

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД БАСЕЙНА РЕКИ ПРИПЯТЬ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ

А.П. Головач

Брестский государственный технический университет, г. Брест, Беларусь

Бассейн реки Припять является уникальной экологической системой Полесья. Особенности гидрохимического режима Припяти определяются большой заболоченностью и заселенностью водосбора по сравнению с другими реками, особенно в среднем ее течении. Дренаживание заболоченных территорий обуславливает высокое содержание в стоке веществ собственно гумусовой природы – фульвовых и гуминовых кислот (ФК и ГК). В поверхностных водах гумусовые вещества (ГВ) составляют 60–90 % от общего количества растворенных органических веществ и, находясь в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, формируют, в основном, естественный фон примесей. Их многоосновный полифункциональный характер позволяет отнести эти высокомолекулярные вещества к би- и даже полидентантным лигандам, склонным образовывать с металлами устойчивые комплексные соединения хелатного типа. В результате комплексообразования загрязняющие вещества приобретают миграционные свойства лигандов. Физико-химическое состояние гумусовых кислот определяет миграционные свойства закомплексованных металлов.

Растворенные формы, которые включают комплексы щелочных и щелочноземельных элементов с фульвовыми и частично с гуминовыми кислотами, занимают доминирующее положение в природных водах. Легко гидролизуемые катионы Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и другие могут образовывать растворимые комплексы с фульвокислотами, благодаря чему их миграционная способность возрастает на 2 – 3 порядка.

Значительная часть гуминовых кислот, высокомолекулярных фракций фульвокислот и их соединений в природных водах существует в виде частиц коллоидной дисперсности и составляет коллоидную форму миграции закомплексованных микроэлементов. Образование металлорганических коллоидов можно объяснить адсорбцией органических поликислот на неорганическом коллоиде (гидроксиды железа, марганца, алюминия) и комплексообразованием полиядерных гидроксидов с гуминовыми и фульвовыми кислотами. Гумусовые соединения придают отрицательный заряд коллоидным агрегатам, способствуя их стабилизации в растворе и повышая миграционную активность элементов в природных водах.

Нерастворимые комплексные соединения металлов с гумусовыми веществами, скоагулировавшие органические коллоиды и металлоорганические ассоцианты и гуминовые и фульвовые кислоты, адсорбированные на поверхности глинистых материалов, составляют взвешенные формы миграции. Соосеждаясь с глинами, гумусовые вещества переводят в твердую фазу связанные с ними катионы металлов, в значительной мере определяя процессы аккумуляции металлических загрязнений в природных водах.

Гумусовые вещества в значительной мере определяют “буферную емкость” водных экосистем не только к металлам, но и к органическим загрязнителям, связывая их ковалентными связями, с образованием комплексов с переносом заряда или водородными и ван-дер-ваальсовыми связями.

Гуминовые и фульвовые кислоты увеличивают в 2–4 раза растворимость пестицидов (ДЦТ), n-алканов и полиароматических углеводородов, фотосенсибилизируют разложение некоторых загрязняющих веществ, изменяют летучесть и биоусвояемость связанных фракций различных органических соединений.

Таким образом, гумусовые кислоты вносят существенный вклад в комплексообразующую способность природных вод и выполняют важные функции в гидросистеме: влияют на процессы самоочищения водоемов и обуславливают качество воды. Они являются своего рода носителями загрязняющих веществ в воде, активно участвуя в процессах трансформации, переноса и накопления органических веществ и металлов в водных экосистемах.

Основное количество гумуса поступает в реки Полесья вследствие дренирования обширных заболоченных массивов. Содержание гумусовых веществ в воде рек Припять, Ясельда и Бобрик колеблется в пределах 7–13 мг/дм³, преобладают фульвокислоты – до 97 % от общего содержания ГВ.

Результаты потенциального титрования позволяют сделать вывод о том, что соединения гумусовых веществ обладают высокой обменной емкостью: для гуминовых кислот — 2,5–5,8 мг-экв/дм³, для фульвовых — 6,7–15 мг-экв/дм³, для гумусовых веществ в целом — 3–13 мг-экв/дм³. В соединениях с большой молекулярной массой значительную роль играют карбоксильные группы, а с меньшей — фенольные.

Исследование молекулярно-массового распределения ГВ, выделенных из речных вод методом гель-хроматографии, позволило рассчитать в процентах содержание высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций (ВМФ, СМФ и НМФ) (табл. 1).

Таблица 1. Содержание в речных водах ВМФ, СМФ и НМФ растворенных органических веществ

Пункт отбора пробы	Вес фракции, а.е.м								
	вода, %			ГК, %			ФК, %		
	более 5000 ВМФ	1500-5000 СМФ	менее 1500 НМФ	более 5000 ВМФ	1500-5000 СМФ	менее 1500 НМФ	более 5000 ВМФ	1500-5000 СМФ	менее 1500 НМФ
р. Припять, г. Пинск	5	20	75	18	22	60	3	17	80
р. Припять, д. Кожан-Городок	15	50	35	19	27	54	25	30	45
р. Припять, г. Туров	12	23	60	15	35	50	22	26	52
р. Припять, г. Петриков	6	15	79	20	30	50	3	12	85
р. Припять, г. Мозырь	14	36	50	20	35	45	15	35	50
р. Ясельда, г. Береза	20	32	48	40	25	35	20	25	55
р. Ясельда, г. Поречье	15	45	40	20	38	42	20	30	50
р. Ясельда (5 км выше устья реки)	6	19	75	10	30	60	4	16	80
р. Бобрик, с. Лунин	5	42	53	10	45	45	3	37	60

Применение метода флуоресцентных зондов в исследованиях гумусовых веществ, выделенных из вод бассейна р. Припять, позволило получить ценную информацию об их комплексообразующих свойствах.

