

О.Н. Чайковская  
Л.В. Нечаев

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ  
ПОЧВ И ВОДНЫХ ОСАДКОВ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. И.Я. ПОСТОВСКОГО

**О.Н. Чайковская, Л.В. Нечаев**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ  
ВЕЩЕСТВОМ ПОЧВ  
И ВОДНЫХ ОСАДКОВ**

Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2017

УДК 544.03:574:553.972

ББК 24.5

Ч15

- Чайковская О.Н., Нечаев Л.В.**  
**Ч15** Взаимодействие полициклических ароматических углеводородов с органическим веществом почв и водных осадков. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 120 с.

ISBN 978-5-94621-603-6

В монографии рассматриваются физико-химические свойства различных фракций гумусовых кислот и основные аспекты взаимодействия полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с органическим веществом почв и водных осадков: сорбция ПАУ твёрдыми частицами субстрата, связывание ПАУ коллоидными частицами в водных системах, а также образование комплексов ПАУ с макромолекулами гуминовых веществ. Приведены данные о влиянии облучения на фотохимическую трансформацию комплексов ПАУ – гуминовые кислоты и возможное использование соответствующих методик для ремедиации почв и осадков.

Для широкого круга читателей, занимающихся вопросами экологии, сохранением природных ресурсов и фундаментальными разделами физической химии.

УДК 544.03:574:553.972

ББК 24.5

***Рецензенты:***

*В.Н. Черепанов*, д-р физ.-мат. наук, профессор;

*В.Я. Артюхов*, д-р физ.-мат. наук, профессор

ISBN 978-5-94621-603-6

© Чайковская О.Н., Нечаев Л.В., 2017

© Томский государственный университет, 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Необходимость очистки почвы и природных вод от техногенных загрязнителей была осознана уже в середине прошлого столетия. Вклад гумусовых кислот в общий баланс органических веществ природных вод, почв, морских и речных осадков достигает 85–90%. Составляющие гумусовых кислот, являясь высокомолекулярными соединениями, ведут себя как комплексообразующие сорбенты, способствующие концентрированию микроэлементов в зоне гипергенеза, а также увеличивают миграционную способность как природных, так и техногенных органических соединений, однако реально подвижность веществ в конкретных ландшафтах во многом определяется конкурентным взаимодействием их с гумусовыми кислотами.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических веществ, молекулы которых содержат конденсированные бензольные кольца и известны как опаснейшие токсиканты, обладающие канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами. Вследствие малой растворимости в воде ПАУ накапливаются в почве, донных отложениях, а также в тканях рыб, ведущих придонный образ жизни. Эти особенности, а также их высокая токсичность создают немалые трудности для их естественной биodeградации.

Гуминовые кислоты (ГК) – фракция гумусовых веществ – макромолекулы нерегулярной структуры, которые содержатся в почвах, торфах, каменном угле и природных водах. Взаимодействие ПАУ с гуминовыми кислотами изменяет некоторые свойства этих веществ, такие как токсичность и способность к фото- и биodeградации, существенно влияет на биоаккумуляцию ПАУ водными организмами. Перенос энергии между ароматическими фрагментами гуминовых кислот и связанными с ними молекулами ПАУ способствует их фотохимической конверсии. Таким образом, гуминовые кислоты оказывают детоксицирующее воздействие на полициклические ароматические углеводороды и регулируют содержание этих токсикантов в природных объектах. Изучение про-

цессов взаимодействия гуминовых кислот с ПАУ позволяет предсказать их судьбу в окружающей среде и использовать результаты исследований в создании технологий очистки природных систем от данных загрязнителей. Вопрос о природе взаимодействия ПАУ с отдельными фракциями гуминовых веществ далёк от окончательного решения. Также остается значительный научный и практический интерес к изучению влияния различных типов модификации ГК на степень их взаимодействия с ПАУ.

## СОКРАЩЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

ГФК – гуминовые и фульвокислоты

ПГК – прогуминовые кислоты

ГМК – гиматомелановые кислоты

ФК – фульвокислоты

ГК-ПАУ – комплекс гуминовых кислот с полициклическим ароматическим углеводородом

ПДК – предельно допустимая концентрация

БИ – биолюминесцентный индекс

ГОС – гидрофобные органические соединения

$K_b$  – константа взаимодействия ПАУ с ГК

$K_F$  – константа сорбции

$K_{oc}$  – константа распределения органического соединения

$f_{oc}$  – количество органического углерода

ГНК – 1-гидрокси-2-нафтойная кислота

МА – механоактивация

КПЗ – комплексы с переносом заряда

РОВ – растворённые в воде органические вещества почв и осадков

*Гумусовые кислоты* – класс высокомолекулярных органических азотсодержащих оксикислот с бензоидным ядром, входящих в состав гумуса и образующихся в процессе гумификации. Группы гумусовых кислот: гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты

*Гуминовые кислоты* – группа темноокрашенных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и нерастворимых в кислотах

*Гиматомелановые кислоты* – группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле

*Фульвокислоты* – группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ РОЛЬ В БИОСФЕРЕ

Гуминовые вещества (ГВ) – природные органические образования, широко распространённые в почвах и торфах, углях и сланцах, морских и озёрных отложениях, водах рек и озёр. Эти вещества являются продуктами разложения органических остатков, в основном растительного происхождения. В табл. 1 приведены данные процентного содержания ГВ в различных природных источниках [1]. ГВ являются главным компонентом органического вещества почвы. Они улучшают структуру почвы, регулируют водно-воздушный и тепловой режимы, накапливают необходимые для растений элементы. В целом, можно сказать, что содержание ГВ определяет плодородие почвы и устойчивость почвенных экосистем.

Огромное значение имеет способность ГВ связывать катионы металлов и токсичные органические соединения. В почвах с высоким содержанием ГВ резко повышаются ПДК тяжёлых металлов, снижается неблагоприятное воздействие пестицидов на живые организмы.

Таблица 1  
Содержание ГВ в природных объектах [1]

№	Природный объект	Содержание ГВ от общего количества органического вещества, % масс.
	Минеральные почвы	80–90
2	Сапропели	9–60
3	Торф	до 50
4	Бурый уголь	до 60
5	Каменный уголь	до 100
6	Морская вода	до 20
7	Вода рек и озёр	60–85

Такие почвы могут играть роль геохимического барьера, предупреждающего поступление в грунтовые воды токсичных ве-

ществ. С другой стороны, распределённые в водной фазе ГВ способны связывать гидрофобные органические соединения (ГОС), увеличивая их содержание в воде и осуществляя, таким образом, их транспорт в окружающей природе [2].

## **КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Термин «гуминовые вещества» имеет собирательное значение и применяется для названия сложной смеси высокомолекулярных соединений природного происхождения, имеющих сходные структуры и близкие физико-химические свойства. К ГВ обычно относят гумусовые кислоты, гумин и прогуминовые (иначе меланиновые или парагуминовые) вещества [1].

*Гумусовые кислоты* – это комплекс органических соединений коричневого, бурого или жёлтого цвета, выделяемый из почв, торфов и водных осадков растворами щёлочей. Впервые они были получены из торфа немецким химиком Ф.К. Ахардом в 1786 году. Образующийся при обработке природного объекта экстракт представляет собой темноокрашенную гомогенную систему. Эта система не является истинным раствором. Тем не менее в дальнейшем, обсуждая такие системы, мы будем использовать термины «раствор» и «растворение».

*Гуминовые кислоты* (ГК) – фракция гумусовых кислот, выпадающая в осадок при подкислении (до pH 1–2) их раствора минеральными кислотами. Высушенный осадок ГК имеет почти чёрную окраску. Его можно снова растворить в щёлочи с образованием тёмно-бурого раствора.

*Фульвокислоты* (ФК) – фракция гумусовых кислот, остающаяся в растворе после осаждения ГК. Раствор ФК имеет характерную окраску – от соломенно-жёлтой до тёмно-красной. Для выделения ФК из раствора используют их сорбцию на активированном угле (метод Форсита). При этом получается сложная смесь, содержащая



помимо макромолекул ФК индивидуальные органические соединения.

*Гиматомелановые кислоты* (ГМК) – фракция ГК, впервые выделенная Ф. Гоппе-Зейлером в 1889 году из свежесажённых гуминовых кислот. Для экстракции ГМК используют этиловый спирт. ГМК в спиртовом растворе имеют тёмно-красную окраску.

*Гумин* – негидролизуемый остаток после извлечения гумусовых кислот из образца почвы или торфа.

*Меланиновые (прогуминовые) вещества* – группа высокомолекулярных тёмных (как правило, коричневых, бурых или чёрных) пигментов биогенного происхождения, образующихся при окислительной полимеризации как фенольных, так и азотсодержащих соединений. Это продукты жизнедеятельности бактерий и грибов, а также некоторых животных.

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Основные компоненты гумусовых кислот – углерод, водород и кислород. Эти элементы составляют более 90% массы образцов ГК, ФК и ГМК. Гумусовые кислоты содержат также азот, серу, фосфор, кремний, алюминий, железо, натрий, калий, магний и ряд тяжёлых металлов, обнаруживаемых в следовых количествах. Состав гумусовых кислот изменяется от образца к образцу, что не удивительно, учитывая случайный характер синтеза этих веществ и огромное количество факторов, влияющих на процесс их формирования. Наиболее полная в отечественной литературе сводка данных по составу гумусовых кислот представлена в публикациях Д.С. Орлова [2, 3 и 5]. Автор обработал методами вариационной статистики результаты анализов нескольких сотен образцов ГК, ФК и ГМК. В табл. 2 приведены интервалы, в которых могут изменяться величины *средних значений* элементного состава гумусовых кислот по данным Д.С. Орлова. Состав гумусовых кислот выражается при этом как в массовых, так и в атомных процентах. Следует отметить, что все данные, обработанные Д.С. Орловым,

относятся к гумусовым кислотам почв. Выражение элементного состава в процентах по массе не даёт правильного и полного представления ни о роли отдельных элементов в построении вещества, ни о тех изменениях, которые происходят с гумусовыми веществами при различных химических реакциях. Истинное представление можно получить, используя атомные доли или атомные проценты, которые показывают число атомов данного элемента в процентах к общему числу атомов в составе вещества. Привлечение атомных процентов позволяет перейти к обсуждению возможной структуры гумусовых веществ. Так, основываясь на данных табл. 2, можно сделать вывод о наличии в структуре ГК большого числа двойных связей (вероятно, сопряжённых), предположить наличие ароматических фрагментов.

Т а б л и ц а   2

**Интервалы изменений средних значений элементного состава  
гумусовых кислот**

№	Элемент	ГК		ФК		ГМК	
		% (масс.)	% (ат.)	% (масс.)*	% (ат.)	% (масс.)	% (ат.)
1	С	53–58	37–43	41–49	29–37	58–62	35–40
2	Н	3–6	32–42	3–5	33–42	6–7	45–50
3	О	33–38	17–22	45–52	25–31	29–30	13–14
4	Н	3–5	2–3	2–4	2–3	2–5	1–2

\*Данные из первого издания книги Д.С. Орлова [3].

На это указывает примерное равенство количества атомов углерода и водорода в составе ГК. Анализ атомных процентов элементов, образующих ФК, обращает внимание на возрастание количества кислорода при неизменном содержании водорода и азота, и относительное уменьшение количества углерода. Эти факты наводят на мысль об относительной насыщенности связей, образующих углеродный скелет, и наличии большого числа кислородсодержащих функциональных групп в молекулах ФК. Особое внимание следует уделить ГМК. Большинство авторов на основании данных элементного анализа, выраженных в массовых процентах,

предполагали наличие максимального количества углерода в составе ГМК по сравнению с другими фракциями гумусовых кислот. Однако пересчёт данных элементного анализа в атомные проценты позволяет выявить значительно более скромную роль углерода в составе этих веществ и при этом обнаружить возрастание относительного количества водорода. Отсюда можно сделать вывод о насыщенности связей углеродного скелета ГМК, преобладании алифатических структур над ароматическими. Изложенные выше соображения о структуре ГМК приведены в монографии Д.С. Орлова [2], а также в книге Г.И. Глебовой [4].

Д.С. Орлов ввёл определение степени окисленности гумусовых веществ и связанную с ним формулу расчёта этой величины:

$$\omega = (2Q_O - Q_H)/Q_C,$$

где  $\omega$  – степень окисленности молекулы;  $Q_O$  – число атомов кислорода;  $Q_H$  – число атомов водорода;  $Q_C$  – число атомов углерода.

При расчёте степени окисленности таких веществ, как гумусовые кислоты, вместо числа атомов подставляют в формулу атомные проценты или мольные доли элементов. Степень окисленности позволяет определить число атомов углерода, которые приходится на один избыточный атом водорода или кислорода (т.е. на не связанные друг с другом атомы водорода и кислорода).

Очень важным для определения структурных особенностей гумусовых кислот на основании данных их элементного состава представляется метод графико-статистического анализа Д. Ван-Кревелена [2]. Построение графиков зависимости атомного отношения Н/С от  $1/n$ , где  $n$  – число атомов в молекуле, позволяет делать выводы о преобладании тех или иных фрагментов, типов углеродного скелета в конкретном образце гумусовых кислот. Построенный график сравнивают с аналогичными графиками различных классов органических соединений. Для ГК величина  $1/n$  принимается меньше, чем 0,001, а для ФК –  $< 0,01$ . Не менее полезны диаграммы Н/С – О/С, выражающие характер трансформации гумусовых кислот при переходе от растительных остатков к ГК, а также позволяющие сравнивать гумусовые кислоты различных типов почв и природных зон.

Азот и серу гумусовых кислот, вне всякого сомнения, можно считать конституционными элементами – они входят в состав аминокислот, обнаруживаемых при гидролизе ГК и ФК. Эти два элемента присутствуют и в минеральной компоненте, связанной с гумусовыми веществами, – в виде ионов аммония и сульфат-ионов. Положение фосфора менее определённо. Можно предположить, что он входит в состав фосфо- и нуклеопротеидов, остатки которых являются компонентами гумусовых веществ. Придерживаясь другой точки зрения, можно считать фосфор минеральной примесью ГК и ФК – в виде фосфат-ионов. Не исключено, что справедливы оба предположения и фосфор входит в состав гумусовых веществ в органической и минеральной формах. Содержание серы в составе ГК колеблется от 0,18 до 0,44% масс., содержание фосфора находится в пределах от 0,33 до 0,66% масс. [3].

В препаратах ГК было доказано присутствие глинистых минералов и кварца [3]. Это объясняет содержание кремния и алюминия в составе ГК. Металлы могут быть представлены в форме гуматов, а также координационных соединений, в которых играют роль центрального атома. По отношению к ФК кремний и металлы, скорее всего, являются примесями; об этом говорит сравнительная простота очистки ФК с помощью катионитов.

Таким образом, гумусовые кислоты можно рассматривать как сложную смесь органо-минеральных соединений переменного состава. В пределах типа (группы или фракции) гумусовые кислоты сохраняют общий принцип строения, а их высокомолекулярный характер обуславливает практическую независимость важнейших физических и химических свойств от относительно небольших изменений состава.

## СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Информацию о структуре гумусовых кислот и содержащихся в их составе функциональных группах можно получить с помощью трёх основных экспериментальных методов. Первый метод – традиционный химический анализ продуктов гидролиза и окисления гумусовых кислот. Этот метод может быть назван классическим, так как им пользовались для исследования гумусовых кислот ещё химики XIX века. Анализ продуктов гидролиза и окисления гумусовых кислот позволяет идентифицировать основные структурные фрагменты, слагающие молекулы этих веществ, определить возможные типы углеродного скелета, характерные для гумусовых кислот, наметить пути создания структурных формул и обобщённых молекулярных моделей. Недостатком метода является возможное химическое изменение функциональных групп в процессе гидролиза и окисления [2–6]. В некоторых случаях может измениться даже тип углеродного скелета молекулы (циклизация алифатических цепей при окислении).

Второй метод структурных исследований – ИК-спектроскопия. Огромными преимуществами метода являются целостность препарата гумусовых кислот в процессе изучения, отсутствие изменений, обусловленных физическими или химическими факторами [2]. ИК-спектроскопия позволяет получить содержательную информацию о функциональных группах в составе гумусовых кислот и типах связи, характерных для их молекул.

Преимущества ИК-спектроскопии разделяет третий метод исследования строения гумусовых кислот – ЯМР-спектроскопия. Этот метод даёт возможность не только получить информацию о функциональных группах гумусовых кислот, но также оценить преобладающий тип углеродного скелета, вклад алифатических, циклических и ароматических структур в построение молекул гумусовых кислот. В гумусовых кислотах можно выделить две части, существенно отличающиеся друг от друга по типам углеродного скелета, функциональным группам и структурным фрагмен-

там. Эти части различают по их отношению к кислотному гидролизу. Легкогидролизуемая часть гумусовых кислот обычно называется «периферической», в отличие от так называемого «ядра», которое не поддаётся гидролизу. Эти названия условны [2], они не должны восприниматься буквально и служить основой для построения структурных моделей молекул.

Среди продуктов кислотного гидролиза преобладают аминокислоты и углеводы. Конституционная роль этих соединений в формировании гумусовых кислот не может считаться окончательно выясненной. Несомненно, что даже если соответствующие структурные фрагменты действительно слагают периферическую часть гумусовых кислот, они представляют собой наиболее динамичную, находящуюся в состоянии постоянного обмена с живыми организмами компоненту [2].

Для исследования «ядра» гумусовых кислот его разрушают окислением, обычно используя щелочной раствор перманганата калия. Окисление приводит к образованию ароматических соединений – в основном замещённых бензола. Среди продуктов окисления можно обнаружить фенолы, альдегиды, бензолполикарбоновые кислоты, хиноны, а также ПАУ и азотсодержащие гетероциклы [3].

Количественные данные о содержании структурных фрагментов ГК и ФК приведены в книге Д.С. Орлова [2]. Примерно 1/3 массы ГК составляют углеводы (27–29%), чуть менее половины приходится на ароматические продукты окисления (42% от массы ГК чернозёма), вклад аминокислот составляет 6–8%, остаток представлен негидролизуемыми соединениями, вероятнее всего, аминсахарами, углеводородами и жирными кислотами, связанными с минеральными компонентами ГК. В случае ФК баланс структурных фрагментов несколько иной. Почти половину массы ФК составляют углеводы (44%), примерно 6% приходится на долю аминокислот, 11% – на долю ароматических соединений, наконец, оставшиеся почти 40% массы образуют индивидуальные органические соединения различных классов.

