоянный контроль за состоянием почв и почвенного покрова. Для этой цели предлагается использовать почвенный мониторинг [2]. Одной из его задач является контроль за состоянием органического вещества почвы, которое, в свою очередь, зависит от загрязнения почв нефтепродуктами, пестицидами, детергентами, тяжелыми металлами и др.

В качестве объекта исследований нами было выбрано водорастворимое органическое вещество как наиболее лабильная часть почвенного гумуса.

В природных водах содержится значительное количество растворенных органических веществ (РОВ), в том числе специфических гумусовых веществ естественного происхождения. Доминирующая роль среди последних принадлежит фульвокислотам (ФК), содержание которых колеблется от 60 до 80 % РОВ в зависимости от геохимических условий водоема [5]. Благодаря своим химическим свойствам (содержание большого количества кислородсодержащих группировок) ФК образуют с ионами металлов водорастворимые комплексные или хелатные соединения [3, 4, 6, 9], в результате повышается устойчивость ионов металлов в растворенном состоянии.

Металлорганические комплексные соединения являются качественно новой формой существования ионов металла в природной воде. Они выполняют основную функцию в миграции металлов с поверхностными водами, при этом повышается доступность их растениям и организмам [3, 4, 6], что важно как в случае металлов, которые имеют большое значение для жизнедеятельности организмов (Cu, Zn), так и в случае токсических металлов (Pb, Cd).

Нами исследовались термические характеристики водорастворимых ФК и их комплексных соединений с легкими (Cu, Zn) и тяжелыми металлами (Pb, Cd).

Объекты и методы исследований

Использовали ФК, выделенные из воды оз. Великого Мещерской низменности (бассейн р. Пры). Выделение, очистку и концентрирование проводили по следующей схеме: фильтрация исходной воды с последующим подкислением до pH 1,0; фракционирование кислого фильтрата на активированном угле БАУ по методике Форсита [8]; снятие ФК с угля 0,1 н. NaOH (фракция Д

по Форситу); анализ ФК против дистиллированной воды; очистка диализованных ФК на катионите; лиофилизация очищенных ФК.

Элементный состав сухого препарата ФК: С — 39,5 %, Н — 3,7, N — 1,75, зольность препарата — 1,36 %. Содержание кислотных групп составляет 12,7 мг·экв/г, из них карбоксильных — 8,1, фенольных — 4,6 мг·экв/г. Средняя молекулярная масса, определенная методом гель-хроматографии при pH 5,0, равна 2000 [1].

Методом ионного обмена на катионите [10] были определены константы устойчивости комплексных соединений: ФК-Pb, ФК-Cu, ФК-Zn, ФК-Cd при ионной силе растворов 0,1 и pH 5,0. Комплексные соединения ФК-Pb, ФК-Cu, ФК-Zn и ФК-Cd имеют константы устойчивости (lg K) соответственно 4,83; 4,59; 4,36 и 3,85. Методом ионного обмена определен также состав комплексов. Pb, Cu, Zn и Cd образуют с ФК при pH 5,0 мономолекулярные комплексные соединения, т. е. молярное отношение металл : ФК в комплексах равно 1.

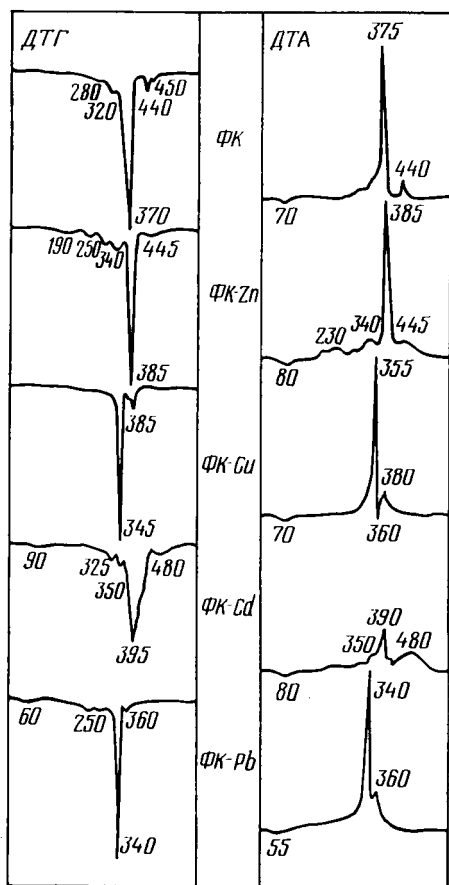
Для приготовления препаратов комплексов навески сухих ФК растворяли в 25 мл дистиллированной воды, добавляли соответствующее количество солей металлов с таким расчетом, чтобы отношение концентраций металла и ФК было 1 : 1, и устанавливали pH, равное 5,0. Раствор комплексного соединения диализовали против дистиллированной воды в течение 48 ч. Сухие препараты получали высушиванием раствора под ИК-лампой.