В качестве флуоресцентных зондов применяются флуоресцирующие вещества, способные нековалентно связывать биологические объекты, что позволяет из параметров флуоресценции извлекать определенную информацию о структуре или функции исследуемого вещества.

Для изучения РОВ методом флуоресцентного зондирования использовался краситель родамин 6Ж (Р6Ж). Критерии выбора: а) хорошая растворимость в воде; б) наличие высокого квантового выхода флуоресценции; в) наличие максимума в спектре флуоресценции и возбуждения в области минимального поглощения гуминовых и фульвокислот; г) положительный заряд.

Положение максимума поглощения родамина 6Ж — 530 нм, флуоресценции — 560 нм. Интенсивность флуоресценции гумусовых веществ на этой длине волны не превышает 4–5 % от интенсивности свечения Р6Ж. В водных растворах родамин образует тяжелые катионы. Наличие положительного заряда является существенным фактором, так как он способствует взаимодействию молекул зонда с отрицательно заряженными молекулами ГВ. Внутримолекулярный перенос отрицательного заряда от гумусовых кислот к Р6Ж оказывает существенное влияние на характер электронных спектров и механизм тушения флуоресценции родамина 6Ж: вызывает батохромный сдвиг, что уменьшает квантовый выход флуоресценции красителя. Как показали исследования, величина батохромного сдвига плавно возрастает при увеличении концентрации фульвокислоты в растворе. Батохромный сдвиг спектра флуоресценции Р6Ж при введении в раствор ФК свидетельствует об образовании комплекса красителя с фульвокислотами. Так как Р6Ж несет положительный заряд, то образование подобных комплексов скорее всего происходит за счет ионных взаимодействий с отрицательно заряженными периферийными структурами ГВ. При этом происходит увеличение потенциала взаимодействия Р6Ж с окружением, что в соответствии с современными теориями межмолекулярных взаимодействий вызывает батохромный сдвиг спектра испускания флуорофора. Чем выше концентрация в растворе гумусовых кислот, тем большее число молекул Р6Ж участвует в образовании комплексов и тем значительнее длиноволновый сдвиг спектра свечения.

Зондирование молекул гумусовых веществ флуоресцентным зондом Р6Ж не предполагает прямой координации, как в случае с ионами металлов, с помощью флуоресцентного зонда могут быть исследованы более слабые, не образующие связей взаимодействия, определяемые поверхностным потенциалом и конформацией макромолекулы. При взаимодействии флуоресцентного зонда с молекулами ГВ связанной оказывается только определенная часть Р6Ж, так как макромолекулы ГВ имеют предельную емкость для зонда. Происходящее при связывании зонда изменение параметров флуоресценции характеризуется константой связывания и количеством центров связывания.

Экспериментальные зависимости взаимодействия зонда с молекулами ФК и ГК имеют два линейных участка, что свидетельствует о присутствии на данных молекулах двух типов связывающих центров, назовем их А и В. Каждый из участков позволяет определить соответствующие эффективные величины констант устойчивости комплексов K_A и K_B , а также числа связывающих центров $n_{уд А}$ и $n_{уд В}$ (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика процессов комплексообразования фульвовых и гуминовых кислот с флуоресцентным зондом Р6Ж и ионами меди

Состав ГВ	Молекулярная масса, а.е.м.	K_A, M^{-1}	$\rho_{уд A}, \text{мкМ/мг}$	K_B, M^{-1}	$\rho_{уд B}, \text{мкМ/мг}$	$\beta_{1,1}, M^{-1}$
ФК	более 5000	$4,0 \cdot 10^4$	4,1	$4,5 \cdot 10^4$	4,8	$4,82 \cdot 10^6$
	1000–5000	$2,6 \cdot 10^5$	2,8	$8,0 \cdot 10^4$	3,7	$3,15 \cdot 10^6$
	менее 1000	$1,0 \cdot 10^6$	2,0	$1,5 \cdot 10^5$	2,2	$2,8 \cdot 10^6$
ГК	более 5000	$1,7 \cdot 10^5$	4,6	$1,1 \cdot 10^5$	5,0	$7,2 \cdot 10^6$
	1000–5000	$2,5 \cdot 10^5$	3,0	$1,8 \cdot 10^5$	4,2	$5,44 \cdot 10^6$
	менее 1000	$1,3 \cdot 10^6$	2,3	$1,1 \cdot 10^6$	3,1	$4,83 \cdot 10^6$

Рассчитанное значение свидетельствует о том, что при возрастании молекулярных масс фракций ФК и ГК устойчивость образующихся координационных узлов как типа А, так и типа В понижается. Количество связывающих центров типа В во всех случаях больше таковых типа А. Общее содержание их растет с увеличением молекулярных масс во фракции и от ФК к ГК.