ИК-спектроскопия, помимо основного преимущества, отмеченного выше, позволяет сравнивать спектры гумусовых кислот со

спектрами исходных образцов почвы (торфа или водного осадка). ИК-спектроскопия снабжает исследователей богатой информацией о качественном и количественном составе функциональных групп, характере связей и относительном их расположении. Отметим основные особенности ИК-спектров гумусовых кислот. Очень широкая и интенсивная полоса в области  $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп. Смещение этой полосы с одновременным уменьшением интенсивности в метилированных образцах гумусовых кислот свидетельствует о наличии межмолекулярных водородных связей. Любопытной особенностью гумусовых кислот является отсутствие резкой полосы с максимумом при  $3030\text{ см}^{-1}$ , характерной для соединений, содержащих ароматические  $=\text{C-H}$  группы. Это дало повод некоторым исследователям даже сомневаться в ароматической природе гумусовых кислот. Однако такая точка зрения вряд ли оправдана, так как данная полоса не появляется в молекулах, число заместителей бензольного кольца которых велико – случай, характерный для гумусовых кислот. Полосы в области  $2960\text{--}2840\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в составе гумусовых кислот метиленовых групп. В то же время отсутствие сильной полосы поглощения при  $720\text{ см}^{-1}$  указывает на малую длину углеводородных цепей – не более четырёх атомов углерода. Эти факты приводят к выводу о незначительной роли алканов в построении гумусовых кислот – алифатическая (гидролизуемая) часть ГК и ФК составлена в основном углеводами и аминокислотами. ИК-спектры ГК имеют максимум поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  – эта полоса характерна для карбонильной группы. Препараты гумусовых кислот, богатые азотом, имеют отдельные полосы при  $1650\text{--}1640$  и  $1550\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ , характерные для амидной группы. ФК заметно отличаются от ГК интенсивными полосами, свойственными полисахаридам. В целом же, ИК-спектры наглядно демонстрируют общность строения гумусовых кислот почв, торфов и водных осадков [2].

Данные ЯМР-спектроскопии о содержании функциональных групп в составе гумусовых кислот хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. ЯМР-спектроскопия позволяет выявить в со-

ставе ГВ гидроксильные, карбоксильные, метоксильные группы, метиленовые цепочки и ароматические фрагменты. Анализ структурных фрагментов ГК и ФК с помощью ЯМР обнаруживает повышенное содержание в составе ГК алифатических и ароматических фрагментов, а в составе ФК – углеводных фрагментов и карбонильных групп [2].

Дополнительную информацию о структурно-групповом составе гумусовых кислот можно получить, используя методы ЭПР и потенциометрического титрования. Метод ЭПР привёл к открытию в гумусовых кислотах свободных радикалов. Концентрация этих частиц в ГК и ФК может составлять от  $1,4 \cdot 10^{17}$  до  $37,4 \cdot 10^{17}$  спин/г вещества [1]. В растворах гумусовых кислот присутствуют свободные радикалы двух типов: стабильные и нестабильные. Стабильные радикалы существуют длительное время даже в твёрдых ГВ, тогда как нестабильные образуются при повышении pH, облучении или восстановлении. Свободные радикалы играют важную роль в реакциях полимеризации и обуславливают физиологическую активность гумусовых кислот.

Потенциометрическое титрование позволяет получить количественные данные о содержании отдельных функциональных групп в составе гумусовых кислот. Этот метод даёт наиболее полные сведения о количестве карбоксильных и гидроксильных групп [2].

## **МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ**

Особенностью гумусовых кислот является случайный характер образования их молекул из продуктов разложения растительных остатков. Образующиеся молекулы индивидуальны по своей природе, они имеют разный размер и молекулярную массу. Принципиально невозможно выделить фракцию гумусовых веществ, молекулы которой были бы относительно однородны по качественному и количественному составу и имели бы молекулярные массы, заданные в сравнительно узком интервале значений. Положение



осложняется образованием мицеллоподобных структур в растворах ГВ за счёт межмолекулярных взаимодействий. Эти агрегаты, составленные из разнородных молекул, вносят свой вклад в итоговое значение средней молекулярной массы. Поэтому, независимо от метода исследования и способа усреднения результатов, следует помнить об условности самого термина *молекулярная масса* для ГК и ФК.

В зависимости от метода исследования и способа усреднения результатов различают среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ), средневесовую молекулярную массу ( $M_w$ ), среднюю молекулярную массу ( $M_z$ ) и средневязкостную молекулярную массу ( $M_b$ ). Среднечисловая молекулярная масса равна отношению суммарной массы всех молекул к их общему числу. Эту величину находят с помощью методов, позволяющих определить общее число частиц в растворе. К таким методам относятся криоскопия, эбулиоскопия, осмометрия, а также метод определения концевых групп. Величина средневесовой молекулярной массы по смыслу аналогична средневзвешенному значению и может быть найдена методами светорассеивания, диффузии и гель-фильтрации. С помощью метода седиментационного равновесия определяют среднюю молекулярную массу, а с помощью вискозиметрических измерений – средневязкостную молекулярную массу. Так как свойства ГК обусловлены преобладающей по массе фракцией, наиболее пригодны для оценки свойств конкретных образцов средневесовые молекулярные массы [2].

Результаты измерений молекулярно-массового распределения гумусовых кислот различными методами имеют противоречивый характер. Приводимые разными авторами значения молекулярных масс можно разделить на две группы: первая – от нескольких сотен до 10 000–20 000 а.е.м. и вторая – от 20 000–30 000 до 100 000–200 000 а.е.м. [2]. Такой разброс значений молекулярной массы гумусовых кислот может быть обусловлен двумя типами полидисперсности этих веществ. Эту концепцию впервые выдвинула Л.Н. Александрова. Согласно её представлениям, истинная полидисперсность обусловлена присутствием в растворе молекул

различного размера, вторичная же полидисперсность является следствием образования мицеллярных структур, образованных отдельными молекулами гумусовых кислот. Высокие значения молекулярной массы (порядка 100 000 и выше) должны быть приписаны не молекулам, но мицеллоподобным частицам гумусовых кислот. Следует отметить, что низкие значения молекулярных масс характерны для методов, основанных на учёте общего числа частиц в растворе, тогда как высокие значения получаются при использовании методов, в которых измеряется функция от размера (объёма) частиц [2, 4].

## КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Как уже было отмечено выше, следует помнить об условности терминов «раствор» и «растворение» применительно к гумусовым кислотам. Гомогенные системы, которые обычно называют «растворами гумусовых кислот», проявляют свойства типичных коллоидных систем. В них отчётливо выражен конус Тиндаля, добавление электролитов к таким системам приводит к коагуляции гумусовых кислот с последующим осаждением ГК, «растворённые» гумусовые кислоты не диффундируют через полупроницаемые мембраны [3]. Эти факты свидетельствуют о том, что гумусовые кислоты не образуют истинных растворов.

Степень коагуляции и седиментации гумусовых кислот зависит от концентрации электролита и природы катиона. Осаждению гумусовых кислот в наибольшей мере способствуют ионы водорода и щёлочноземельных металлов. Добавление солей щёлочноземельных металлов максимально повышает вязкость растворов гумусовых кислот [3].

Поверхностное натяжение растворов гумусовых кислот немного меньше поверхностного натяжения воды. Для растворов одинаковой массовой концентрации гумусовые кислоты выстраиваются в следующий ряд по величине поверхностной активности:  $ГК < ГМК < ФК$ . Учитывая молекулярно-массовое распределение

ГК, ФК и ГМК, можно объяснить этот ряд возрастанием молярной концентрации гумусовых кислот. Поверхностное натяжение растворов ГК практически не зависит от рН. Однако минимальная вязкость растворов ГК наблюдается в диапазоне рН 4–6. В растворах ФК поверхностное натяжение увеличивается скачкообразно при изменении рН от 4,5 до 6. В этом же интервале рН резко изменяется оптическая плотность ФК [3]. Таким образом, в кислой среде наиболее устойчивыми формами существования гумусовых кислот являются мицеллы и коллоидные частицы.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Спектры поглощения гумусовых кислот представляют собой плавные кривые, монотонно убывающие по мере увеличения длины волны. Зависимость между оптической плотностью и длиной волны можно приближённо выразить с помощью экспоненциальной функции. Растворы гумусовых кислот подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бэра. Отклонения от этого закона вследствие рассеяния света наблюдаются при высоких концентрациях [3].

Оптическая плотность ФК возрастает с увеличением рН раствора. Для ГК подобный эффект не наблюдается. Изменения окраски растворов ФК полностью обратимы, что свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух форм ФК, находящихся в состоянии равновесия в диапазоне рН 4–8. Углубление окраски ФК может быть следствием кето-енольной таутомерии хиноидных структур. Цвет гумусовых кислот обусловлен системой сопряжённых двойных связей, также на него оказывают влияние функциональные группы, замещающие водород в ароматических и алифатических фрагментах [3]. Нагревание способствует снижению оптической плотности гумусовых кислот, общий вид спектра при этом не меняется. Причиной изменения окраски может быть окисление препаратов или их гидролиз. Рассеяние света также искажает результаты измерения оптических плотностей, в некоторых случаях может изменять форму спектрофотометрической кривой. Для получения правильных значений величины оп-

тической плотности вводят поправки в соответствующие формулы либо экстраполируют отношения оптических плотностей к длине кюветы [5].

## СТРОЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Статистический характер процесса гумификации приводит к образованию молекул, индивидуальных по своей природе. Однако различия между ними невелики, так как вещества, служащие исходным материалом для гумусовых кислот, характеризуются близостью строения и физико-химических свойств. Таким образом, гумусовые кислоты состоят из молекул, лишь незначительно отличающихся друг от друга. Поэтому образцы гумусовых кислот представляют собой гомогенные вещества, а их физические и химические свойства не зависят от частичных изменений элементного и структурно-группового состава.

Существуют два способа изображения строения молекул гумусовых кислот. Первый способ – блок-схемы, на которых представлены отдельные фрагменты гумусовых кислот и функциональные группы, связанные с алифатическими и ароматическими компонентами. Такие схемы предлагали в разное время *Thiele* и *Kettner*, В. Мистерски и В. Логинов, *Cheshire et al.* [2–6]. Для примера на рис. 1 приведена блок-схема ГК В. Мистерски и В. Логинова. Согласно этой схеме, ГК содержат ядро, представленное ароматическими и гетероциклическими структурами, замещёнными гидроксильными, карбонильными и карбоксильными группами. Периферическая часть ГК образована полипептидными и углеводными цепями с метоксильными группами в качестве заместителей. Блок-схема учитывает наличие комплексов, содержащих фосфор, кальций, алюминий, кремний и железо, а также процессы сорбции минеральных веществ ГК.

Другой способ изображения молекул гумусовых кислот – построение гипотетических структурных формул. В отличие от блок-схем, структурные формулы содержат подробную информацию о

связях, объединяющих различные фрагменты молекулы. Структурная формула представляет собой модель среднестатистической молекулы гумусовой кислоты, максимально полно отражающей совокупность экспериментальных данных о свойствах образца. Пример структурной формулы приведён на рис. 2.

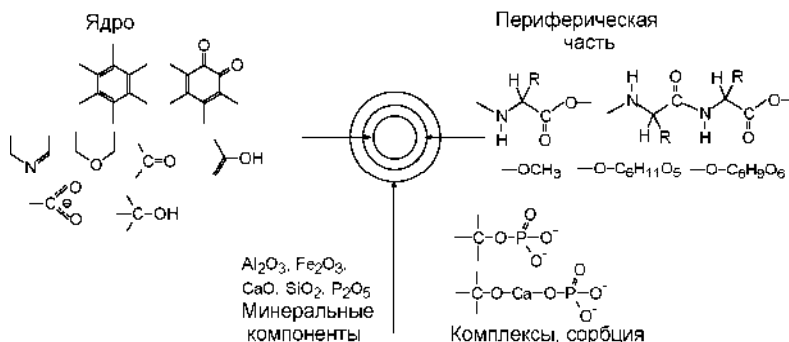


Рис. 1. Блок-схема структуры гуминовых кислот согласно [2]

Несомненное достоинство структурных формул – их наглядность. Однако такие формулы, как правило, являются весьма громоздкими и не позволяют быстро проанализировать особенности структурно-группового состава образца, строение молекул которого они описывают.

## ОБЛУЧЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Фотодеструкция гумусовых кислот стала предметом научного исследования ещё в начале XX в. Одним из первых на выцветание растворов ГВ обратил внимание профессор Московского университета И.П. Жолчинский [2]. Влияние УФ-облучения на окраску водного гумуса изучали Gjessing и Gjerdahl [7]. Они предположили, что изменение цвета поверхности озёр может быть обусловлено фотодеградацией ГВ. Ряд авторов отметили снижение молеку-

лярной массы гумусовых кислот в процессе облучения [8]. Однако долгое время исследователи ограничивались эмпирическим описанием изменений оптической плотности растворов гумусовых кислот в зависимости от времени облучения. Возможные механизмы происходящих процессов учёные предложили только во второй половине 1970-х годов.

Некоторые авторы выдвинули гипотезу о том, что облучение органических веществ, содержащихся в природных водах, приводит к появлению свободных радикалов  $\text{RO}_2$ ,  $\text{HO}$ , а также синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ . Эта гипотеза объясняла окисление некоторых синтетических органических соединений в природных водах после облучения, отмеченное рядом исследователей. Экспериментальную проверку гипотезы о появлении свободных радикалов в облученных природных водах осуществили *Cooper* и *Zika* [9]. Они обнаружили увеличение концентрации пероксида водорода в природных и подземных водах различного происхождения после облучения солнечным светом. Специальные опыты, проведённые исследователями, позволили им сделать вывод о том, что основным прекурсором пероксида водорода в фотохимических процессах является супероксид-анион  $\text{O}_2^-$ .

Фотохимическое образование супероксид-аниона в пресных водах подтвердили *Baxter* и *Carey* [10], а в прибрежных морских водах – *Petasne* и *Zika* [11]. *Kieber et al.* [12] сообщили о фотохимической трансформации органических веществ морской воды в пируват. *De Haan* и *de Boer* [13] предположили, что кумулятивное снижение интенсивности УФ-поглощения водного гумуса обусловлено его деградацией под воздействием солнечного излучения. *Allard et al.* [14] изучили влияние УФ-облучения на содержание углерода, спектры поглощения и молекулярно-массовое распределение ГК и ФК. После 30 часов облучения на длине волны 254 нм количество углерода ФК снизилось до 95% от исходной величины, а интенсивность спектров поглощения составила 50% первоначального значения. Средняя молекулярная масса уменьшилась от 1800 до 300 Да. *Allard et al.* [14] изучили влияние УФ-облучения на содержание углерода, спектры поглощения и моле-

кулярно-массовое распределение ГК и ФК. После 30 часов облучения на длине волны 254 нм количество углерода ФК снизилось до 95% от исходной величины, а интенсивность спектров поглощения составила 50% от первоначального значения.

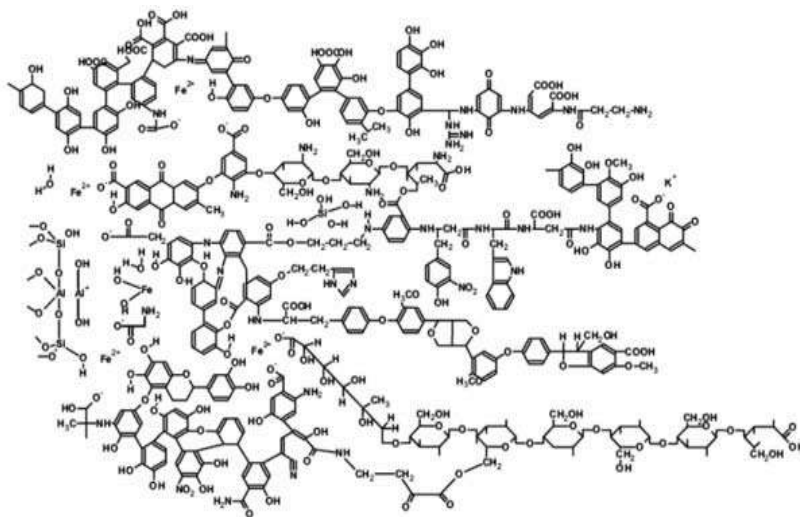


Рис. 2. Гипотетическая структура молекулы ГК по *Kleinhempel* [6]

Средняя молекулярная масса уменьшилась от 1800 до 300 Да. Методом капиллярного электрофореза исследователи идентифицировали в составе низкомолекулярной фракции после облучения муравьиную, уксусную, янтарную и щавелевую кислоты. Они установили, что потеря углерода в составе ГК и ФК после облучения обусловлена деградацией органических веществ до углекислого газа и воды.

*Polewski et al.* [15] изучили методом ЭПР образование свободных радикалов в образце ГК при облучении видимым и УФ-светом. Они выяснили, что ЭПР-сигнал имеет наибольшую интенсивность при облучении ГК светом в интервале 280–340 нм, что соответствует поглощению хинонов и нафтохинонов. Авторы

пришли к выводу, что в процессе образования свободных радикалов значительную роль играют реактивные кислородные частицы и возбужденные молекулы в триплетном состоянии. После прекращения облучения концентрация свободных радикалов уменьшается в соответствии с экспоненциальным законом, указывая на стабилизацию этих частиц внутри молекул ГК.

Облучение токсичных органических веществ, таких как ПАУ или пестициды, в присутствии гумусовых кислот способствует фотохимической конверсии этих соединений. В таких процессах гумусовые кислоты выступают в качестве фотосенсибилизаторов. *Aguer et al.* [16] исследовали фотохимическую трансформацию фенолона при облучении на длине волны 365 нм в присутствии ГК различного происхождения, а также отдельных их фракций. Они установили, что наиболее эффективно фотопревращению фенолона способствует низкомолекулярная фракция чернозёма и дерново-карбонатных почв. Продолжая свои исследования, *Aguer et al.* [17] установили, что активность ФК в процессе фотохимической трансформации фенолона выше, чем активность ГК.

*Lou и Xie* [18] исследовали влияние модельного солнечного излучения на изменение средних молекулярных масс растворённых в природных водах органических веществ (РОВ). Они варьировали время облучения, длину волны, а также содержание кислорода в растворе. Авторы выяснили, что облучение разрушает высокомолекулярную фракцию РОВ, понижая среднее значение молекулярной массы. Это понижение тем значительнее, чем больше время облучения, однако полное разложение РОВ с высвобождением минеральных веществ не происходит даже при длительном облучении. *Lou и Xie* установили, что снижение концентрации кислорода затрудняет фотохимическое разложение РОВ, в то время как насыщенный кислородом раствор РОВ легко подвергается фототрансформации. В другом исследовании *Lou et al.* [19] выяснили, что облучение модельным солнечным светом ослабляет степень связывания РОВ с бенз(а)пиреном. Степень ароматичности РОВ при этом также снижается. Авторы подчеркнули, что ослабление связывания РОВ с бенз(а)пиреном обусловлено именно снижением



степени ароматичности, а не общим уменьшением концентрации органического углерода в растворе вследствие минерализации, как в случае УФ-облучения.

*Kepeczyński et al.* [20] выполнили эксперименты по фотоокислению фенола в водной нанодисперсии коммерческого препарата ГК *Aldrich*. Они обнаружили, что фотодеградация фенола в присутствии ГК менее эффективна, чем в обычном водном растворе. Также они заметили, что степень фотоокисления сильно зависит от pH раствора, в то время как концентрация ГК не оказывает на неё значительного влияния.

Учитывая невероятно сложное строение макромолекул ГК, разнообразие входящих в их состав молекулярных фрагментов и функциональных групп, можно представить, какое множество фотохимических реакций происходит в системе, содержащей ГК, в процессе облучения. Однако экспериментальные данные, полученные исследователями, позволяют утверждать, что в такой системе образуются достаточно устойчивые свободные радикалы, способные инициировать вторичные реакции с органическими молекулами, связанными с ГК. В этом случае ГК выступают в роли фотосенсибилизаторов, облегчающих фотохимическую трансформацию соответствующих веществ.

## **ПАУ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ**

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических соединений, для которых характерно наличие в структуре молекулы двух или более конденсированных бензольных колец. Типичным представителем ПАУ является нафталин. Многие вещества класса ПАУ относятся к опаснейшим загрязнителям окружающей среды. Наиболее известны из них нафталин, фенантрен, антрацен, пирен и бенз(а)пирен.