Термический анализ исходных ФК и их комплексов с металлами выполнен в пределах температур от комнатной до 1000° на дериватографе Q-1500Д (ВНР). Скорость повышения температуры равна 5° в 1 мин.

Результаты и их обсуждение

Дифференциально-термический анализ. У исходных ФК на ДТА-кривой отмечены незначительный эндозэффект при 70° (удаление гигроскопической воды) и 2 экзозэффекта (рисунок и табл. 1): при 375° — эффект резко выражен и интенсивный (менее термоустойчивый компонент), при 440° — резко выражен, но менее интенсивный (более термоустойчивый компонент).

Характер ДТА-кривой комплекса ФК-Zn более сложный. Во-первых, температура основных эффектов несколько выше (первого — на 10°, второго — на 5°), кроме того, эндозэффект при 445° сильно расширен, его максимум выражен нечетко; во-вторых, имеются еще 2 незначительных по интенсивности экзозэффекта при 190 и 230° и достаточно интенсивный экзозэффект при 340°, при-



ДТГ и ДТА-кривые исходных ФК и их комплексов с металлами.

чем последний по интенсивности заметно превосходит экзоэффект при 445°. Итак, влияние Zn проявляется в небольшом увеличении термостабильности компонентов, ответственных за экзоэффекты при 365 и 445°, и в появлении в ФК менее термоустойчивых компонентов (экзоэффекты при 190, 230 и 340°).

ДТА-кривая комплекса ФК-Cu практически идентична ДТА-кривой исходных ФК, однако температура основных экзоэффектов на 20° (первый) и 60° (второй) ниже, чем у исходных ФК. Второй экзоэффект в отличие от экзоэффекта комплекса ФК-Zn достаточно резко выражен, но более расширен, чем у исходных ФК. Таким образом,

влияние Cu по сравнению с Zn проявляется в заметном уменьшении термостабильности компонентов исходных ФК, ответственных за два основных экзоэффекта. Кроме того, в случае комплекса ФК-Zn разность температур первого и второго экзоэффектов почти такая же, как и у исходных ФК, а в случае комплекса ФК-Cu она уменьшается более чем в два раза в основном за счет снижения термостабильности второго компонента.

У комплексов тяжелых металлов (Cd, Pb) с ФК термические свойства также различные. Влияние Cd на свойства исходных ФК во многом аналогично влиянию Zn. Во-первых, существенно увеличивается термостабильность первого и второго компонентов, соответствующие температуры экзоэффектов равны 390 и 480°. Во-вторых, резко уменьшается интенсивность первого экзоэффекта при 390°, он всего лишь в 2 раза интенсивнее второго при 480°. В-третьих, Cd так же, как и Zn, вызывает появление в исходных ФК менее термостабильных компонентов, характеризующихся незначительными экзоэффектами при 210, 325 и 350°.

Влияние Pb, который почти в 2 раза тяжелее Cd, на термические свойства ФК аналогично влиянию Cu. Во-первых, значительно уменьшается термостабильность обоих компонентов, соответствующие температуры эффектов равны 340 и 360°. Во-вторых, Pb так же, как и Cu не вызывает появления низкотемпературных экзоэффектов. Кроме того, в случае комплекса ФК-Cd разность температур первого и второго экзоэффектов даже несколько больше, чем у исходных ФК. Это также свидетельствует об аналогичном влиянии Cd и Zn на термические свойства ФК. С другой стороны, для комплекса ФК-Pb характерно резкое уменьшение разности температур первого и второго экзоэффектов, что, как и у ФК-Cu, обусловлено снижением термостабильности второго компонента. Подобное поведение комплексов ФК-Cu и ФК-Pb свидетельствует об аналогичном влиянии Cu и Pb на термические свойства ФК.

Таким образом, основываясь на данных дифференциально-термического анализа, можно утверждать, что влияние Cd и Zn на термические свойства ФК сходно с влиянием на них Pb и Cu, но направленность этих влияний противоположная.