Анализ экспериментальных данных зависимости взаимодействия зонда Р6Ж с молекулами гумусовых веществ в присутствии конкурентных лигандов (ионов меди) позволяет установить природу координационных узлов типа А и В.

Экспериментальная зависимость величины флуоресценции Р6Ж от концентрации ионов Cu^{2+} при постоянной концентрации гумусовых кислот характеризуется экстремумом, который может быть обусловлен образованием комплексов “металл–ГВ”. При заполнении ионами металла функциональных групп ГВ макромолекулы подвергаются конформационным превращениям, что, в свою очередь, влияет на их взаимодействие с флуоресцентным зондом. В связи с этим следует полагать, что при малых степенях заполнения функциональных групп изменений в конформации макромолекул ГВ, предотвращающих их взаимодействие с красителем, не происходит. При дальнейшем увеличении концентрации металл–ионов в системе степень заполнения полимерного лиганда металлом достигает критической величины, превышение которой приводит к конформационным превращениям с образованием более “скрученных” молекулярных клубков. При этом нарушается одно из условий образования интерполимерного комплекса, а именно, комплементарность поверхностей партнеров, что снижает вероятность образования интерполимерных комплексов “Р6Ж–ГВ”. В данном случае понижается концентрация свободных молекул ГВ и увеличивается — свободных молекул зонда, что приводит к повышению квантового выхода флуоресценции Р6Ж. Причину кажущейся противоречивости экспериментальных данных по зависимости влияния концентрации ГВ на квантовый выход флуоресценции Р6Ж при определенном содержании в системе металл–ионов следует искать в особенностях комплексообразования ионов металлов с полимерными лигандами.

Образование макрокомплекса проходит через стадию формирования вдоль полимерной цепи координационных узлов, состав которых зависит от соотношения концентраций металла–комплексообразователя и лигандных групп. Поэтому, если концентрация ионов металла в реакционной системе варьируется в интервале, соизмеримом с содержанием рассматриваемых в качестве лигандов карбоксильных групп в используемых препаратах ГВ, то образующиеся при этом координационные узлы, вероятно, будут иметь состав 1:1. В таком случае в конформационных превращениях макролиганда доминирующую роль играет экранирование отрицательного заряда ионизированных карбоксильных групп. Если концентрация ионов металла в два и более раз ниже содержания лигандных групп в исследуемой

системе, то образующиеся координационные узлы могут иметь состав 1:1 и 1:2. С увеличением концентрации ГВ доля комплексов “металл–ГВ” состава 1:2 возрастает, соответственно эффект комплексообразования между металл–ионами и ГВ усиливается при повышении концентрации последних. В этом случае изменение конформации макролиганда будет определяться в основном неравномерностью распределения металла в макромолекулярном клубке и неоднородностью координационных узлов в макрокомплексах, причем конформация полимерметаллокомплекса становится более деформированной по сравнению с макролигандом в свободной форме, а наблюдаемый эффект комплексообразования принимает более выраженный характер.

Для гумусовых веществ с помощью метода ионометрии были получены значения концентрационной константы устойчивости фульватных комплексов меди состава 1:1 — $\beta_{1,1}$ (см. табл. 2).

Принимая во внимание более высокую устойчивость комплексов “металл–ГВ” по сравнению с комплексами “зонд–ГВ”, можно предположить, что взаимодействие гумусовых веществ с металлами будет предпочтительнее происходить по типу связывающих центров А, как имеющих более высокие константы устойчивости, а взаимодействие с другими лигандами будет происходить по более многочисленным, но образующим менее устойчивые комплексы, координационным узлам типа В. Соответственно, координационные центры типа А представлены в основном функциональными группами, а для центров типа В наряду с последними существенную роль играют поверхностный потенциал и наличие гидрофобных поверхностей в молекулах гумусовых веществ, то есть их конформационные превращения.

Research of Ability of Natural Waters of Basin of the River Pripyat to Form Complex Connections by a Fluorescent Probe Method

A. P. Golovach

Brest State Technical University, Brest, Republic of Belarus

The features of a hydrochemical mode of the river Pripyat are caused by the high contents humic substances. The application of a method of fluorescent probes allows to make a conclusion, that on their surface there are two types of the connecting centres determining mechanisms of formation of complexes humic acids with anthropogenous polluting substances.

Higher constants of stability are inherent in complexes, which are formed as the connecting centres A. At increase of molecular weights of fractions humic acids the stability of formed coordination units both such as A, and such as B is lowered. The quantity of the connecting centres such as B in all cases is more than those such as A. Total them grows with increase of molecular weights in a fraction and from fulvic acids to humic acids. It is possible to assume, that interaction humic substances with metals it will be more preferable to occur as the connecting centres A, as stability, having higher constant, and interaction to other substances - on more numerous, but forming less steady complexes, coordination units such as B.