Источники загрязнения окружающей среды можно разделить на две группы: естественные и антропогенные. Естественные ис-

точники немногочисленны и не оказывают существенного влияния на природу. Так, небольшие количества ПАУ содержатся в нефти, каменном угле, битумных озёрах, вулканическом пепле, ряд ПАУ высвобождается в атмосферу во время лесных пожаров [21]. Основной вклад в загрязнение окружающей среды ПАУ вносят антропогенные источники. ПАУ образуются при неполном сгорании (в условиях недостатка кислорода) каменного угля, бензина, мазута [22]. Они являются отходами нефтехимического и коксохимического производства. ПАУ загрязняют поверхность океанов и прибрежную полосу при разливах нефти в процессе её транспортировки. ПАУ содержатся в табачном дыме (бенз(а)пирен) и могут образоваться в процессе приготовления пищи (особенно при копчении). Также ПАУ загрязняют воздух населённых пунктов при сжигании бытового мусора и опавшей листвы.

Образующиеся в процессе пиролиза углеродсодержащих материалов ПАУ первоначально находятся в газообразном состоянии. Однако при понижении температуры они конденсируются или сорбируются на поверхности частиц золы [22]. Медленное осаждение таких частиц загрязняет почву и водоёмы на значительном расстоянии от источника ПАУ. В почвах и водоёмах часть ПАУ высвобождается в водную фазу. Малая растворимость ПАУ не способствует этому процессу, однако органические вещества, растворённые в воде, связывают молекулы ПАУ, повышая их концентрацию в растворе. Таким образом, ПАУ становятся доступными для поглощения микроорганизмами, растениями и животными.

Молекулы ПАУ обладают способностью накапливаться в тканях живых организмов. Они обладают канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, вызывают тяжёлые заболевания и нарушения в развитии. Вред, оказываемый ПАУ организму человека, может проявляться не только в жизни конкретного индивидуума, но и на протяжении нескольких последующих поколений.

## ТЕОРИИ СОРБЦИИ ГОС ПОЧВАМИ И ВОДНЫМИ ОСАДКАМИ

Интерес к изучению взаимодействия ГОС с почвами и водными осадками появился в середине прошлого века. Этот интерес был обусловлен практической важностью подобных исследований: пестициды, используемые в сельском хозяйстве, стали оказывать неблагоприятное воздействие на состояние почвы и природных вод. Исследователи тех лет пришли к выводу, что главную роль в процессе сорбции ГОС играет органическое вещество почв и осадков [23,24]. Взаимодействие ГОС с почвами и осадками они интерпретировали как адсорбцию ГОС на поверхности соответствующих частиц, обращая внимание на большую площадь поверхности органического вещества почвы [25].

Альтернативная точка зрения была сформулирована *Chiou et al.* [26 и 27]. Согласно предположению этих авторов, поглощение ГОС органическими веществами почв и осадков напоминает процесс абсорбции или распределения (*partitioning*). Аналогичное явление происходит, например, при переходе ГОС из водного раствора в октанол. В последнем случае для огромного числа ГОС определены и табулированы коэффициенты распределения, обозначаемые  $K_{ow}$ . Теория распределения основана на предположении, что органическое вещество почвы является фазой, т.е. оно гомогенно по своим физическим и химическим свойствам. Процесс распределения является обратимым. Коэффициент распределения  $K_p$  равен отношению концентрации ГОС в фазе органического вещества почвы к его концентрации в водной фазе. Таким образом, концентрация ГОС в фазе органического вещества почвы линейно зависит от его концентрации в воде. Свои идеи *Chiou et al.* обосновали линейным характером изотерм сорбции, а также термодинамическими соображениями. Они обнаружили отрицательную корреляцию коэффициента распределения  $K_p$  соединения и его растворимости в воде  $S_w$ . Авторы предложили формулу расчёта  $K_p$  на основании данных водной растворимости соединения.

Подобные корреляции обнаружили *Karickhoff et al.* [28], изучая поглощение ряда гидрофобных соединений, в том числе некоторых ПАУ, водными осадками. Они получили линейные изотермы сорбции, нашли коэффициенты распределения и выдвинули предположение о том, что сорбция ГОС зависит от содержания органического углерода субстрата. Авторы ввели константу  $K_{oc}$ , определяемую через отношение коэффициента распределения  $K_p$  к количеству органического углерода субстрата, и нашли её корреляции с коэффициентом октанол-водного распределения соединения  $K_{ow}$  и величиной растворимости  $S_w$  соединения в воде. Таким образом, *Karickhoff et al.* навели исследователей на мысль о том, что для эффективного поглощения ГОС водный осадок должен содержать максимально возможное количество органического углерода, а само соединение – возможно меньше растворяться в воде.

Результаты *Karickhoff et al.* подтвердили *Means et al.* в исследовании взаимодействия двух ПАУ с почвами и осадками различного геологического происхождения. Они пришли к выводу, что сорбция ряда гетероциклических соединений, имеющих ароматическую природу, полностью определяется содержанием органического углерода почвы (осадка) и не зависит от pH, способности субстрата к катионному обмену, текстуры и содержания минеральных компонентов. В работе [29] *Means et al.* исследовали сорбцию четырёх ПАУ 14 образцами почв и осадков. Они получили линейные изотермы сорбции, обнаружили корреляцию коэффициента распределения  $K_p$  с количеством органического углерода субстрата, а также корреляции величины  $K_{oc}$  с коэффициентом октанол-водного распределения  $K_{ow}$  и величиной водной растворимости  $S_w$  соединения. В этой же статье *Means et al.* привели любопытные данные, свидетельствующие о том, что степень сорбции органического соединения почвой или осадком зависит в большей степени от линейной длины молекулы, чем от её молекулярной массы. Аналогичные результаты *Means et al.* получили при исследовании сорбции трёх замещённых ПАУ, содержащих карбоксильные и аминокгруппы, на 14 образцах почв и осадков [30].

В статье [31] *Chiou* с соавторами предложили подробную модель распределения ГОС в среде органического вещества почв и осадков. Почвенный гумус в этом исследовании представлен как аморфная смесь высокомолекулярных веществ (полимеров), и для расчёта активности ГОС привлечена теория Флори–Хаггинса. В этой же работе авторы привели ещё одно экспериментальное доказательство теории распределения. Они построили изотермы сорбции двух индивидуальных ароматических соединений, а затем сравнили их с изотермами сорбции тех же соединений в составе бинарной смеси. Исследователи не обнаружили заметных отличий, что подтвердило их предположение об отсутствии эффекта конкуренции, обязательного для типичного процесса адсорбции. В своей работе [31] *Chiou* с соавторами пренебрегали влиянием на водную растворимость ГОС фракции органического вещества почвы в водной фазе, считая количество этой фракции незначительным. Они нашли корреляцию коэффициентов распределения с коэффициентами октанол-водного распределения  $K_{ow}$  ГОС и с величинами их водной растворимости.

Практически одновременно с разработкой теории распределения появились данные, которые было трудно интерпретировать в рамках этой концепции. На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований *O'Connor* и *Connolly* [32] сообщили о зависимости коэффициента распределения от концентрации твёрдого сорбента (почвы или осадка) в водной фазе. Авторы пришли к парадоксальному выводу: при повышении концентрации сорбента коэффициент распределения уменьшается. Сам факт зависимости коэффициента распределения от концентрации сорбента, так называемый *solids effect*, помимо трудностей интерпретации с позиций теории распределения, ставил под сомнение возможность описания подобных систем методами химической термодинамики. Выход из создавшегося положения нашли *Voice et al.* В статье [33] эти авторы предположили, что для исчерпывающей характеристики сорбции ГОС почвами и осадками необходимо учитывать микрочастицы органического вещества, присутствующие в водном растворе. Эти частицы имеют коллоид-

ную природу и не осаждаются из раствора при центрифугировании. Удалить из раствора эти частицы путём фильтрования также чрезвычайно трудно. В то же время микрочастицы органического вещества связывают молекулы ГОС, тем самым искажая результаты экспериментов по определению их концентрации. В статье [34] *Voice et al.* предложили теоретическую модель, учитывающую связывание ГОС микрочастицами органического вещества в растворе и дальнейшую сорбцию подобных агрегатов почвами и осадками. Авторы показали, что изотермы сорбции ГОС в этих условиях могут иметь нелинейный характер. В своих работах [33, 34] *Voice et al.* использовали в качестве ГОС в числе прочих веществ важнейший ПАУ – нафталин. Альтернативный теоретический подход, основанный на предположении существования микрочастиц органического вещества в водной фазе, предложили *Gschwend* и *Wu* [35]. Этим авторам удалось показать, что количественный учёт связывания ГОС подобными частицами позволяет вновь ввести константы равновесия, независимые от концентрации твёрдой фазы почвы или осадка.

Ещё большие затруднения у сторонников теории распределения вызвали попытки интерпретировать нелинейные изотермы сорбции и эффект гистерезиса. Нелинейные изотермы сорбции нитробензола и линдана наблюдали *Miller* и *Weber* [36]. Авторы [37] отметили повышенные значения констант сорбции ряда неполярных органических соединений водными осадками по сравнению со значениями, рассчитанными с помощью теории распределения. Они получили линейные изотермы сорбции только в определённом интервале концентраций ГОС. Увеличение концентрации сопровождалось изгибом изотермы. Нелинейные изотермы сорбции ГОС водными осадками и повышенные значения соответствующих констант обнаружили также *Ball* и *Roberts* [38]. Эффект гистерезиса наблюдали многие исследователи, изучавшие сорбцию ГОС почвами и осадками. Типичный эксперимент, демонстрирующий это явление, может быть описан следующим образом. Растворённое в воде гидрофобное органическое соединение сорбируется суспензией почвы или осадка до установления равнове-

сия в системе. Раствор центрифугируют и отделяют осадок от водной фазы. Затем к осадку добавляют чистую воду, перемешивают и вновь ожидают установления равновесия. Далее отделяют водную фазу от осадка и определяют концентрацию ГОС. Исследователи предполагали, что отношение концентрации ГОС в осадке к концентрации ГОС в водной фазе (т.е. коэффициент распределения) будет одинаковым для первого и второго раствора. Однако эта величина для второго раствора оказалась намного больше, чем для первого. Изотермы сорбции этих растворов не соответствовали друг другу, хотя все компоненты обеих систем (осадок, вода, ГОС) были тождественными. Таким образом, добавление чистой воды не приводит к десорбции из почвы или осадка того количества ГОС, которое предписывает теория распределения. Некоторая часть ГОС оказывается прочно связанной с сорбентом, что противоречит представлению о почве (осадке) как о фазе, растворяющей ГОС. Интерпретация явления гистерезиса с позиций теории распределения потребовала привлечения идеи о взаимодействии частиц осадка и его влияния на сорбцию ГОС [39], а также концепции «скрытого сорбата» [40]. Однако эти интерпретации были искусственными, вторая к тому же вводила в теорию распределения чуждые ей специфические взаимодействия ГОС с определёнными участками сорбента.

Замечательное обобщение теории распределения предложили *Spurlock* и *Biggar* [41]. Авторы поставили перед собой задачу количественного описания как линейных, так и нелинейных изотерм сорбции ГОС почвами и осадками на основании уравнений химической термодинамики. Они нашли соотношение, связывающее константу сорбции с коэффициентом активности ГОС и величиной его водной растворимости. Для проверки теории *Spurlock* и *Biggar* исследовали сорбцию ряда производных карбамида и сопоставили полученные результаты с расчётными данными. Они работали не только с водными растворами, но также со смесями воды и метанола, воды и ДМСО. Экспериментальные результаты оказались в хорошем согласии с теоретическими расчётами. Однако существенными недостатками термодинамического обобщения теории

распределения являются отсутствие конкретных механизмов сорбции и пренебрежение кинетикой процесса, необходимой, в частности, для интерпретации явления гистерезиса.

Недостатки теории распределения вызвали к жизни новые концепции и теоретические модели, способные более точно объяснять сложные процессы взаимодействия ГОС с природными сорбентами. Одной из таких моделей является теория распределительной реактивности профессора Вебера. Она изложена в обстоятельном цикле статей Вебера, опубликованных в течение 10 лет и содержащих многочисленные теоретические и экспериментальные результаты. Основой концепции Вебера является количественное описание сложной гетерогенной структуры почвы, множественности процессов взаимодействия ГОС с отдельными фракциями почвы. Сорбция ГОС такой системой не может быть описана простым линейным соотношением теории распределения. Поэтому Вебер с соавторами вводят уравнение Фрейндлиха, более точно моделирующее процессы сорбции на неоднородных поверхностях, обладающих неодинаковым сорбционным потенциалом [42]. Количество сорбированного вещества в этом уравнении связано с его концентрацией в растворе нелинейной зависимостью, позволяющей интерпретировать нелинейные изотермы сорбции. Степень нелинейности определяется показателем Фрейндлиха: чем меньше его значение, тем больше отклонение изотермы сорбции от прямой линии.

В первой статье [42] Вебер с соавторами показали, что теория распределения удовлетворительно описывает сорбцию концентрированных растворов ГОС природными сорбентами, в то время как разбавленные растворы демонстрируют нелинейные изотермы, несовместимые с гипотезой о простом распределении. Показано, что сорбция разбавленных растворов ГОС происходит на отдельных участках сорбента, обладающих максимальным сродством к ГОС. Такое связывание характеризуется нелинейными изотермами. Сорбция концентрированных растворов ГОС осуществляется всей поверхностью образца, что описывается линейными изотермами. Участки поверхности сорбента, обладающие максимальным



сродством к ГОС, Вебер с соавторами называли «жёстким» углеродом, в противоположность «мягкому» углероду остальной части поверхности сорбента. В рамках модели распределительной реактивности был проанализирован процесс сорбции в системах, содержащих два и более ГОС, при этом были получены нелинейные изотермы сорбции и обнаружен эффект конкуренции ГОС [43].

Интерпретируя результаты исследования сорбции фенантрена тремя образцами природных органических веществ (почвы и сланец), Вебер с соавтором отметили, что объяснить наблюдаемые изотермы и рассчитанные значения энтальпий сорбции можно лишь комбинируя классические представления об абсорбции и адсорбции [44]. Они предположили, что органическое вещество почвы представлено макромолекулами различной структуры: от рыхлой и аморфной в молодых почвах до конденсированной, микрокристаллической в зрелых, насыщенных углеродом почвах (антрацит). Аморфная часть почвы поглощает ГОС в соответствии с теорией распределения, демонстрируя линейные изотермы, малые теплоты сорбции, отсутствие эффекта конкуренции ГОС. Поглощение ГОС конденсированной частью почвы происходит по механизму адсорбции, сопровождается значительным экзотермическим эффектом, однако требует затраты теплоты на разрушение микрокристаллической структуры (в частности, на разрыв  $\pi$ - $\pi$  связей между ароматическими слоями этой фракции почвы). Поэтому суммарный тепловой эффект сорбции ГОС невелик, во многих случаях равен нулю. Адсорбция ГОС конденсированной частью почвы сопровождается эффектом конкуренции и характеризуется нелинейными изотермами.

Таким образом, Вебер с соавторами объяснили неодинаковую сорбционную способность различных типов почв и даже различных фракций одного и того же образца почвы присутствием в их составе структур, отличающихся степенью диагенеза: от молодых аморфных ФК до зрелых микрокристаллических частиц керогена, бурого угля и антрацита. Как известно, органическое вещество почвы состоит из конденсированных ароматических ядер и алифатических цепей (углеводородных и углеводных), замещённых кис-

лородсодержащими и азотсодержащими функциональными группами [45]. Процесс диагенеза заключается в снижении относительного количества алифатических фрагментов и увеличении содержания ароматических ядер. При этом повышается средняя молекулярная масса макромолекул и возрастает доля углерода в образце. Конденсированные ароматические ядра образуют плотно упакованные слои, связанные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями. Конечной стадией подобного процесса является образование антрацита. Почва – гетерогенная система, содержащая частицы органического вещества на различных стадиях диагенеза. Сорбционная способность таких частиц по отношению к ГОС сильно различается, так же как и механизмы взаимодействия. Это обуславливает множественные реакции почвы и различия в сорбционных свойствах разных образцов и даже разных фракций одного и того же почвенного профиля.

Гипотезу о существовании аморфных и конденсированных микрокристаллических областей органического вещества почвы и их роли в процессе взаимодействия с ГОС Вебер с соавтором использовали в следующей статье [46] для интерпретации экспериментальных значений скорости сорбции фенантрена почвами и осадками. Частицу почвы или осадка Вебер с соавтором представляют в виде минерала с ассоциированными на его поверхности сорбционными доменами. Внешним (по отношению к окружающей среде) доменом, согласно Веберу, является аморфная часть органического вещества почвы. Сорбция ГОС в этом домене происходит по механизму распределения, требует малого времени для установления равновесия и может быть описана с помощью линейной изотермы. Так же быстро протекает сорбция на той части поверхности минерала, которая не ассоциирована с органическим веществом. Однако, в отличие от предыдущего явления, это типичный процесс адсорбции. Наибольшего времени требует сорбция ГОС следующим доменом – конденсированным органическим веществом. Этот домен, по Веберу, представляет собой слой органического вещества между минеральной основой частицы и аморфным органическим веществом на её поверхности. Сорбция

ГОС конденсированным органическим веществом является лимитирующей стадией для всего процесса в целом. Она наиболее выгодна энергетически, характеризуется нелинейной изотермой и не может быть описана с помощью теории распределения. В подтверждение своей гипотезы о существовании конденсированного органического вещества, обладающего, возможно, микрокристаллической структурой, Вебер ссылается на данные рентгеноструктурного анализа о наличии кристаллических областей в составе почвенных ГК и ФК.

Наглядная картина явления сорбции ГОС почвами и осадками, предложенная Вебером с соавтором [46] в рамках теории распределительной реактивности, может быть использована для интерпретации явления гистерезиса. Прежде чем обсуждать это явление, необходимо сделать несколько замечаний о кинетике сорбции ГОС. Данные по этому вопросу суммированы в превосходном обзоре [47]. Сорбция ГОС почвами и осадками в огромном большинстве случаев включает две стадии. Первая стадия требует для своего завершения обычно несколько часов – это так называемая быстрая сорбция. Молекулы ГОС, связанные образцом почвы или осадка за это время, легко высвобождаются в процессе десорбции и первыми переходят в раствор. В литературе их часто называют «быстрой фракцией ГОС». Вторая стадия сорбции, называемая «медленной сорбцией», может длиться от нескольких дней до нескольких лет. В этом случае молекулы ГОС прочно связываются с частицами почвы, их обратный переход в раствор в процессе десорбции требует столь же длительных промежутков времени. Медленную сорбцию в литературе называют также «неравновесной сорбцией», а часть молекул ГОС, связывающуюся с почвой, – «медленной фракцией ГОС».