Дифференциально-термогравиметрический анализ. На ДТГ-кривой исходных ФК отмечаются 3 реакции термического разрушения структурных компонентов периферической части (рисунок и табл. 2), достигающие максимума при 280°

Таблица 1

Дифференциально-термическая характеристика ФК и их комплексов с металлами

Образец	Температура, °С		Разность температур двух последних экзоэффектов
	эндоэффекта	экзоэффекта	
Исходные ФК	70	375, 440	65
ФК-Zn	80	190, 230, 340, 385, 445	60
ФК-Cu	70	355, 380	25
ФК-Cd	80	210, 325, 350, 390, 480	90
ФК-Pb	55	340, 360	20

Дифференциально-термогравиметрическая характеристика ФК и их комплексов с металлами (в скобках — потеря массы, %)

Образец	Температура эффекта, °С	Отношение потерь массы при 340—395 и 360—480 °С
Исходные ФК	280 (16,9); 320 (10,1); 370 (63,7); 440—450 (7,1)	8,97
ФК-Zn	190 (1,74); 250 (8,99); 300 (6,67); 340 (30,4); 385 (36,2); 445 (8,7)	4,16
ФК-Cu	345 (84,6); 385 (5,24)	16,20
ФК-Cd	325 (17,8); 350 (12,9); 395 (46,8); 480 (12,6)	3,71
ФК-Pb	250 (21,1); 295 (6,6); 340 (62,3); 360 (8,4)	7,42

(потеря массы 16,9 %), 320° (10,1 %), 370° (63,7 %) и 1 реакция термического разрушения компонентов центральной части при 440—450° (7,1 %). Большинство исходных ФК (63,7 %) состоит из компонентов периферической части, характеризующихся одинаковой термостабильностью, которые разрушаются при 370°. О влиянии металла-комплексообразователя на свойства ФК можно судить по отношению потери массы в результате основной реакции разрушения в области 370° (периферическая часть) к потере массы при реакции в области 400° (центральная часть) [7]. Это отношение для исходных ФК равно 8,97, т. е. количество более термоустойчивых компонентов периферической части в исходных ФК почти в 9 раз больше, чем компонентов центральной части.

При введении Zn в состав ФК появляются еще 2 менее термоустойчивых компонента периферической части, максимум скорости их разрушения наблюдается при температуре 190° (1,74 %) и 250° (8,99 %). Кроме того, на 15—20° повышается температура остальных реакций, за исключением реакции разрушения структурных компонентов центральной части. Таким образом, Zn обуславливает дифференциацию структурных компонентов периферической части ФК по термостабильности, чего нельзя сказать о центральной части ФК. Отношение потери массы в ходе реакции разрушения этих компонентов при 385° к потере массы в ходе разрушения компонентов центральной части равно 4,16, что свидетельствует об уменьшении содержания основного компонента периферической части (почти в 2 раза) по сравнению с содержанием в исходных ФК, несмотря на увеличение его термостабильности.

На ДТГ-кривой комплекса ФК-Cu характер изменений противоположный. Периферическая часть становится более однородной, но менее термостабильной, чем в исходных ФК и тем более в комплексе ФК-Zn. Она разрушается в ходе одной реакции, достигающей максимума при 345°, при чем количество компонентов периферической части значительно меньше, чем в исходных ФК и в комплексе ФК-Zn, потеря массы равна 84,6 %. Кроме того, Cu вызывает заметное уменьшение термостабильности и количества компонентов центральной части. Скорость реакции достигает максимума при 385°, при этом потеря массы равна всего 5,24 %. В результате отношение потери массы в ходе

разрушения компонентов периферической части к потере массы при разрушении центральной части резко возрастает (16,2), т. е. в составе комплекса ФК-Cu преобладают компоненты периферической части однородной термостабильности.

Cd не вызывает дифференциации структурных компонентов периферической части исходных ФК по термостабильности. Его влияние проявляется, во-первых, в увеличении термостабильности всех структурных компонентов ФК, при этом максимальная температура реакций повышается на 25—45° и, во-вторых, в уменьшении количества основного структурного компонента периферической части (потеря массы 46,8 %) и заметном увеличении содержания компонентов центральной части (12,6 %), в результате отношение потерь массы уменьшается до 3,71.