Сопоставив эти данные с представлениями Вебера [46], можно объяснить эффект гистерезиса следующим образом. Сорбция ГОС аморфной частью органического вещества почвы происходит по механизму распределения и требует малого времени для установления равновесия. Это быстрая сорбция. Молекулы, связанные с аморфной частью органического вещества почвы, легко (и за ма-

лое время) переходят обратно в раствор в процессе десорбции. Связывание ГОС с конденсированным органическим веществом почвы происходит по механизму адсорбции, не исключены в этом случае и специфические взаимодействия между молекулами ГОС и соответствующего домена. Адсорбция ГОС конденсированной частью органического вещества почвы требует значительно большего времени для установления равновесия. Точно так же и сдвиг этого равновесия в процессе десорбции происходит не быстро. Большинство экспериментаторов, исследовавших явление гистерезиса до появления теории распределительной реактивности, ограничивались в своих опытах промежутком времени от нескольких часов до нескольких дней. Соответственно, они не достигали истинного равновесия сорбции (быстрой и медленной). Выполняя эксперименты по десорбции, они вымывали из почвы и осадка быструю фракцию ГОС, связанную с аморфной частью органического вещества. Медленная фракция ГОС (точнее – её часть, так как истинное равновесие в процессе сорбции не было достигнуто) оставалась при этом в составе почвы, повышая концентрацию ГОС и константу сорбции по сравнению со значениями, рассчитанными по формулам теории распределения.

Почти одновременно с теорией распределительной реактивности была сформулирована другая теория, интерпретирующая явления сорбции ГОС почвами и осадками, – так называемая двухрежимная теория сорбции [48–50]. Основные её положения заимствованы из химии полимеров. Органическое вещество почвы эта теория представляет в виде двух различных доменов – эластичного (*rubbery*) и стеклообразного (*glassy*). Сорбция ГОС эластичным доменом происходит по механизму распределения и характеризуется линейными изотермами. Стеклообразные домены поглощают ГОС по механизму заполнения пор (*hole-filling*). Эти поры представляют собой полости или пустоты, диспергированные в матрице органического вещества почвы. Сорбция на поверхности пор может быть описана изотермами Лэнгмюра. Наличие двух различных сорбционных доменов в составе органического вещества почвы обуславливает появление нелинейных изотерм в определённом

интервале концентраций, особенности кинетики (быстрая и медленная сорбция) и явление гистерезиса. Нетрудно видеть сходство теории распределительной реактивности и двухрежимной теории сорбции. Эластичные домены теории *Pignatello* и *Xing'a* вполне аналогичны аморфным доменам теории Вебера, стеклообразные домены также имеют много общего с конденсированными доменами (хотя бы по механизму сорбции ГОС). Поэтому в дальнейшем многие авторы стали использовать положения обеих теорий как взаимозаменяемые, не обращая внимания на то, что эти концепции существенно отличаются по исходным принципам и математическому аппарату.

Анализируя графики зависимости степени набухания сухой почвы в жидком диоксиде углерода от давления, Вебер с соавтором обнаружили сходство с аналогичными графиками для эластичных и стеклообразных полимеров [51]. Этот факт стал дополнительным аргументом для подтверждения существования мягких аморфных и жёстких конденсированных доменов в составе органического вещества почвы. В работе [52] Вебер с соавтором, используя дифференциальную сканирующую калориметрию, открыли температуру, при которой происходит фазовый переход ГК из эластичного аморфного состояния в стеклообразное конденсированное состояние. Эта температура аналогична температуре стеклования в химии полимеров. Влажные ГК переходят в стеклообразное состояние при 43°C, сухие – при 62°C. Изотермы сорбции фенантрена эластичными ГК линейные, стеклообразными – нелинейные. Аналогичные результаты Вебер с соавтором получили, изучая сорбцию фенантрена полимером. Это подтверждает гипотезу о связи сорбционных свойств органического вещества почв и осадков с их физико-химическим состоянием. В этой же статье авторы предложили математический подход к расчёту равновесий сорбции, учитывающий наличие в органическом веществе почв и осадков эластичных и стеклообразных фракций. Они назвали новую теорию доменной моделью двойной реактивности.

Продолжая исследования, Вебер с сотрудниками построили изотермы сорбции фенантрена 27 образцами различных почв и

осадков [53]. Полученные данные они использовали для оценки трёх различных математических моделей: теории распределения, уравнения Фрейндлиха и созданной авторами доменной модели двойной реактивности. В результате исследователи пришли к важным выводам. Оказалось, что уравнение Фрейндлиха и доменная модель хорошо согласуются с экспериментальными данными, чего нельзя сказать о теории распределения. Константы  $K_{oc}$ , вычисленные для конкретной пары фенантрен – почва (осадок), обнаружили зависимость от концентрации фенантрена. Вебер с сотрудниками пришли к выводу, что простая модель распределения не может удовлетворительно описывать процессы сорбции ГОС почвами и осадками.

Интересные данные о возможном механизме взаимодействия фенантрена с органическим веществом почвы Вебер с соавтором получили в работе [54]. Они исследовали десорбцию фенантрена из почв и сланца жидким диоксидом углерода с добавлением незначительного количества метанола. Интерпретируя полученные результаты, Вебер с соавтором предположили, что в жидком диоксиде углерода фенантрен способен связываться с полярными функциональными группами в составе органического вещества почвы, а также с полярными группами на поверхности минералов. Эти связи осуществляются посредством взаимодействия  $\pi$ -электронной системы фенантрена с кислотами Льюиса (гидроксильные группы, неорганические катионы). Подобные взаимодействия являются типичным процессом адсорбции и характеризуются нелинейными изотермами. Добавление метанола вызывает мощный эффект конкуренции, повышая показатель Фрейндлиха, – в присутствии метанола изотермы сорбции фенантрена практически линейные. Таким образом, в неводных средах фенантрен может проявлять специфические взаимодействия не только с конденсированной, но и с аморфной (эластичной) частью почвы, что обуславливает нелинейные изотермы сорбции.

В работе [55] Вебер с соавтором провели сравнительный анализ сорбционной способности по отношению к фенантрону образцов торфа, ГК, сланцев и керогена. Эти природные органические

вещества отличаются друг от друга степенью диагенеза. Авторы обнаружили, что сорбционная способность образца, степень нелинейности изотерм сорбции и эффект гистерезиса увеличиваются с уменьшением отношения О/С.

Иными словами, химически восстановленные, содержащие конденсированные ароматические фрагменты образцы демонстрируют повышенное сродство по отношению к фенантрено, нелинейные изотермы сорбции и ярко выраженный эффект гистерезиса. Исследователи предложили наглядную картину явления сорбции фенантрена. Согласно их представлениям, молекулы фенантрена легко диффундируют в пространство эластичных фрагментов органического вещества почв и осадков. Эти фрагменты составлены из гидратированных алифатических цепей, замещённых кислородсодержащими функциональными группами. Эластичные фрагменты аморфны, они содержат поры, способные вместить значительное количество молекул фенантрена при условии повышения его концентрации в водной фазе. Сами эластичные фрагменты также представляют собой фазу, в которой фенантрен может растворяться по механизму распределения. Изотермы сорбции такого процесса линейные, эффект гистерезиса не наблюдается. Конденсированные жёсткие фрагменты органического вещества почв и осадков также сорбируют фенантрен, однако, механизм этой сорбции иной. Конденсированные фрагменты содержат микропоры определённой геометрии, недоступные для молекул воды из-за низкой полярности микроокружения таких пор. В противоположность этому неполярные молекулы фенантрена легко проникают в такие микропоры и обладают способностью в них накапливаться. Это приводит к сорбции фенантрена конденсированными фрагментами по механизму заполнения пор. Сорбция по механизму заполнения пор описывается уравнением Лэнгмюра и соответствующими изотермами.

Однако в случае почв и осадков явление сорбции осложняется химической гетерогенностью поверхности, наличием участков с различным сорбционным потенциалом. Поэтому экспериментальные данные сорбции фенантрена конденсированными фрагментами

ми почв и осадков лучше экстраполируются уравнением Фрейндлиха и представляют нелинейные изотермы. Такой процесс обычно сопровождается эффектом гистерезиса. Вебер с соавтором заметили, что неполярные молекулы могут не только проникать в микропоры конденсированных фрагментов, но и растягивать их, увеличивая внутреннее пространство этих пор. Такая способность ГОС зависит от природы их молекул, концентрации в растворе и коэффициента диффузии.

Способность неполярных молекул изменять внутреннее пространство пор сорбента может быть причиной эффекта гистерезиса. Согласно работе [56], резкое изменение условий в системе (температуры, концентрации сорбируемого вещества) приводит к коллапсу изменённой структуры конденсированных фрагментов и прочному связыванию захваченных молекул ГОС в органической матрице сорбента. В результате равновесие ГОС между водной фазой и сорбентом нарушается и процесс десорбции оказывается замедленным. Вебер с соавторами предположили, что расширение пор сорбента молекулами ГОС может объяснить также эффект кондиционирования. Этот эффект заключается в увеличении сорбционной способности почв и осадков после обработки концентрированными растворами ГОС или органическими растворителями. Подробное обсуждение эффекта кондиционирования будет проведено ниже в главе о роли алифатических фрагментов органического вещества почвы в процессах сорбции ГОС.

## **РОЛЬ АРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СОРБЦИИ ПАУ ПОЧВАМИ И ВОДНЫМИ ОСАДКАМИ**

После того как были сформулированы основные положения теории распределительной реактивности и двухрежимной теории сорбции, главной задачей исследователей стало определение химической природы конденсированных стеклообразных и аморфных эластичных доменов в составе органического вещества почвы. Авторам обеих теорий казалась естественной гипотеза об арома-



тической природе конденсированных доменов [44 и 49]. Для проверки этого предположения Вебер с соавторами [55] сравнили результаты экспериментов сорбции и десорбции фенантрена 10 образцами природных сорбентов (торфа, почвы, сланцев и керогена). Они пришли к выводу, что конденсированные, химически восстановленные (содержащие меньше кислорода) образцы имеют повышенное сорбционное сродство к фенантрону. Процесс сорбции аппроксимируется нелинейными изотермами, причём показатель Фрейндлиха коррелирует с отношением О/С. Исследователи обнаружили явно выраженный эффект гистерезиса в процессе десорбции фенантрена конденсированными, химически восстановленными образцами. Полученные Вебером с соавтором результаты хорошо согласуются с гипотезой об ароматической природе конденсированных доменов.

В работе [57] *Xing* использовал образцы почв различного геологического возраста, степени диагенеза и содержания органического вещества, чтобы проанализировать влияние химической природы этого вещества на сорбцию нафталина. Он установил, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к нафталину обладают зрелые, богатые ароматическим углеродом почвы сланцев. Молодые поверхностные почвы с низким содержанием ароматического углерода сорбируют нафталин в меньшей степени.

Вебер с соавторами [58, 59] моделировали естественный процесс диагенеза путём обработки образца почвы перегретой водой (нагретой выше 100°C под давлением). Подобная обработка снижает количество карбоксильных групп, алифатических цепей и углеводных фрагментов в составе органического вещества почвы. Степень искусственного диагенеза зависит от температуры воды и продолжительности её действия. Авторы установили, что обработка почвы перегретой водой повышает содержание ароматического углерода. Они исследовали сорбцию фенантрена исходным образцом почвы и серий образцов, обработанных перегретой водой. Искусственный диагенез увеличивает сорбционную способность почвы и снижает показатель Фрейндлиха.

Существование гибких эластичных и жёстких конденсированных доменов в структуре ГК подтвердили *Chien* и *Bleam* [60]. Они исследовали конформационные изменения макромолекул ГК в растворе с помощью двухмерной ядерной магнитно-резонансной спектроскопии. Авторы пришли к выводу, что жёсткими и конденсированными доменами являются ароматические фрагменты, тогда как гибкими и аморфными – алифатические. Исследователи выяснили, что в определённом масштабе ароматические фрагменты всегда отделены от алифатических – они не перемежаются и не вложены друг в друга. Конденсированные ароматические фрагменты в структуре ГК обнаружили также *Xing* и *Chen* [61] методом дифракции рентгеновских лучей. Данные, полученные этими авторами, стали прямым экспериментальным подтверждением двухрежимной теории сорбции.

Сторонники теории распределения также пытались интерпретировать различия в сорбционной способности почв и осадков по отношению к ГОС. Так, *Chiou et al.* [62] исследовали поглощение нафталина, фенантрена и пирена серией почв и водных осадков. Они обнаружили, что степень сорбции ПАУ превосходит степень сорбции других ГОС, обладающих сходными с ПАУ значениями коэффициентов  $K_{ow}$ . Исследователи предположили, что причиной является различие в плотности энергии когезии молекул ПАУ и молекул других ГОС с макромолекулами органического вещества природных сорбентов. По мнению авторов, различия в сорбционной способности почв и осадков по отношению к ПАУ и другим ГОС обусловлены теми же факторами, что и различия в растворимости ПАУ и других ГОС в ароматических растворителях. Взаимодействие ароматических систем молекул ПАУ и ароматических фрагментов органического вещества почв и осадков вполне аналогично взаимодействию между молекулами ПАУ и молекулами бензола и толуола в соответствующих растворах. Таким образом, *Chiou et al.* также пришли к выводу об особой роли ароматических фрагментов почв и осадков в сорбции ПАУ.

В работе [63] *Xing* исследовал сорбцию нафталина и фенантрена шестью ГК, экстрагированными из образцов почвы различной

глубины одного и того же почвенного профиля. Он обнаружил, что содержание ароматического углерода ГК увеличивается с глубиной залегания образца почвы. Автор аппроксимировал экспериментальные данные нелинейными изотермами сорбции и нашёл, что показатель Фрейндлиха уменьшается с увеличением степени ароматичности ГК. Эти данные подтверждают гипотезу об ароматических фрагментах как о жёстких, конденсированных сорбционных доменах органического вещества почвы.

В исследовании [64] *Gunasekara et al.* изучали сорбцию фенантрена и пирена гуминовыми кислотами, экстрагированными из грибного компоста, торфяной почвы и минеральной почвы. Полученные образцы ГК были разделены на три части. Одна часть была подвергнута гидролизу 6 М HCl, другая – процедуре отбеливания водным раствором хлорита натрия и уксусной кислоты. Третья часть использовалась в качестве контрольной группы. Авторы выяснили, что гидролиз уменьшает содержание углеводных фрагментов, отбеливание – ароматических. Исходные гуминовые кислоты компоста имеют наибольшее количество кислородсодержащих функциональных групп и наименьшее количество ароматических фрагментов. Количество кислородсодержащих функциональных групп примерно одинаково для исходных ГК торфа и почвы, наибольшее количество ароматических фрагментов содержат исходные гуминовые кислоты почвы. Авторы аппроксимировали экспериментальные данные нелинейными изотермами сорбции. Показатель Фрейндлиха уменьшается в ряду компост–торф–минеральная почва.

Исследователи предположили, что полученные данные можно объяснить с позиций двухрежимной теории сорбции. Богатые кислородсодержащими функциональными группами исходные ГК компоста подобны эластичным полимерам, а содержащие наибольшее количество ароматических фрагментов исходные ГК почвы – стеклообразным. Для ГК компоста характерны почти линейные изотермы сорбции, для ГК почвы – нелинейные.

На основании полученных данных авторы предположили, что ароматические фрагменты являются конденсированными стекло-

образными доменами. Отбеливание ГК увеличивает показатели Фрейндлиха, а гидролиз уменьшает их для всех без исключения образцов. Эти данные превосходно согласуются с предположением авторов. Действительно, отбеливание ГК уменьшает количество ароматических фрагментов, а гидролиз увеличивает их общую концентрацию в образце (за счёт удаления в раствор углеводных компонентов ГК). Таким образом, ароматические фрагменты можно считать конденсированными стеклообразными доменами двухрежимной теории сорбции.

Данные, подтверждающие специфическое  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между ароматической системой молекулы ПАУ и ароматическими фрагментами макромолекул органического вещества почвы, представили *Zhu et al.* [65]. Они исследовали сорбцию ряда неполярных органических соединений, одни из которых являются донорами  $\pi$ -электронов, а другие – нет. Среди веществ первой группы были нафталин и фенантрен. Авторы определили константы сорбции в интервале pH от 2,5 до 7. Они выяснили, что снижение pH увеличивает степень сорбции веществ, которые являются донорами электронов, тогда как на сорбцию веществ из другой группы величина pH почти не оказывает влияния.

Авторы изучили также сорбцию фенантрена оксидом алюминия и не обнаружили подобного действия pH на количество ПАУ, связанного минеральной поверхностью. Они пришли к выводу, что pH влияет на процесс сорбции доноров  $\pi$ -электронов органическим веществом почвы, а также предположили, что ароматическая  $\pi$ -система молекул-доноров взаимодействует с акцепторами электронов – карбоксильными группами, ароматическими и гетероароматическими аминами. Протонирование таких групп в кислой среде увеличивает их акцепторные свойства и, соответственно, степень взаимодействия.

Чтобы проверить свою гипотезу, *Zhu et al.* исследовали взаимодействие в растворе молекул-доноров, среди которых были нафталин и фенантрен, с органическими молекулами, моделирующими органическое вещество почвы. Они нашли химические сдвиги в спектрах ЯМР, указывающие на изменения в ароматиче-

ской системе взаимодействующих молекул, при варьировании pH раствора. Основываясь на данных спектров поглощения, авторы пришли к выводу о существовании комплексов с переносом заряда, образующихся при взаимодействии доноров и акцепторов  $\pi$ -электронов. Исследователи установили, что интенсивность поглощения на соответствующих длинах волн также зависит от величины pH раствора.

Гипотезу о специфическом  $\pi$ - $\pi$  взаимодействии ароматической системы молекулы ПАУ и ароматических фрагментов макромолекул органического вещества почвы поддержали *Xu et al.* [66]. Эти авторы изучали сорбцию фенантрена гуминовыми кислотами, выделенными из четырёх образцов почв различного происхождения и состава. Они обнаружили корреляцию констант сорбции и содержания ароматического углерода ГК. Исследователи предположили, что, помимо  $\pi$ - $\pi$  конъюгации молекул ПАУ и ароматических фрагментов ГК, в процессе сорбции фенантрена могут играть определённую роль межмолекулярные взаимодействия типа хозяин-гость, характерные для супрамолекулярных систем.

## **РОЛЬ АЛИФАТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СОРБЦИИ ПАУ ПОЧВАМИ И ВОДНЫМИ ОСАДКАМИ**

Несмотря на почти всеобщую убеждённость исследователей в том, что ароматические фрагменты органического вещества почвы являются главными сорбционными доменами ПАУ, были опубликованы результаты, обосновывающие диаметрально противоположную точку зрения. В статье [67] *Chefetz et al.* выдвинули гипотезу о том, что определяющую роль в процессах сорбции ПАУ играют алифатические фрагменты органического вещества почвы, образующие аморфный эластичный домен.

Авторы исследовали сорбцию пирена природными органическими веществами различного химического состава. Среди этих веществ были кутикула томатов, гумин, гуминовые кислоты, деградированный лигнин, торф и бурый уголь. Авторы получили

неожиданные и очень интересные результаты. Они нашли максимальное значение константы сорбции пирена образцом кутикулы, обладающим наименьшим количеством ароматического углерода (4,8%).

Второе по величине значение константы исследователи обнаружили в случае сорбции пирена образцом гумина. Это вещество также характеризуется малым содержанием ароматического углерода (8,8%), но имеет высокий процент алифатического углерода (первое место среди субстратов, используемых в экспериментах).

Авторы выяснили, что образцы, содержащие значительное количество метоксильных, карбонильных и карбоксильных групп, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к пирену. В то же время богатый ароматическим углеродом бурый уголь поглощает пирен в меньшей степени, чем лигнин. Гуминовые кислоты содержат больше ароматического углерода, чем торф (29,6 против 21,9%). Однако сорбционная способность ГК по отношению к пирену ниже сорбционной способности торфа. Полученные исследователями данные позволили им сформулировать гипотезу о предпочтительном связывании ПАУ с алифатическими структурами в составе органического вещества почвы. Также полученные авторами результаты находятся в очевидном противоречии с результатами предыдущих исследований, что требует определённого пересмотра принятых ранее теоретических представлений.

Сорбцию фенантрена природными органическими веществами, богатыми алифатическим углеродом, изучали *Salloum et al.* [68]. Объектами их исследования были водоросли, деградированные водоросли, целлюлоза, коллаген, кутикула, два образца керогена и ГК. Авторы обнаружили максимальное значение константы сорбции фенантрена образцом керогена, содержащим очень малое количество ароматического углерода (6,5%). С другой стороны, если исключить целлюлозу, минимальное значение константы сорбции исследователи нашли в случае поглощения фенантрена лигнином – природным органическим веществом, содержащим наибольшее в этой группе количество ароматического углерода (42,8%). Авторы нашли также положительную корреляцию кон-

станты сорбции фенантрена и содержания алифатических углеводородных структур в составе исследуемых природных органических веществ. Все эти данные согласуются с результатами, полученными авторами [67], и указывают на недооценку большинством исследователей роли алифатического углерода в процессах сорбции ПАУ.

Структурное исследование, проливающее свет на природу алифатического углерода, сорбирующего ПАУ, выполнили *Hu et al.* [69]. Они открыли полукристаллические полиметиленовые цепи в составе органического вещества почвы из различных источников. Эти домены проявляют некоторые свойства, присущие обычному полиэтилену. Относительно жёсткие кристаллические ламеллярные структуры таких доменов, состоящие из пластинок толщиной 3 нм, чередуются с аморфными эластичными областями органического вещества. Диаметр доменов часто превышает 10 нм. Исследователи предположили, что подобные структуры могут обладать свойствами неполярных органических растворителей. *Mao et al.* [70] нашли корреляцию содержания полукристаллических полиметиленовых цепочек в составе гуминовых веществ и сорбционной способности по отношению к фенантрону. Они выяснили, что фракция неполярного алифатического углерода иной природы коррелирует с сорбционными свойствами в меньшей степени. Так, содержание разветвлённых алифатических цепей, которые составляют от 20 до 50% алифатического углерода, слабо влияет на величину констант сорбции фенантрена. Авторы выдвинули гипотезу, что во многих случаях полукристаллические полиметиленовые цепи имеют решающее значение для связывания ПАУ природными сорбентами.

Интересные результаты, характеризующие роль алифатического углерода в процессах сорбции, получили исследователи, изучавшие связывание ПАУ гуминовыми кислотами компостов. *Mashayekhi et al.* [71] последовательно экстрагировали фракции ГК из двух образцов компоста 0,1 М раствором пирофосфата натрия. Они исследовали сорбцию фенантрена выделенными образцами ГК. Экспериментальные данные авторы аппроксимировали нели-

нейными изотермами. Они выяснили, что последовательная экстракция увеличивает показатель Фрейндлиха. С другой стороны, показатель Фрейндлиха коррелирует с содержанием алифатического углерода.

Таким образом, образцы, содержащие большое количество алифатического углерода, ведут себя подобно эластичным аморфным доменам. Авторы обнаружили, что добавление пирена в раствор увеличивает показатель Фрейндлиха изотерм сорбции фенантрена, что свидетельствует об эффекте конкуренции. Этот эффект явно выражен для богатых ароматическим углеродом фракций ГК. На основании полученных данных авторы заключили, что ароматические фрагменты являются жесткими конденсированными доменами, тогда как алифатические – аморфными эластичными доменами.

К аналогичным выводам пришли *Plaza et al.* [72], изучавшие связывание фенантрена и пирена гуминовыми кислотами, выделенными из органических субстратов на различной стадии образования компоста. Они установили, что в процессе образования компоста сорбционная способность ГК по отношению к ПАУ снижается, в то время как степень гетерогенности сорбента (наличие в его составе структур, обладающих различной сорбционной активностью) увеличивается. Максимальная неоднородность сорбента характерна для гуминовых кислот, выделенных из почвы. Для этих же ГК авторы нашли минимальные значения констант сорбции.

Алифатические структуры в составе органического вещества почвы могут не только связывать ПАУ, но и конкурировать с ними за сорбционные сайты другой природы (к примеру, жесткие конденсированные ароматические домены). Эта конкуренция имеет непосредственное отношение к так называемому эффекту кондиционирования. Первоначально этим термином обозначали резкое увеличение сорбционной способности органического вещества почвы после его обработки концентрированным раствором сорбата [73].

Одно из возможных объяснений этого феномена предложили *Weber et al.* [56]. Позже эффектом кондиционирования стали назы-



вать также изменение сорбционной способности субстрата после его обработки органическими растворителями, в частности ацетоном [74]. Органические растворители вымывают из почвы липиды, углеводороды и жирные кислоты, открывая доступ к «внутренним» конденсированным доменам для молекул сорбатов. С одной стороны, эффект кондиционирования снижает сорбционную способность органического вещества почвы за счёт удаления потенциально ёмких эластичных аморфных доменов.

С другой стороны, этот эффект, как было сказано, открывает доступ к жёстким конденсированным доменам, а также минеральным поверхностям для молекул сорбатов, что увеличивает степень сорбции ГОС. Суммарное изменение сорбционной способности определяется, в конечном итоге, количеством эластичных аморфных доменов в составе органического вещества почвы и их сорбционной ёмкостью. Эффект кондиционирования изменяет не только величину, но также природу сорбции ГОС, уменьшая показатель Фрейндлиха и облегчая возможность специфических взаимодействий между молекулами сорбента и ГОС.

Так, *Wang* и *Xing* [74] исследовали сорбцию фенантрена и 1-нафтола торфяной почвой, 7 последовательно экстрагируемые из неё фракциями ГК и гумином. Почва и два образца ГК (первый и седьмой экстракты), а также гумин были обработаны ацетоном. Остатки липидов из этих образцов удалили смесью бензола и метанола. Авторы установили, что сорбционная способность обработанных ацетоном препаратов по отношению к фенантрону увеличивается, а показатели Фрейндлиха уменьшаются. По отношению к 1-нафтолу этот эффект кондиционирования выражен не столь явно, что указывает на малую роль специфических взаимодействий в процессах сорбции замещённых ПАУ.

В заключение главы хотелось бы обратить внимание читателя на подробный сравнительный анализ роли алифатического и ароматического углерода органического вещества почв и осадков в процессах сорбции ГОС, проведённый авторами превосходного обзора [75].

## СОРБЦИЯ ПАУ ОТДЕЛЬНЫМИ ФРАКЦИЯМИ ПОЧВ И ВОДНЫХ ОСАДКОВ

Сорбция ПАУ основными компонентами почв и водных осадков является предметом многочисленных исследований, проведённых различными авторами на протяжении двух последних десятилетий. За это время были изучены сорбционные свойства отдельных фракций почв и осадков, исследовано влияние методов фракционирования на характеристики процесса сорбции, во многих работах проведён сравнительный анализ полученных результатов и предложены механизмы происходящих явлений. Мы остановимся на некоторых важнейших, с точки зрения автора, экспериментальных исследованиях, результаты которых способны прояснить картину явления сорбции ПАУ почвами и осадками, а также подтвердить или опровергнуть основные положения теории распределительной реактивности и двухрежимной теории сорбции.

Важнейшими компонентами почв и водных осадков являются гуминовые кислоты. *Liang et al.* [76] исследовали сорбцию фенантрена шестью образцами ГК, экстрагированными из трёх типов почв 0,5 М раствором гидроксида натрия и 0,1 М раствором пирофосфата натрия. Они обнаружили, что масса гуминовых кислот, извлечённых раствором пирофосфата натрия, на 13,7–22,6% меньше массы ГК, извлечённых раствором гидроксида натрия. Образцы гуминовых кислот, выделенные с помощью раствора пирофосфата натрия, характеризуются более высокими значениями отношения О/С, повышенным содержанием полярных функциональных групп и меньшим количеством алифатического углерода. Экспериментальные данные сорбции фенантрена образцами ГК авторы аппроксимировали нелинейными изотермами и уравнением Фрейндлиха.

Несмотря на то что гуминовые кислоты, выделенные с помощью раствора пирофосфата натрия, характеризуются меньшим содержанием алифатического углерода, они поглощают фенантрен по механизму распределения. На это указывают более высокие

показатели Фрейндлиха. Авторам не удалось обнаружить в этом исследовании и других корреляций состава ГК с их сорбционными свойствами по отношению к фенантрено. Различия в составе гуминовых кислот, полученных с помощью пирофосфата и гидроксида натрия, исследователи объяснили гидролизом органического вещества почвы раствором гидроксида натрия.

Некоторые авторы подвергали фракционированию сами гуминовые кислоты, а затем исследовали сорбционные свойства полученных образцов по отношению к ПАУ. Так, *Kang* и *Xing* [77] последовательно экстрагировали десять фракций ГК из образца почвы с помощью 0,1 М растворов пирофосфата и гидроксида натрия. Остаток после центрифугирования образовал два слоя различной окраски. Исследователи разделили эти слои и получили две фракции гумина. Содержание углерода в последовательно экстрагируемых фракциях ГК увеличивается от 53 до 59%, содержание водорода также увеличивается, хотя неравномерно. Содержание азота проявляет тенденцию к уменьшению, количество минеральных компонентов колеблется около величины 1,6%. Гумин – органическое вещество, входящее в состав почвы, нерастворимое с кислотами и органическими растворителями. Что касается двух фракций гумина, они характеризуются максимальным содержанием углерода и водорода (по сравнению с фракциями ГК), минимальным содержанием азота и очень большим количеством минеральных компонентов (60%). По тенденции изменения содержания углерода, водорода и азота фракции гумина встраиваются в ряд последовательно экстрагируемых фракций ГК. Отношения С/Н и (N + O)/Н в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гуминов уменьшаются, тогда как отношение С/О увеличивается. Таким образом, в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гуминов увеличивается содержание углерода и (особенно) водорода и уменьшается количество кислорода и азота.

Авторы рассчитали значения отношения  $E_4/E_6$  ( $E_4$  – интенсивность поглощения на длине волны 465 нм;  $E_6$  – интенсивность поглощения на длине волны 665 нм) для растворов последовательно экстрагируемых фракций ГК. Эта величина коррелирует с умень-

шением вязкости (которая зависит от молекулярной массы и размера молекул), уменьшением содержания углерода и увеличением содержания кислородсодержащих функциональных групп [78]. В ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК отношение  $E_4/E_6$  снижается от 8,43 до 3,34. Таким образом, полученные данные наводят на мысль об увеличении молекулярной массы и размера молекул в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК, а также о снижении в этом ряду количества кислородсодержащих функциональных групп.

Данные ИК-спектроскопии подтвердили гипотезу авторов об увеличении содержания алифатического углерода и о снижении количества кислородсодержащих функциональных групп в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гуминов. Пики на длине волны  $2930$  и  $2850\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания алкильных цепей, становятся более чёткими в этом ряду, а интенсивность их возрастает. В то же время интенсивность пика на длине волны  $1720\text{ см}^{-1}$ , характеризующего колебания карбонильных групп, уменьшается.

Данные ИК- и ЯМР спектроскопии позволили авторам убедительно продемонстрировать, что в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гуминов количество алифатического углерода возрастает, а количество ароматического – снижается. Исследователи обратили внимание на увеличение интенсивности и чёткости двух пиков ЯМР-спектров, характеризующих содержание аморфного и кристаллического алифатического углерода. Они предположили, что количество алкильных фрагментов в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гуминов возрастает вследствие гидрофобных свойств этих фрагментов.

Обладая гидрофобными свойствами, алкильные цепи удерживаются в образце и накапливаются в нём при последовательных экстракциях. Поэтому максимальное содержание таких фрагментов характерно для двух фракций гумина. После всестороннего исследования состава и свойств отдельных фракций ГК и гумина *Kang* и *Xing* изучили сорбцию фенантрена этими фракциями. Они аппроксимировали полученные экспериментальные данные изо-

термами Фрейндлиха и нашли значения констант сорбции  $K_F$ . Затем авторы рассчитали значения  $K_{Foc} = K_F/f_{oc}$  ( $f_{oc}$  – содержание органического углерода) и значения  $K_{oc} = (S/C_e)/f_{oc}$  для трёх избранных концентраций ( $S$  – концентрация фенантрена в осадке;  $C_e$  – концентрация фенантрена в воде). Значения  $K_{oc}$  были рассчитаны для сравнения сорбционной способности различных фракций ГК и гумина по отношению к фенантрону (сравнивать значения  $K_{Foc}$  некорректно из-за различия в единицах измерения). Значения  $K_{oc}$  увеличиваются в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гумина.

Несмотря на то что в этом же ряду увеличивается количество алифатических фрагментов, авторы не стали делать вывод об их особой роли в процессе сорбции фенантрена. Исследователи обратили внимание на снижение количества полярных кислородсодержащих функциональных групп в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК и гумина. Они предположили, что определяющее значение для сорбции фенантрена органическим веществом почвы имеет не природа фрагментов (алифатическая или ароматическая), содержащихся в образце, а степень их полярности. Эта гипотеза может разрешить противоречия между сообщениями различных авторов о преимущественной роли то ароматических, то алифатических структур в процессе сорбции ГОС.

Как было сказано выше, авторы аппроксимировали экспериментальные результаты сорбции фенантрена изотермами Фрейндлиха. В пользу правомерности такого подхода свидетельствует зависимость констант  $K_{oc}$  от концентрации (с уменьшением концентрации фенантрена значения  $K_{oc}$  повышаются). Исследователи обнаружили увеличение значения показателя Фрейндлиха в ряду последовательно экстрагируемых фракций ГК. Этот факт хорошо согласуется с данными об увеличении количества алифатических фрагментов в том же ряду. Он подтверждает гипотезу, согласно которой алифатические фрагменты представляют собой аморфный, эластичный домен, сорбирующий ГОС в соответствии с теорией распределения.

Наименьшие значения показателя Фрейндлиха авторы получили, обрабатывая экспериментальные данные сорбции фенантрена двумя фракциями гумина. Этот результат противоречит предыдущей гипотезе, ведь обе фракции гумина содержат большое количество алифатических структур. Чтобы объяснить это противоречие, *Kang* и *Xing* воспользовались предположением авторов статьи [79] о том, что связь с минеральными поверхностями (а минеральные компоненты составляют примерно 60% от общей массы каждой из фракций гумина) изменяет конформацию алифатических фрагментов органического вещества почвы, переводя их в конденсированное, стеклообразное состояние.

В работе [80] *Wang* и *Xing* сравнили сорбционные свойства по отношению к фенантрону образцов гумина, выделенных из двух торфяных почв четырьмя различными способами. Данные ЯМР спектроскопии позволили исследователям утверждать, что образцы, полученные с помощью 0,1 М раствора NaOH и 6 М смеси HCl и HF, богаче алифатическим углеродом по сравнению с образцами, выделенными посредством 1 М раствора HF. Обработка почвы 6 М смесью HCl и HF на 50% снижает количество углеводных фрагментов в образующемся гумине. Для образца гумина, полученного с помощью этой смеси, характерно максимальное содержание аморфных полиметиленовых цепочек. Авторы аппроксимировали экспериментальные данные сорбции фенантрена нелинейными изотермами.

Результаты, полученные для двух почв, не позволили найти отчётливые закономерности изменения сорбционных свойств в зависимости от способа выделения гумина. Однако исследователям удалось сделать вывод о более радикальном изменении структуры и конформации макромолекул гумина, полученных с помощью 6 М смеси HCl и HF.

Другие авторы изучали сорбционные свойства отдельных фракций гумина. К примеру, *Wen et al.* [81] подвергли фракционированию образец гумина, выделенный из торфяной почвы. Они получили три компонента гумина: связанные ГК, липиды и нерастворимый остаток. Также они исследовали гуминовые кислоты

исходного образца почвы, выделенные традиционным способом. Авторы установили, что содержание алифатического углерода увеличивается в ряду нерастворимый остаток – ГК почвы – связанные ГК гумина – липиды.

Таким образом, связанные ГК гумина содержат даже больше алифатического углерода, чем ГК почвы, и уступают в этом отношении только фракции липидов. Совместно с липидами связанные гуминовые кислоты гумина обуславливают повышенное содержание алифатических компонентов в составе его образцов, обнаруженное многими исследователями. *Wen et al.* выяснили, что количество полярного углерода (связанного с кислородсодержащими функциональными группами) увеличивается в ряду липиды – ГК почвы – связанные ГК гумина – нерастворимый остаток. Повышенное содержание полярных функциональных групп в составе гумина, возможно, объясняет его умеренные сорбционные свойства по отношению к ПАУ, которые слабо коррелируют с большим количеством алифатического углерода.

Авторы исследовали сорбционные характеристики по отношению к фенантрону каждой из фракций гумина, а также ГК, выделенных из исходного образца почвы. Они аппроксимировали экспериментальные данные нелинейными изотермами сорбции. Показатель Фрейндлиха увеличивается в ряду нерастворимый остаток – связанные ГК гумина – ГК почвы – липиды. Нетрудно видеть, что показатель Фрейндлиха увеличивается в том же ряду, в котором снижается количество полярного углерода.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что фракции органического вещества почвы, содержащие большое количество полярных функциональных групп, связывают ПАУ по механизму адсорбции. Очевидно, что степень сорбции ПАУ этими фракциями будет зависеть от содержания в их составе ароматического углерода. Степень сорбции ПАУ гумином зависит также от содержания в нём минеральных компонентов. Сорбционные свойства гумина по отношению к ароматическим углеводородам увеличиваются после деминерализации. Этот факт установили *Chen et al.* [82] в работе, посвящённой исследованию сорбции фенантрена,

нафталина и *о*-ксилола различными фракциями органического вещества почвы. Авторы выяснили, что деминерализованный гумин наиболее богат алифатическим углеродом по сравнению с остальными фракциями почвы и проявляет максимальные сорбционные свойства по отношению к ПАУ и *о*-ксилолу.

Для более глубокого понимания механизмов взаимодействия ПАУ с органическим веществом почв и водных осадков полезно провести сравнительный анализ явлений сорбции ПАУ и других органических молекул на данных субстратах. Ценные результаты могут быть получены при исследовании сорбции так называемых первичных метаболитов – молекул, образующихся в естественных условиях в результате окисления исходных молекул ПАУ. Структура молекул первичных метаболитов незначительно видоизменена по сравнению с исходными молекулами ПАУ, так что можно проследить влияние этих изменений на процесс сорбции.

*Parikh et al.* [83] исследовали сорбцию фенантрена и его первичного метаболита – 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты (ГНК) – осадками эстуария. Они отметили, что степень сорбции ГНК значительно меньше степени сорбции фенантрена. Из-за того, что ГНК практически не поглощается фракцией гуминовых кислот, а связывается исключительно с гумином, авторы предположили, что минеральные компоненты осадка играют важную роль в сорбции первичного метаболита. Исследователи предположили, что малая степень сорбции ГНК по сравнению с фенантреном обусловлена наличием в молекуле ГНК полярных функциональных групп. Авторы обнаружили явление гистерезиса сорбции фенантрена и его медленную десорбцию. В отличие от фенантрена, ГНК быстро поглощается осадком и также быстро вымывается из него. Исследователи выявили, что, несмотря на быструю десорбцию, некоторая часть ГНК прочно связывается с осадком. Они предположили, что эта часть ГНК в процессе сорбции подвергается химическому изменению.