В случае комплекса ФК-Pb дифференциация структурных компонентов периферической части по термостабильности такая же, как и в исходных ФК. На ДТГ-кривой этого комплекса отмечается 4 реакции термического разрушения, скорость которых максимальна при 250° (потеря массы 21,1 %), 295° (6,6 %), 340° (62,3 %) и 360° (8,4 %). Количество компонентов периферической части несколько меньше, а центральной — несколько больше, чем в исходных ФК. Отношение потери массы в ходе реакции разрушения основного компонента периферической части к потере массы в ходе разрушения центральной части равно 7,42, т. е. несколько меньше, чем в исходных ФК. Следует отметить, что термостабильность всех структурных компонентов значительно уменьшается, что особенно характерно для высокотемпературной реакции, скорость которой максимальная при более низкой температуре (на 80°), чем в исходных ФК.

На основе данных ДТА- и ДТГ-анализов можно сделать следующие выводы. Наблюдается определенная корреляция между $\lg K$ и температурой основных экзозффектов, а именно, чем меньше $\lg K$, т. е. чем устойчивее комплекс, тем больше температура основных экзозффектов. По повышению температуры основных экзозффектов комплексы металлов можно расположить в ряд: ФК-Pb ($\lg K = 4,8$) < ФК-Cu ($\lg K = 4,59$) < ФК-Zn ($\lg K = 4,36$) < ФК-Cd ($\lg K = 3,85$).

Тяжелые металлы не обуславливают дифференциацию структурных компонентов периферической части по термостабильности,

однако Cd приводит к уменьшению их количества, при этом увеличивается число компонентов центральной части и одновременно возрастает термостабильность всех компонентов, особенно центральной части (на 40°). При введении Pb в состав ФК количество компонентов периферической части практически не изменяется, но значительно уменьшается их термостабильность, особенно в центральной части (температура реакции на 80° ниже, чем у исходных ФК).

Легкие металлы вызывают дифференциацию структурных компонентов периферической части ФК по термостабильности, при этом действие Cu и Zn прямо противоположное. При введении Cu в состав ФК увеличиваются количество структурных компонентов периферической части и ее однород-

ность с точки зрения термостабильности, в результате вся периферическая часть разрушается в ходе одной реакции, однако значительно уменьшается термостабильность обоих компонентов. При введении Zn структурные компоненты периферической части дифференцируются по термостабильности, уменьшается их количество, но увеличивается термостабильность всех компонентов, особенно периферической части.

Таким образом, наблюдается значительное сходство изменений свойств исходных ФК, вызванных Cu и Pb, с одной стороны, и Zn и Cd, с другой, причем направленность этих изменений противоположная. Дериватографический анализ может успешно применяться для диагностики различных комплексных соединений ФК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Детерман Г. Гель-хроматография. — М.: Мир, 1970. — 2. Добровольский Г. В., Орлов Д. С., Гришина Л. А. Принципы и задачи почвенного мониторинга. — Почвоведение, 1983 № 11, с. 8—16. — 3. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. В. О природе водорастворимых железоорганических соединений почв таежно-лесной зоны. — Почвоведение, 1977, № 12, с. 10—19. — 4. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. В. Изучение состава и устойчивости водорастворимых железоорганических комплексов. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—52. — 5. Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. — Автореф.

канд. дис. Новочеркасск, 1971. — 6. Фоккин А. Д., Карпухин А. И. Метод изотопного обмена в исследовании железоорганических соединений почвы. — Изв. ТСХА, 1967, вып. 2, с. 128—133. — 7. Черников В. А., Кончиц В. А. Исследование строения гумусовых кислот почв дериватографическим методом. — Науч. докл. высш. шк., сер. Биологические науки, 1979, № 2, 70—75. — 8. Forsyth W. C. — Biochem. J., 1947, vol. 41, N 2, p. 45—53. — 9. Schnitzer M., Khan S. U. — Humic substances in the environment. N. — Y., 1972, p. 327. — 10. Shulzt J. — J. Phus. Coll. Chem., 1948, vol. 52, p. 340.

Статья поступила 11 июля 1984 г.

SUMMARY

The article considers experimental data on the influence of light (Cu and Zn) and heavy (Pb, Cd) metals on thermal characteristics of fulvoacids, extracted from the water of the lake Velikoye of the Meshchera lowland. Introducing light and heavy metals into the composition of fulvoacids has been found to change the thermal characteristics of the latter. Considerable similarity of changes in original fulvoacid caused by Cu and Pb as well as by Zn and Cd is observed, but the direction of these changes is reverse.