Кинетику сорбции фенантрена и пирена почвой и отдельными её фракциями исследовали *Pan et al.* [84]. Разделение образца почвы на фракции они производили после насыщения почвы ПАУ.



Для контроля исследователи осуществили также экстракцию ГК и ФК из данного образца почвы до насыщения ПАУ и выполнили кинетическое исследование сорбции ПАУ полученными фракциями (ГК/ФК и гумином). Авторы провели отдельные эксперименты с фенантrenom и пиреном, а затем сравнили результаты. Они отметили, что чем выше концентрация ПАУ в водном растворе, тем меньше его доля в составе сорбента. Эта зависимость констант сорбции  $K_{oc}$  от концентрации ПАУ обосновывает выбор авторами изотерм Фрейндлиха для интерпретации экспериментальных данных. Чтобы сопоставить константы сорбции, исследователи воспользовались методикой, предложенной в статье [85].

Кинетические измерения показали наличие двух стадий сорбции: быстрой (0–48 часов) и медленной (48–720 часов). Быстрая стадия характеризуется резким (особенно в течение первых 24 часов) изменением концентрации ПАУ в водной фазе или сорбенте (ГК/ФК и гумин). После 48 часов сорбции изменения концентрации ПАУ не столь заметны в случае поглощения ПАУ почвой и фракцией ГК/ФК, однако в случае сорбции ПАУ фракцией гумина можно наблюдать плавное увеличение концентрации ПАУ в фазе сорбента. Авторы предположили, что в почве фракция гумина изолирована от водного раствора ПАУ слоями ГК и ФК, что затрудняет процесс сорбции ПАУ этой фракцией.

Кроме того, в почве действует эффект конкуренции отдельных сорбционных доменов (аморфного – ГК/ФК и конденсированного – гумина), также маскирующий высокую сорбционную способность гумина. Количественные расчёты подтвердили гипотезу авторов об особой роли гумина в процессе сорбции ПАУ. *Pan* и др. показали, что от 55 до 76% фенантрена и от 49 до 78% пирена накапливается в процессе сорбции в составе гумина, причём эта величина возрастает во время медленной сорбции. Исследователи обнаружили, что показатель Фрейндлиха в случае сорбции ПАУ почвой и её отдельными фракциями уменьшается с течением времени. Это наводит на мысль об особой роли адсорбции и соответствующих конденсированных доменов на медленной стадии процесса сорбции.

*Bonin* и *Simpson* [86] исследовали сорбцию фенантрена различными образцами почв и отдельными их фракциями. Они обнаружили, что сорбционная способность ГК и гумина выше сорбционной способности исходного образца почвы. Исследователи предположили, что в результате обработки почвы раствором щёлочи изменяется конформация макромолекул органического вещества в составе гумина и это приводит к изменению его сорбционных свойств. Авторы установили, что изменение сорбционной активности зависит от типа почвы, т.е., фактически, от природы минеральных компонентов, связанных с органическим веществом в составе гумина. Это позволило им выдвинуть гипотезу о влиянии минеральной поверхности на изменения конформации органических макромолекул, связанных с этой поверхностью. Исследователи заметили, что подобное влияние может иметь большое значение для сорбции ПАУ природными объектами.

Изменения сорбционной активности отдельных компонентов органического вещества почвы в процессе их фракционирования обсуждали также *Liu et al.* [87]. Они исследовали сорбцию фенантрена образцом почвы и различными его фракциями: липидами, ГК, ФК и гумином. Константы сорбции увеличивались в ряду почва–ФК–ГК–гумин–липиды. Авторы аппроксимировали экспериментальные данные нелинейными изотермами. Они обнаружили, что показатель Фрейндлиха увеличивается в ряду гумин–почва–ГК–ФК–липиды. Таким образом, наибольшую сорбционную способность по отношению к фенантрону проявляют липиды, поглощающие ПАУ в значительной степени по механизму распределения, и гумин, связывающий фенантрен посредством более сложных механизмов.

Важным результатом, полученным авторами в этом исследовании, является открытие нелинейных изотерм сорбции фенантрена фракцией ФК. Также они сравнили сорбционные свойства по отношению к фенантрону механической смеси ГК с гумином и смеси ГК с гумином, подвергнутой химической обработке. Исследователи выяснили, что химическая обработка смеси ГК с гумином уменьшает их сорбционные свойства по сравнению с механи-

ческой смесью и приводит к увеличению показателя Фрейндлиха. *Liu et al.* сделали вывод, что взаимодействие ГК и гумина в результате химической обработки смеси затрудняет сорбцию фенантрена, так как сорбционные участки обеих фракций (особенно те, что отвечают за нелинейные изотермы сорбции) связываются друг с другом. Авторы предположили, что аналогичное явление происходит в почве и обуславливает незначительную сорбционную способность образца почвы по сравнению с отдельными её фракциями. Выделение отдельных фракций сопровождается своеобразным эффектом кондиционирования, который является следствием обработки почвы различными растворителями.

## **РОЛЬ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА В СОРБЦИИ ПАУ ПОЧВАМИ И ВОДНЫМИ ОСАДКАМИ**

Ранние исследования сорбции ПАУ почвами и водными осадками обнаружили корреляцию содержания углерода сорбента и его сорбционной способности по отношению к ПАУ. Однако химическая природа соединений углерода, обеспечивающих высокую сорбционную способность почв и осадков, долгое время оставалась неизвестной исследователям. Потребовалось целое десятилетие для накопления экспериментального материала, способного пролить свет на этот вопрос.

Важным с практической точки зрения направлением исследований было определение состава природных вод, содержащих загрязнённые ПАУ водные осадки. Целью этих работ было изучение миграции ПАУ из загрязнённых осадков в окружающую среду. Исследователи определяли состав так называемой воды пор (*porewater*), заполняющей пространство между частицами осадка. На этом пути были получены интересные результаты, имеющие отношение к природе вещества в составе почв и осадков, связывающего ПАУ. *Socha* и *Carpenter* [88] нашли концентрацию ПАУ в воде пор и в составе осадков Пьюджет–Саунда (штат Вашингтон).

Осадки в этой местности загрязнены ПАУ из двух различных источников. Первый источник ПАУ – продукты горения ископаемого топлива, осаждающиеся на поверхность почвы и природных вод из атмосферы. Второй источник – промышленное предприятие, одним из отходов которого является креозот. Исследователи выяснили, что, в зависимости от источника, молекулы ПАУ связываются с осадком в большей или меньшей степени. Экспериментально определённое значение концентрации ПАУ в природных водах, соприкасающихся с загрязнёнными креозотом осадками, хорошо согласуется со значением, рассчитанным по формулам теории распределения.

В противоположность этому в составе природных вод, соприкасающихся с осадками, загрязнёнными ПАУ пирогенного происхождения, исследователям не удалось обнаружить даже следов ПАУ, хотя концентрация ПАУ в составе осадков была весьма высокой. Они сделали вывод о том, что ПАУ пирогенного происхождения прочно удерживаются водными осадками, и соответствующее равновесие не может быть описано теорией распределения. К аналогичному выводу пришли *Readman et al.* [89], изучавшие загрязнённые ПАУ осадки реки Теймар (Великобритания). Они обнаружили, что содержание ПАУ в составе осадков в 2–5 раз превышает количество, требуемое теорией распределения, что указывает на аномально высокую сорбционную способность таких осадков.

Пирогенное происхождение ПАУ, особо прочно связанных с почвами и осадками, навело исследователей на мысль о частицах аморфного углерода (древесного угля, сажи), взаимодействующих с ПАУ в составе таких сорбентов. Отмечая пониженную концентрацию ПАУ в воде пор Бостонской бухты, *McGroddy и Farrington* [90] предположили, что пирогенные ПАУ сорбируются осадками, связанными с частицами сажи. *Maruya et al.* [91] исследовали распределение ПАУ между осадками и водой пор в террасах илистого грунта Сан-Франциско. Они отметили неоднородность в сорбционных свойствах различных фракций осадка и предположили, что причина этой неоднородности заключается в гетерогенности рас-

пределения органического углерода, особенно частиц сажи, в составе этих фракций. *Næs et al.* [92] изучали распределение ПАУ между водной фазой, растворёнными органическими веществами и осадком сточных вод предприятия по производству алюминия. Они нашли константы сорбции, на порядок превышающие значения, требуемые теорией распределения. Авторы показали, что частицы сажи, содержащиеся в осадке, оказывают существенное влияние на распределение ПАУ в данной системе.

Исследователи, занимающиеся изучением взаимодействия ГОС с почвами и осадочными горными породами, также обратили внимание на исключительно важную роль частиц, содержащих аморфный углерод, в процессах сорбции ГОС. Так, *Grathwohl* [93] выяснил, что содержащие аморфный углерод природные сорбенты (лигнит, битумный уголь и антрацит) поглощают ГОС намного эффективнее, чем молодые почвы и осадочные породы. Константы сорбции при этом отличаются более чем на порядок. *Klineidame et al.* [94] исследовали сорбцию фенантрена различными фракциями осадочных пород. Они пришли к выводу об определяющей роли органического вещества, содержащегося в осадочных породах, в процессе сорбции фенантрена. Исследователи обнаружили максимальные значения констант сорбции ПАУ для частиц древесного и каменного угля, которые содержатся в зёрнах песчаника и известняка. В статье [95] *Rügner et al.* сделали вывод о влиянии древесного и каменного угля, содержащегося в гранулах осадочных пород, на скорость сорбции фенантрена. *Karapanagioti et al.* [96] исследовали сорбцию фенантрена различными фракциями речных осадков аллювиального происхождения. Они нашли максимальные значения констант сорбции ПАУ для фракций, содержащих частицы угля. Поглощение фенантрена такими фракциями характеризуется нелинейными изотермами и медленной скоростью сорбции.

Гипотезу о том, что нелинейные изотермы сорбции ГОС почвами и осадками при низких концентрациях поглощаемого вещества обусловлены присутствием примесей, подобных древесному углю, выдвинул *Chiou* [97]. Он также предположил, что эти при-

меси, содержащие аморфный углерод, характеризуются развитой поверхностью. В дальнейшем *Chiou et al.* [98] использовали идею о таких примесях в составе органического вещества почвы для интерпретации нелинейных изотерм сорбции ГОС с позиций теории распределения. Они исследовали сорбцию ряда полярных и неполярных органических соединений торфяной и минеральной почвами. Авторы использовали параметр  $C_e/S_w$  ( $C_e$  – концентрация соединения,  $S_w$  – его водная растворимость) для сравнения сорбционной способности различных соединений.

Для относительно низких значений параметра  $C_e/S_w$  авторы получили нелинейные изотермы сорбции всех соединений. Сорбция неполярных соединений характеризуется нелинейными изотермами в интервале 0,010–0,015 параметра  $C_e/S_w$ , тогда как сорбция полярных соединений – в интервале 0,10–0,13. Для других значений параметра  $C_e/S_w$  исследователи получили линейные изотермы сорбции всех соединений. Изгиб изотерм сорбции в большей степени выражен для полярных соединений и торфяной почвы, в меньшей степени – для неполярных соединений и минеральной почвы.

*Chiou et al.* исследовали также конкурентную сорбцию двойных систем. Они выяснили, что сорбция неполярного соединения в присутствии малого количества вещества любой полярности характеризуется линейными изотермами. Сорбция полярного соединения (для соответствующих значений параметра  $C_e/S_w$ ) характеризуется нелинейными изотермами в присутствии значительных количеств неполярного вещества, но даже малые количества полярного вещества изменяют характер изотерм сорбции – они становятся линейными.

Результаты этой работы позволили авторам сделать следующие выводы. Сорбция неполярных соединений происходит в основном по механизму распределения. Специфические взаимодействия (по типу адсорбции) подавляются даже малыми количествами вещества любой полярности. Сорбция полярных соединений может происходить как по механизму распределения (особенно в присутствии полярного вещества), так и по механизму адсорбции,

причём неполярные вещества не способны подавить специфические взаимодействия, ответственные за второй механизм.

*Chiou et al.* предположили, что ответственными за специфические взаимодействия могут быть углеродсодержащие частицы, подобные древесному углю. По мнению авторов, они присутствуют в ничтожных количествах в органическом веществе почв и осадков и могут обнаруживать своё действие при очень низких концентрациях поглощаемого вещества, обуславливая специфические взаимодействия по типу адсорбции, имеющие следствием нелинейные изотермы сорбции и эффект конкуренции ГОС. В дальнейшем в этой главе мы будем использовать термин «углеродсодержащий» не в смысле содержания углерода как химического элемента, а со значением содержания углерода как простого вещества.

Анализируя литературные данные, *Gustafsson et al.* [99] предположили, что поглощение ПАУ природными сорбентами во многом обусловлено присутствием в материале почв и осадков углеродсодержащих частиц, подобных саже. Для учёта сорбции ГОС такими частицами они модифицировали теорию распределения. Исследователи ввели константу  $K_{sc}$ , характеризующую процесс сорбции ГОС углеродсодержащими частицами, и выдвинули гипотезу о том, что общая константа сорбции ГОС почвами и осадками  $K_d$  является линейной комбинацией традиционной константы  $K_{oc}$  и константы  $K_{sc}$ .

Далее авторы предположили, что значения константы  $K_{sc}$  могут быть успешно аппроксимированы значениями константы  $K_{ac}$ , характеризующей процесс сорбции ГОС активированным углем. Значения констант  $K_{ac}$  определены и табулированы для огромного количества органических соединений, так что задача определения общей константы сорбции ГОС почвами и осадками  $K_d$  состоит в определении доли углеродсодержащих веществ, подобных саже, в исследуемом образце. Для решения этой задачи *Gustafsson et al.* предложили оригинальный метод, суть которого заключается в термическом окислении углеродсодержащих веществ и удалении карбонатов с помощью соляной кислоты. Селективность метода

исследователи проверили на ряде образцов почв и осадков известного состава.

Другой метод учёта содержания сажи в почвах и осадках и её участия в процессах сорбции ГОС предложили *Zhou et al.* [100]. Они исследовали распределение флуорантена и пирена в суспендированных осадках реки Хамбер (Великобритания). Полученные этими авторами константы сорбции на 1–3 порядка превосходили значения, требуемые теорией распределения. Исследователи измерили количество сажи в осадке и предложили усовершенствованную модель распределения, учитывающую сорбцию ПАУ этой частью осадка. Введённая ими константа сорбции  $K_{ps}$  оказалась в хорошем согласии с опытными данными. Также исследователи подтвердили *solids effect* – уменьшение константы сорбции с увеличением концентрации суспендированного осадка в водной фазе. Методику количественного учёта молекул ПАУ, связанных с частицами сажи, предложили *Jonker* и *Koelmans* [101]. Способ определения ПАУ в этом случае основан на твёрдофазной экстракции полиформальдегидом. Авторы показали, что ПАУ поглощаются полимером в соответствии с теорией распределения, сорбция характеризуется линейными изотермами, константы коррелируют с коэффициентами октанол-водного распределения  $K_{ow}$  ПАУ.

В статье [102] *Accardi-Dey* и *Gschwend*, следуя Новакову, предложили называть частицы аморфного углерода, ответственного за сорбцию ГОС почвами и осадками, «чёрным углеродом». Они выдвинули гипотезу о существовании двух механизмов связывания ГОС водными осадками: абсорбции в фазу органического вещества осадка и адсорбции на поверхность чёрного углерода. Для количественного учёта сорбции ГОС фракцией чёрного углерода авторы предложили нелинейное соотношение, в котором общая константа сорбции связана с концентрацией ГОС степенной зависимостью. Чтобы изучить процесс сорбции ПАУ чёрным углеродом, исследователи удалили из осадка Бостонской бухты органические вещества путём нагревания осадка до 375°C в течение суток. Они получили нелинейные изотермы сорбции ПАУ и нашли значения констант. Рассчитанные в соответствии с предложенной



авторами формулой значения констант сорбции оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными. Авторы предположили, что нелинейные изотермы сорбции ПАУ почвами и осадками обусловлены присутствием в составе таких сорбентов чёрного углерода. В дальнейшем *Accardi-Dey* и *Gschwend* осуществили ревизию литературных данных по сорбции ПАУ почвами и осадками с целью доказать, что процесс сорбции состоит из абсорбции органическим веществом почвы (осадка) и адсорбции на поверхность чёрного углерода [103].

Большое количество работ посвящено изучению распределения ПАУ в системе «вода–сажа». Так, *Bucheli* и *Gustafsson* [104] нашли значения констант сорбции нафталина, флуорена, фенантрена и пирена образцом сажи, полученным при сгорании топлива в дизельном двигателе. Авторы получили высокие значения констант, в 35–250 раз превосходящие значения, требуемые теорией распределения. В то же время они соответствовали значениям расчётных констант  $K_{sc}$ , формулы которых были предложены одним из авторов ранее [99].

По мнению исследователей, эти данные подтверждают особую роль аморфного углерода в процессе поглощения ГОС природными сорбентами. На основании данных кинетики сорбции исследователям удалось доказать, что поглощение ПАУ ограничено поверхностью частиц сажи, т.е. в данном случае имеет место типичная адсорбция. Исследование сорбции ПАУ сажей, древесным углем и другими продуктами, образующимися при сжигании углеродсодержащих материалов, осложняется тем фактом, что некоторое количество ПАУ изначально содержится в составе таких продуктов. Поэтому возникает проблема разделения «естественных» ПАУ, содержащихся в сорбенте, и ПАУ, внесённых в систему извне в ходе эксперимента. Аномально высокие значения констант сорбции могут быть обусловлены наличием в составе сорбента «естественных» ПАУ.

*Jonker* и *Koelmans* исследовали распределение ряда ПАУ и других ГОС между водой, различными типами сажи и углеродсодержащими материалами, по свойствам напоминающими сажу

[105]. Авторы исследовали равновесие как для «естественных» ПАУ, присутствующих в сорбенте до начала эксперимента, так и для ПАУ, внесённых в раствор извне (для отличия их друг от друга внесённые в ходе эксперимента ПАУ были помечены дейтерием). Они обнаружили очень высокую степень сорбции, которая выражается константами порядка  $10^{10}$ . Аномально высокие значения констант сорбции навели исследователей на мысль о том, что «естественные» ПАУ очень прочно связаны с сорбентом и практически не участвуют в равновесном распределении с водной фазой. Они связаны с ПАУ прочными, вероятно,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями и в очень малой степени диффундируют в раствор. Дополнительное количество ПАУ, введённое в систему в ходе эксперимента, сорбируется в порах сажи (по механизму заполнения пор) и участвует в обменном равновесии с раствором.

Как показали результаты экспериментов, наибольшую степень сорбции имеют плоские молекулы, вероятно, они легче заполняют поры материала. Авторы не исключили возможности специфического  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия с материалом пор сорбента и для дополнительно добавленных молекул ПАУ. «Естественные» ПАУ в составе углеродсодержащих частиц искажают результаты экспериментов по исследованию сорбции ПАУ. Поэтому возможно более точная оценка количества «естественных» ПАУ в составе сорбентов приобретает особое значение в такого рода исследованиях.

*Jonker* и *Koelmans* [106] экстрагировали «естественные» ПАУ из трёх образцов, содержащих аморфный углерод, различными органическими растворителями. Они поставили перед собой задачу определить наиболее эффективный растворитель и получить дополнительные данные о механизмах связывания ПАУ сажей и аналогичными материалами. Наибольшее количество ПАУ исследователи экстрагировали смесью толуола и метанола в соотношении 1:6. На основании экспериментальных данных они предположили, что экстракция ПАУ осуществляется в две стадии. Первая стадия – набухание сорбента, затем следует вторая стадия – перемещение молекул ПАУ из матрицы сорбента в раствор. Подобное перемещение осуществляется при непосредственном участии мо-

лекул растворителя. Неполлярные молекулы ПАУ слабо взаимодействуют с молекулами воды, а потому вторая стадия в водных растворах происходит медленно и характеризуется меньшим выходом по сравнению с органическими растворителями. Это, по мнению авторов, является одной из причин прочного связывания ПАУ с углеродсодержащими материалами и пониженной концентрации ПАУ в водных растворах.

В качестве примесей, содержащих аморфный углерод, могут выступать не только сажа и древесный уголь, но также и нефть. *Jonker et al.* [107] выполнили уникальное исследование сорбции ПАУ водными осадками, загрязнёнными нефтью. Три различных вида нефти были внесены в образцы морского осадка в количестве от 0 до 100 г/кг. Эксперименты по исследованию сорбции ПАУ такими осадками были выполнены как сразу после загрязнения осадков нефтью, так и спустя некоторое время, необходимое для выветривания нефти. Исследователи выяснили, что степень сорбции ПАУ зависит от молекулярной массы ПАУ, количества внесённой нефти и степени выветривания. Незначительное количество добавленной нефти уменьшает степень сорбции ПАУ, вероятно, из-за эффекта конкуренции. Добавление нефти в количестве выше определённого порогового значения (15% по массе) приводит к повышению степени сорбции ПАУ по сравнению с исходным осадком. Авторы предположили, что причиной в этом случае является поглощение ПАУ двумя фазами (нефти и осадка). Исследователи обнаружили, что образцы осадка с нефтью после выветривания обладают повышенной сорбционной способностью по отношению к низкомолекулярным ПАУ. Константы сорбции в этом случае превосходят аналогичные величины не только для свежей нефти, но и для сажи. В случае высокомолекулярных ПАУ такого эффекта не наблюдается. Авторы пришли к выводу, что степень загрязнения нефтью природных сорбентов имеет определяющее значение для их сорбционной способности по отношению к ПАУ.

*Cornelissen и Gustafsson* [108] оценили роль чёрного углерода в сорбции фенантрена водным осадком. Они исследовали поглощение фенантрена исходным осадком, а также двумя его фракциями,

полученными в результате последовательного удаления из водного осадка низкомолекулярных и высокомолекулярных органических веществ. Последнюю фракцию, которая представляла собой продукт нагревания сухого образца осадка при температуре 375°C в течение 18 часов, авторы считали «чёрным углеродом». Авторы получили изотермы сорбции в широком интервале концентраций фенантрена. Изотермы сорбции фенантрена осадком и его первой фракцией оказались почти линейными, тогда как изотермы сорбции чёрным углеродом – нелинейными. Сорбционная способность чёрного углерода превысила сорбционную способность осадка и его первой фракции. В случае осадка этот эффект можно объяснить конкуренцией «естественных» ПАУ и фенантрена, введённого в систему в ходе эксперимента.

Авторы пришли к выводу, что при низких концентрациях фенантрена его сорбция происходит на поверхности чёрного углерода, тогда как при высоких концентрациях имеет место сорбция ПАУ другими фракциями органического вещества осадка. Таким образом, сорбция ПАУ «чёрным углеродом» аналогична сорбции ПАУ жёстким конденсированным доменом органического вещества почвы. Возможно, что углеродсодержащие частицы являются составным компонентом этой ригидной стеклообразной органической матрицы. Подробные сведения о роли углеродсодержащих частиц в сорбции ГОС можно найти в исчерпывающем обзоре [109].

В заключительной части главы о роли аморфного углерода в сорбции ПАУ почвами и водными осадками следует уделить внимание керогену и негидролизуемому углероду. Кероген – это фракция органических веществ в осадочных горных породах. Она представляет собой смесь высокомолекулярных органических веществ, близких по свойствам к липидам, воскам и углеводородам. Кероген является одним из возможных предшественников нефти. Сорбционные свойства керогена по отношению к ПАУ интенсивно изучались рядом исследователей.

*Song et al.* [110] предложили методику фракционирования органического вещества почвы или осадка, позволяющую получить

четыре фракции: 1) ГК, чёрный углерод и кероген; 2) кероген и чёрный углерод; 3) ГК; 4) чёрный углерод. Образцы почв и осадков были собраны в пригороде Кантона (Гуаньчжоу) – быстро развивающегося индустриального центра Китая.

Результаты анализа состава фракций показали, что чёрный углерод и кероген составляют от 57,8 до 80,6% органического углерода, а относительное содержание чёрного углерода изменяется в пределах от 18,3 до 41,0% органического углерода почвы (осадка). Авторы пришли к выводу о том, что чёрный углерод и кероген являются главными углеродсодержащими компонентами почв и осадков индустриальных районов. Анализ образцов показал, что размер частиц чёрного углерода и керогена варьирует от нескольких микрон до 0,1 мм, они характеризуются низкими значениями отношений О/С и Н/С, а также низким содержанием кислородсодержащих функциональных групп. Чёрный углерод – пористое вещество, гетерогенное по своей природе. Исследователи предположили, что органическая часть гумина – негидролизуемой фракции почв и осадков – состоит в значительной мере из чёрного углерода и керогена.

В следующей статье *Song et al.* [111] изучили сорбционные свойства выделенных фракций по отношению к нафталину и фенантрону. Исследователи получили нелинейные изотермы. Изгиб изотермы был особенно велик для фракций чёрного углерода и керогена, они же продемонстрировали максимальную сорбционную способность по отношению к ПАУ. Авторы пришли к выводу, что чёрный углерод и кероген играют важнейшую роль в процессах сорбции и биodeградации ПАУ в природе. Сорбционная способность чёрного углерода и керогена превосходит сорбционную способность всего образца почвы (осадка). Отсюда авторы заключили, что эта фракция в связанном состоянии в почве или осадке теряет свои сорбционные свойства по отношению к ГОС. Одной из причин снижения сорбционной активности чёрного углерода и керогена в составе почв и осадков может быть адсорбция на поверхности их частиц ГК и низкомолекулярных органических веществ. Ответ на вопрос о снижении сорбционных свойств чёрного

углерода в составе органического вещества почв и осадков был получен в исследовании *Cheng et al.* [112]. Эти авторы изучили влияние ГК, сорбированных на поверхности чёрного углерода, на его сорбционные свойства по отношению к фенантрено. Они обнаружили значительное снижение сорбционных свойств чёрного углерода, частицы которого были покрыты слоем ГК. Авторы нашли положительную корреляцию между таким снижением и степенью ароматичности ГК. Они объяснили наблюдаемые явления эффектом конкуренции ГК и фенантрена за сорбционные сайты на поверхности чёрного углерода. Корреляция между степенью ароматичности ГК и уменьшением сорбционных свойств чёрного углерода наводит на мысль о предпочтительной сорбции ароматических молекул (или ароматических фрагментов макромолекул ГК) на поверхности чёрного углерода сравнительно с алифатическими молекулами и фрагментами.

*Ran et al.* [113] исследовали сорбцию фенантрена фракциями негидролизующего углерода и чёрного углерода ряда образцов почв и осадков индустриального района Китая. Они получали негидролизующий углерод в виде остатка после гидролиза образца почвы или осадка соляной, плавиковой и трифторуксусной кислотами. Для получения чёрного углерода исследователи нагревали негидролизующий углерод в течение 24 часов при температуре 375°C. Экспериментальные данные сорбции фенантрена они аппроксимировали нелинейными изотермами. Авторы обнаружили, что константы сорбции фенантрена негидролизующим углеродом в 1,7–7,7 раз превосходят константы сорбции фенантрена исходными образцами почв и осадков. Чёрный углерод практически не отличается от негидролизующего углерода по своей сорбционной способности. Авторы нашли корреляцию сорбционной способности негидролизующего углерода и отношения Н/С, а также содержания алифатического углерода. В то же время корреляции с содержанием ароматического углерода исследователи не обнаружили. Таким образом, по своим сорбционным свойствам негидролизующий углерод напоминает гумин. Авторы предположили, что негидролизующий углерод является важнейшим компонентом ор-

ганического вещества почвы в процессах сорбции ПАУ. Эта гипотеза нашла подтверждение в работе *Sun et al.* [114], которые исследовали зависимость сорбционных свойств по отношению к фенантреноу от размера частиц водного осадка. Они выяснили, что чем меньше размер частиц осадка, тем большее количество негидролизующего углерода содержит фракция этих частиц, и тем большими сорбционными способностями по отношению к фенантреноу она обладает.

Обобщая экспериментальные результаты, можно сделать следующие выводы. Органическое вещество почвы представляет собой совокупность двух доменов – аморфного эластичного и жёсткого конденсированного. Аморфный эластичный домен состоит из углеводных, разветвлённых алифатических, полиметиленовых и липидных фрагментов, большая часть которых связана с минеральными компонентами почвы. Этот домен обладает значительной сорбционной ёмкостью по отношению к ПАУ. Главная роль в сорбции ПАУ внутри этого домена принадлежит полукристаллическим полиметиленовым фрагментам. Сорбция ПАУ аморфным эластичным доменом происходит по механизму распределения, хорошо аппроксимируется линейными изотермами. Связь с минеральными компонентами ограничивает сорбционную способность этого домена. Сорбция в водных растворах затрудняется также гидрофобными свойствами почти всех его компонентов (за исключением углеводных фрагментов). Аморфный эластичный домен быстро поглощает ПАУ и также легко подвергается десорбции. Явление гистерезиса при этом не наблюдается. Большая часть аморфного эластичного домена, связанного с минеральными компонентами почвы, образует фракцию гумина и негидролизующего углерода.

Жёсткий конденсированный домен состоит из ароматических фрагментов и конденсированных ароматических ядер, замещённых кислородсодержащими и азотсодержащими функциональными группами. Этот домен в меньшей степени связан с минеральными компонентами почвы. Благодаря полярным функциональным группам его отдельные фрагменты растворимы в воде. Сорбционная ёмкость конденсированного домена уступает аналогич-

ному параметру эластичного домена. Конденсированный домен связывает ПАУ по механизму адсорбции, не исключены в этом случае специфические межмолекулярные взаимодействия. Сорбция ПАУ конденсированным доменом аппроксимируется изотермами Фрейндлиха. Она сопровождается явлениями медленной сорбции и гистерезиса. Большая часть конденсированного домена, не связанная с минеральными компонентами, образует фракцию ФК и ГК. К этому домену относятся также углеродсодержащие частицы (аморфный углерод), обладающие повышенными сорбционными свойствами по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАУ С РАСТВОРЁННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОЧВ И ВОДНЫХ ОСАДКОВ**

Обзор исследований по взаимодействию ПАУ с растворёнными в воде ГК и ФК – весьма сложная задача. И дело не только в том, что этому вопросу посвящено значительное число статей, сообщающих, зачастую, противоречивую информацию. Главная проблема заключается в выделении самого предмета, в проведении грани между процессами взаимодействия ГОС с почвами и осадками и процессами взаимодействия ГОС с коллоидными растворами природных сорбентов и их фракций. К тому же, в отличие от процессов сорбции ГОС почвами и осадками, которые экспериментально исследуются одним методом (с незначительными модификациями), для изучения процессов взаимодействия ГОС с растворами ГК и ФК предложено не менее пяти различных экспериментальных методик. Понятно, что сравнивать результаты, полученные с их помощью, весьма затруднительно. Чтобы иметь возможность обсуждать эти результаты, необходимо предварительно кратко охарактеризовать сами методы и те исследования, в которых они были впервые предложены.



## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАУ С РАСТВОРЁННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОЧВ И ВОДНЫХ ОСАДКОВ

Одной из первых работ, посвящённых исследованию взаимодействия ГОС с растворёнными органическими веществами почв и водных осадков, была статья *Wershaw et al.* [115]. Основываясь на снижении поверхностного натяжения воды в присутствии гумата натрия, они предположили, что гумат натрия может повысить водную растворимость ГОС путём солюбилизации. Проведённые авторами эксперименты не только подтвердили это предположение, но и позволили высказать дополнительные гипотезы о механизме взаимодействия ГОС и ГВ. Исследователи пришли к выводу о незначительной роли заряженных функциональных групп ГВ в процессе взаимодействия с ГОС. Также они доказали диспергирование микрочастиц ГОС, взвешенных в водной фазе, при добавлении гумата натрия.

Некоторые новые соображения о возможных механизмах взаимодействия ГОС и растворённых органических веществ высказали *Hassett* и *Anderson* [116]. Они поддержали идею *Wershaw et al.* о том, что растворённые в воде органические вещества почв и осадков (РОВ) обладают поверхностно-активными свойствами. Исследователи предположили, что ГОС связываются с гидрофобными участками молекул РОВ, такими как углеводородные цепи, и образующиеся комплексы стабилизируются в водной фазе за счёт гидрофильных участков тех же молекул (карбоксильных, гидроксильных и фенольных групп). *Hassett* и *Anderson* получили экспериментальные данные, подтверждающие взаимодействие некоторых ГОС с высокомолекулярными органическими веществами, присутствующими в речной воде. Они выяснили также, что облучение речной воды УФ-светом нейтрализует это взаимодействие. Экспериментальный метод, использованный авторами статей [115–116], вкратце может быть описан следующим образом. К известному количеству ГОС, помеченного радиоактивным углеродом, прибавляют раствор ГВ (или РОВ). Затем экстрагируют ГОС органическим растворите-

лем и определяют его количество в экстракте с помощью жидкостной сцинтилляции. По разности находят количество ГОС, связанного с ГВ (или РОВ), и делают вывод об эффективности взаимодействия. Этот метод, в общем, аналогичен методам исследования сорбции ГОС почвами и осадками. *Wershaw et al.* [115] предприняли попытку аппроксимировать полученные экспериментальные данные уравнением Лэнгмюра и построить соответствующие изотермы сорбции. Однако законность подобного приёма вызывала сомнения у многих исследователей.

Принципиально новый метод исследования взаимодействия ПАУ и ГВ предложили *Roemelt* и *Seitz* [117]. В своей работе они изучали связывание перилена и ФК в смеси воды и глицерина. Для исследования взаимодействия *Roemelt* и *Seitz* использовали изменение поляризации флуоресценции перилена в присутствии ФК. Они предложили формулы расчёта константы равновесия для связывания перилена и ФК из данных поляризации флуоресценции, а также концентраций обоих веществ. Исследователи выяснили, что минимальная концентрация ФК, необходимая для связывания этих веществ с периленом, имеет порядок  $10^{-6}$  М. Дальнейшее повышение концентрации ФК не изменяет их степень связывания с ПАУ. Константа связывания имеет порядок  $10^6$ , что указывает на значительное сродство перилена к ФК. Авторы обнаружили, что константа связывания практически не зависит от pH. Это навело исследователей на мысль, что в связывании ПАУ не принимают участие карбоксильные и гидроксильные группы, ведь они изменяют своё состояние (ионизуются) при увеличении pH.

*Roemelt* и *Seitz* пришли к выводу, что макромолекулы ФК обладают гидрофобными участками, способными связывать молекулы перилена. Также они отметили диспергирование крупных частиц перилена, распределённых в растворителе, при добавлении ФК. Исследователи предположили, что частицы перилена покрыты слоем макромолекул ФК. При этом сами частицы связаны с гидрофобными участками ФК, в то время как полярные функциональные группы в составе ФК обращены к растворителю. При увеличении концентрации ФК количество таких молекулярных агре-

готов может увеличиваться, что и обуславливает возможность диспергирования частиц перилена.

Ещё один метод исследования взаимодействия ГОС с ГВ предложили *Carter* и *Suffet* [118]. Для изучения связывания ДДТ с растворёнными ГВ они использовали технику диализа. Авторы предложили использовать для описания процесса взаимодействия термины «связывание» (*binding*) и «ассоциация» (*association*), чтобы избежать неявного указания на механизм явления, который раскрыт далеко не полностью. Исследователи отвели главную роль в связывании ГОС дисперсионным силам межмолекулярного взаимодействия. Они обнаружили повышение степени связывания при уменьшении pH, увеличении ионной силы раствора, а также в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . *Carter* и *Suffet* объяснили влияние этих факторов нейтрализацией заряда макромолекул ГВ, изменением их конформации и образованием гидрофобных ассоциатов. По мнению исследователей, подобные изменения макромолекул ГВ способствуют связыванию ГОС. *Carter* и *Suffet* не удалось удовлетворительно интерпретировать лишь одно обнаруженное ими явление – уменьшение степени связывания ГОС и ГВ при увеличении концентрации гуминовых веществ.

*Landrum et al.* [119] использовали ПАУ для апробации оригинального метода исследования взаимодействия ГОС и ГК. Предполагая, что связанные с гуминовыми веществами молекулы ПАУ могут быть полностью отделены от «свободных» молекул, эти исследователи применили обращенно-фазовую жидкостную хроматографию для оценки коэффициентов распределения. Они выяснили, что коэффициенты распределения не зависят от концентрации ГОС, но обратно пропорциональны концентрации органического углерода в растворе.

*McCarthy* и *Jimenez* [120] предложили называть «растворённым гуминовым веществом» ту часть ГВ, которая остаётся в растворе после центрифугирования и пропускания его через фильтр с размером пор 0,3 мкм. Авторы подчеркнули, что это – чисто функциональное определение, оно не характеризует физико-химическое состояние вещества в растворе. Они также использовали термины

«связывание» и «ассоциация», не предполагая конкретный механизм взаимодействия ПАУ с ГВ. В своей работе *McCarthy* и *Jimenez* применили метод диализа, а также новый для подобного рода исследований экспериментальный приём – тушение флуоресценции. Степень связывания ГВ с ПАУ они оценивали по отношению интенсивности флуоресценции ПАУ исходного раствора к интенсивности флуоресценции ПАУ в присутствии ГВ. Авторы отметили корреляцию между гидрофобностью ПАУ и сродством к ГВ. Они обнаружили, что степень связывания с ГВ бенз(*a*)пирена, бензантрацена и антрацена слегка уменьшается при увеличении концентрации ГВ. Связывание бенз(*a*)пирена оказалось полностью обратимым, процесс взаимодействия занимал не более 5–10 минут.

Экспериментальный метод исследования взаимодействия ПАУ с растворёнными гуминовыми веществами, основанный на тушении флуоресценции ПАУ, разработали *Gauthier et al.* [121]. Они предложили для оценки взаимодействия использовать модифицированное уравнение Штерна–Фольмера, связывающее отношение интенсивности флуоресценции ПАУ исходного раствора к интенсивности флуоресценции ПАУ в присутствии ГВ с концентрацией ГВ. Величина константы в этом уравнении характеризует степень взаимодействия ПАУ с ГВ. Для апробации метода *Gauthier et al.* использовали пирен, антрацен и фенантрен. Авторы продемонстрировали хорошую корреляцию полученных констант со значениями аналогичных величин, рассчитанными другими методами. Метод, разработанный этими исследователями, с незначительными изменениями использовался в дальнейшем большинством авторов, изучающих взаимодействия ПАУ с растворёнными гуминовыми веществами.

Сравнительно простой метод исследования взаимодействия ГОС с ГК и ФК предложили *Laor* и *Rebhun* [122]. Суть метода заключается в связывании ГОС растворёнными ГВ и дальнейшем осаждении ГВ сульфатом алюминия. Степень взаимодействия ГОС и ГВ оценивают по количеству ГОС в растворе над осадком. Одним из преимуществ метода, по мнению авторов, является возможность исследовать взаимодействие ГВ с нефлуоресцирующи-

ми ГОС. Однако для апробации метода *Laor* и *Rebhun* выбрали фенантрен, антрацен, пирен и флуорантен. Исследователям удалось показать хорошую корреляцию коэффициентов связывания с константами взаимодействия ГВ и ПАУ, полученными другими методами.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТЕПЕНЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПАУ

В статье [123] *Gauthier et al.* подробно охарактеризовали 14 образцов ГВ и сопоставили полученные результаты с коэффициентами распределения пирена ( $K_{oc}$ ) в этих образцах. Для четырех образцов ГК была найдена значительная корреляция содержания ароматического углерода (определённого методом ЯМР спектроскопии) и  $K_{oc}$  ( $r = 0,997$ ). Также была обнаружена корреляция  $K_{oc}$  и коэффициентов поглощения на длине волны 272 нм ( $r = 0,95$ ) для всех образцов ГВ. Поглощение на длине волны 272 нм обусловлено  $\pi$ - $\pi^*$ -переходами и характерно для ароматических соединений с сопряжёнными двойными связями. Четыре образца ГК, обнаружившие корреляцию  $K_{oc}$  и содержания ароматического углерода, показали высокую корреляцию  $K_{oc}$  и коэффициентов поглощения на длине волны 254 нм ( $r = 0,997$ ), а также корреляцию  $K_{oc}$  и отношения количества атомов водорода к количеству атомов углерода Н/С ( $r = 0,985$ ). Все образцы ГВ обнаружили значительно меньший коэффициент корреляции  $K_{oc}$  и Н/С ( $r = 0,69$ ), однако исключение из их числа трёх ФК повысило коэффициент корреляции до  $r = 0,92$ .

На основании полученных данных *Gauthier et al.* сделали вывод о высокой корреляции  $K_{oc}$  и количества двойных связей в образце ГВ. Двойные связи, по мнению авторов, обуславливают высокую степень поляризуемости молекул ГВ, благоприятствуя Вандер-Ваальсовым взаимодействиям с ПАУ. Авторы пришли к выводу, что сродство ГВ к пирену повышается с увеличением их аро-

матичности. Ароматические структуры, содержащие сопряжённые двойные связи, легко поляризуются, а потому способны взаимодействовать друг с другом подобно наведённым диполям. Авторы подчеркнули, что для характеристики сродства ГВ к ПАУ недостаточно привести данные о содержании углерода в образце ГВ. Достоверный прогноз свойств ГВ в отношении ПАУ требует определения структурных фрагментов ГВ, в состав которых входит этот углерод.

В исследовании [124] *De Paolis* и *Kukkonen* сравнили коэффициенты распределения  $K_{oc}$  бенз(а)пирена в ряду ГК и ФК с некоторыми свойствами гумусовых кислот. Они обнаружили, что значения  $K_{oc}$  уменьшаются с увеличением отношения суммарного количества атомов азота и кислорода к количеству атомов углерода  $(O+N)/C$  в образце гумусовых кислот. Авторы использовали отношение  $(O+N)/C$  как параметр, характеризующий полярность этих веществ. Также *De Paolis* и *Kukkonen* нашли, что значения  $K_{oc}$  увеличиваются с возрастанием отношения количества атомов водорода к количеству атомов кислорода  $H/O$  в образце гумусовых кислот. Это отношение авторы рассматривали как показатель окисления ГК и ФК.

В итоге *De Paolis* и *Kukkonen* пришли к выводу, что степень связывания бенз(а)пирена гумусовыми кислотами тем выше, чем менее полярным является образец гумусовых кислот и чем меньше кислородных функциональных групп он содержит. Они отметили десятикратное превосходство связывающей способности ГК по сравнению с ФК, а также сильное сродство к пирену ГК почв и осадков по сравнению с ГК природных вод. *De Paolis* и *Kukkonen* указали на ароматичность ГК как на важнейшее условие эффективного связывания гидрофобных органических соединений, объясняющее сравнительную активность ГК и ФК при взаимодействии с бенз(а)пиреном. Авторы выяснили, что изменение pH практически не влияет на степень связывания бенз(а)пирена и ГК, максимум взаимодействия с ПАУ для различных образцов ГК приходится на различные, но мало отличающиеся друг от друга значения (pH 5–6).

Изучению влияния индивидуальных свойств ГВ на их взаимодействие с пиреном посвящена статья *Chin et al.* [125]. В работе была отмечена корреляция между коэффициентом связывания и молекулярной массой, коэффициентом экстинкции на длине волны 280 нм, а также ароматичностью. Они наблюдали значительно более сильное взаимодействие с пиреном коммерческого препарата ГК фирмы *Aldrich* по сравнению с другими образцами ГВ. В работе [126] Н.Ю. Яценко с соавт. определили константы ассоциации 27 образцов гумусовых кислот почв, торфов и природных вод с пиреном, флуорантеном и антраценом. Авторы изучили их связывание в зависимости от pH и ионной силы среды. Представительная выборка препаратов гумусовых кислот позволила исследователям сделать объективные заключения о влиянии pH и ионной силы раствора на константы ассоциации. Они обнаружили уменьшение значений констант ассоциации по мере возрастания как pH, так и ионной силы. На основании полученных данных Н.Ю. Яценко с соавт. сделали предположение о вкладе донорно-акцепторного взаимодействия в связывание ГФК с ПАУ, осуществляемого посредством образования комплексов с переносом заряда (КПЗ).

Корреляции коэффициентов распределения тех же ПАУ и 26 образцов ГВ с дескрипторами ароматичности были найдены в работе И.В. Перминовой с соавт. [127]. Среди индивидуальных дескрипторов наиболее значительной была корреляция  $K_{oc}$  и  $C_{Ar-H,C}$  (эта величина характеризует содержание ароматического углерода, связанного с водородом или алкильными группами). Много меньшие корреляции были обнаружены между  $K_{oc}$  и атомным отношением H/C, а также  $K_{oc}$  и коэффициентом экстинкции на длине волны 280 нм. Наконец, минимальную корреляцию исследователи наблюдали между  $K_{oc}$  и атомным отношением O/C.

## ВЛИЯНИЕ pH И ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА СТЕПЕНЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАУ И ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе [128] *Schlautman* и *Morgan* систематически исследовали влияние pH, ионной силы раствора и присутствия двухвалентных катионов на связывание некоторых ПАУ гуминовыми веществами природных вод. Экспериментальным было измерение тушения флуоресценции. Авторы установили, что после добавления ГВ равновесие в системе устанавливается в среднем за 15–20 секунд, максимальная задержка не превосходит 3 минут. Они наблюдали уменьшение степени связывания ПАУ гуминовыми веществами в растворе NaCl при увеличении pH (при постоянной ионной силе). При фиксированном pH увеличение ионной силы также привело к ослаблению взаимодействия. Единственным исключением стал антрацен: его взаимодействие с ГК при pH = 4 усиливалось с увеличением концентрации NaCl. Замена ионов  $\text{Na}^+$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  дала неоднозначные результаты. При pH = 4 влияние оказалось практически незаметным, тогда как при pH = 7 и 10 добавление  $\text{Ca}^{2+}$  увеличило степень взаимодействия ПАУ и ГВ по сравнению с аналогичной добавкой NaCl. Полученные этими авторами результаты не укладывались в рамки модели распределения ПАУ в фазе ГВ. Для интерпретации экспериментальных данных *Schlautman* и *Morgan* привлекли наглядную молекулярную картину, предложенную *Schnitzer u Khan*. Согласно представлению этих авторов, ГВ имеют открытую структуру с гидрофобными полостями. Размеры и гидрофобные свойства полостей чувствительны к изменениям pH, концентрации солей (ионной силы), а также присутствию многозарядных катионов. Авторы [128] предположили, что именно такие полости в макромолекулах ГВ играют важнейшую роль в связывании ПАУ.

*Engelbreton* и *Wandruszka* [129] применили метод тушения флуоресценции ПАУ для исследования микроструктуры ГК. Они изучили тушение пирена бромидом магния в присутствии пяти ГК различного происхождения. Исследователи пришли к выводу о



гидрофобном микроокружении молекул ПАУ в среде ГК. Присутствие одновалентных катионов щелочных металлов способствовало увеличению интенсивности флуоресценции пирена, что подтвердило предположения исследователей об агрегации макромолекул ГК и ослаблению взаимодействия с ПАУ. Авторы пришли к выводу, что при увеличении ионной силы ГК образуют мицеллоподобные структуры, которые в меньшей степени связывают ПАУ, чем распределённые в растворе индивидуальные макромолекулы.

*Chen et al.* [130] сделали вывод о статическом характере тушения флуоресценции ПАУ и ряда их производных в присутствии ГК. Этот факт свидетельствует о существовании комплекса ГК-ПАУ, образующегося при взаимодействии этих веществ. Следовательно, согласно *Chen et al.*, можно говорить о специфическом взаимодействии ГК и ПАУ.

Тушение флуоресценции пирена в присутствии ГВ исследовали также *Danielsen et al.* [131]. Они обратили внимание на роль молекулярного кислорода в процессе тушения. Тушение флуоресценции ПАУ молекулярным кислородом приводит к завышенным значениям констант связывания. Однако, как показали *Danielsen et al.*, порядок величины константы связывания не зависит от присутствия молекулярного кислорода, так что для приблизительной оценки степени взаимодействия ГВ и ПАУ влиянием кислорода на тушение флуоресценции ПАУ можно пренебречь.

Вопрос о роли молекулярного кислорода на процессы тушения ПАУ и величину константы связывания ПАУ с ГК, определённую флуоресцентным методом, вновь подняли *Tiller и Jones* [132]. Они выяснили, что завышенное значение константы связывания может быть следствием не только присутствия в системе молекулярного кислорода, но также облучения ПАУ флуоресцентной лампой и его фотохимической дегградации. Однако исследователям удалось показать, что по порядку величины завышенные значения констант всё же совпадают со значениями, найденными в особых экспериментальных условиях (нейтрализующих действие обоих факторов).

*Jones и Tiller* [133] обнаружили уменьшение константы связывания фенантрена с растворёнными ГВ при увеличении ионной

силы, а также в присутствии поливалентных катионов. При низких значениях ионной силы константа увеличивалась с увеличением pH. В качестве экспериментального метода *Jones* и *Tiller*, так же, как авторы [131 и 132], использовали метод тушения флуоресценции.

Получение ГК из почв и осадков обычно сопровождается обработкой препаратов сильными кислотами. *Engebretson* и *Wandruszka* [134] сравнили взаимодействие пирена с двумя образцами ГК, один из которых был приготовлен в соответствии со стандартными методиками, а другой – получен мягким методом с использованием ионообменной смолы. Исследователи обнаружили, что первый образец, обработанный HF в процессе деминерализации, связывает пирен чуть лучше второго образца. Авторы приписали этот эффект разрыву части связей в макромолекулах ГК под действием кислоты и высвобождению гибких полимерных цепей, легко образующих мицеллярные структуры. В своей работе *Engebretson* и *Wandruszka* использовали флуоресцентный метод.

Гипотезу об образовании комплекса с переносом заряда между молекулами ПАУ и ГК поддержали *Y.Y. He* и *X.C. Wang* [135]. Они указали, что образование КПЗ сопровождается  $\pi$ - $\pi$  электронными донорно-акцепторными взаимодействиями. На основании результатов своего исследования *Y.Y. He* и *X.C. Wang* пришли к выводу, что образованию такой связи способствует карбоксильная группа – заместитель в бензольном кольце ГК, а также гидроксильная группа в *n*-положении к карбоксильной. Также они выяснили, что сильное сродство к ПАУ проявляют гетероциклические фрагменты ГК с атомом азота. Во всех случаях образования КПЗ процессу связывания благоприятствует кислая среда – протонирование карбоксильной группы и атома азота повышает их акцепторные способности.

Обобщая результаты многочисленных исследований механизмов взаимодействия ПАУ и ГВ, можно прийти к следующим выводам. ГВ представляют собой сеть конденсированных ароматических колец с алифатическими структурами, прикреплёнными к ароматическим ядрам. К строительным блокам ГВ следует отнести также фенольные группы и бензольные кольца, замещённые кар-

боксильными группами. Эти структуры связаны водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса, образуя относительно стабильные агрегаты. ГВ имеют открытую структуру и обладают значительным числом полостей, размер и структура которых зависят от pH, ионной силы раствора и присутствия поливалентных катионов. Эти полости могут захватывать органические молекулы подходящего размера. Захваченные молекулы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, но могут также образовывать КПЗ, взаимодействуя с ароматическими ядрами ГВ, замещёнными карбоксильными и гидроксильными группами, по механизму  $\pi$ - $\pi$  электронного донорно-акцепторного взаимодействия. Связывание ПАУ с ГВ не исключает образование сэндвичевых соединений, в которых молекула ПАУ заключена между двумя ароматическими фрагментами ГВ. Образование прочных связей между алифатическими фрагментами ГВ и ПАУ не исключено, однако вряд ли такие связи могут играть решающую роль во взаимодействии ГВ и ПАУ.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАУ С ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, СВЯЗАННЫМИ С МИНЕРАЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

Ещё одним направлением исследований было изучение взаимодействия ГОС с ГВ, адсорбированными на различных минеральных поверхностях. *Murphy et al.* [136] исследовали сорбцию антрацена на поверхности гематита и каолинита, покрытых слоем ГВ. Они отметили решающую роль ГВ в сорбции ГОС. Также они установили, что ГК торфа, имеющие ароматическую природу, наилучшим образом связывают антрацен. Сорбционная способность самих ГВ отличалась от таковой для ГВ, нанесённых на гематит и каолинит. Это дало возможность авторам утверждать, что адсорбция на поверхности минерала изменяет площадь поверхности ГВ и облегчает доступ ГОС к сорбционным доменам в структуре ГВ. Нелинейность изотерм сорбции ГОС на гуминовых веществах, нанесённых на поверхность минерала, позволила авторам

критически отнестись к теории распределения и отдать предпочтение модели адсорбции. *Schlautman* и *Morgan* [137] выяснили, что адсорбция ГК и ФК на поверхности оксида алюминия уменьшает их способность связывать перилен. При этом связывание перилена ФК не наблюдается ни при каких условиях. Что касается связывания перилена ГК, то при  $\text{pH} = 4$  в растворе  $\text{NaCl}$  коэффициенты распределения оказались равны примерно половине соответствующих величин для растворённых ГК. При  $\text{pH} = 7$  и  $10$  связывание перилена ГК в растворах  $\text{NaCl}$  вообще не было зафиксировано. А вот присутствие  $\text{Ca}^{2+}$ , наоборот, значительно увеличило связывание перилена с адсорбированными на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ГК. Как и в предыдущей работе [128], *Schlautman* и *Morgan* использовали метод тушения флуоресценции. Поглощение некоторых ГОС, в том числе антрацена, гуминовыми кислотами торфа, нанесёнными на поверхность гематита и каолинита, исследовали *Murphy et al.* [138] Они показали, что увеличение ионной силы раствора сокращает площадь поверхности минерала, занятой макромолекулами ГК. При этом, естественно, уменьшается сорбционная способность ГК по отношению к ГОС. *Murphy et al.* обнаружили также эффект конкуренции карбазола и антрацена в процессе их сорбции гуминовыми кислотами на поверхности каолинита. Этот факт подтвердил предположение исследователей об адсорбции ГОС гуминовыми кислотами, связанными с минералами.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА СТЕПЕНЬ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПАУ**

Связывание ПАУ с гуминовыми кислотами может существенно изменить их свойства, такие как токсичность и способность к фото- и биodeградации. Процессы переноса энергии между ароматическими фрагментами ГК и связанными с ними молекулами ПАУ способствуют фотохимической конверсии ПАУ. Изучение процес-

сов взаимодействия ГК с ПАУ позволит использовать результаты исследований в создании технологий очистки природных систем от данных токсикантов. Способность ГК связывать ПАУ и оказывать детоксицирующее воздействие изменяется при модификации их функционального состава и физико-химических свойств. Модификацию ГК можно осуществить с помощью механохимической обработки торфа – источника ГК, а также облучения.

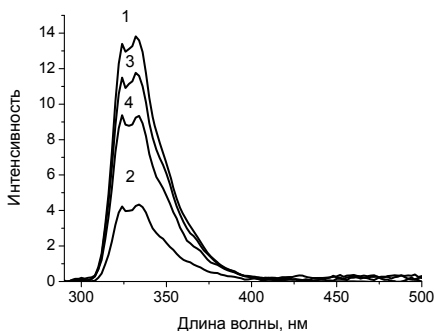
В статье [139] представлены результаты исследования взаимодействия нафталина с гуминовыми кислотами верхового торфа и их фракциями. В качестве объектов исследования авторы использовали гуминовые кислоты, выделенные из верхового сфагнового торфа месторождения «Тёмное» Томской области. Осадок гуминовых кислот разделили на две части, одну из которых отмыли дистиллированной водой до  $\text{pH} = 7$  и высушили в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянного веса. Эта часть осадка представляет собой препарат гуминовых кислот верхового торфа (ГК). Другую часть осадка гуминовых кислот три раза промыли в стакане дистиллированной водой. Затем к влажному осадку добавили этанол и оставили при периодическом перемешивании на 2–3 часа. Полученный при этом осадок, нерастворимый в этаноле, отмыли дистиллированной водой до  $\text{pH} = 7$  и высушили в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянного веса. Этот осадок представляет собой фракцию гуминовых кислот, нерастворимую в этаноле, – так называемые прогуминовые кислоты (ПГК). Этанольный раствор гуминовых кислот, отделённый от осадка ПГК, использовали для получения сухого препарата гиматомелановых кислот (ГМК).

Спектры флуоресценции нафталина в присутствии гуминовых кислот обнаруживают сложную природу взаимодействия ГК с нафталином. С одной стороны, имеет место процесс тушения, который проявляется в снижении интенсивности флуоресценции нафталина в присутствии ГК различной концентрации. Однако в некоторых случаях наблюдается обратный процесс – увеличение интенсивности флуоресценции нафталина при добавлении ПГК или ГМК, а также облучённых лампой видимого света («Solar») препаратов ГК. Природа этого явления остаётся неясной, однако

авторами было проведено достаточное количество повторений, чтобы убедиться в том, что данный феномен не относится к ошибкам эксперимента.

Зависимость интенсивности флуоресценции нафталина от концентрации ГК имеет сложный характер. Однако максимальным тушащим действием обладают растворы гуминовых кислот с концентрацией  $10^{-2}$  г/л. На рис. 3–5 представлены спектры флуоресценции чистого нафталина и спектры флуоресценции нафталина в присутствии ГК данной концентрации. Необлученные препараты ГК тушат флуоресценцию нафталина, снижая её интенсивность в последовательности ПГК > ГМК > ГК. Образцы гуминовых кислот, облученные лампой «Solar» усиливают флуоресценцию нафталина. Интенсивность флуоресценции в этом случае практически не зависит от природы ГК. Наконец, препараты гуминовых кислот, облученные КгСl-эксилампой, эффективно тушат флуоресценцию нафталина, снижая её интенсивность в последовательности ГК > ПГК > ГМК. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о более эффективном тушении флуоресценции нафталина препаратами ГМК по сравнению с ПГК.

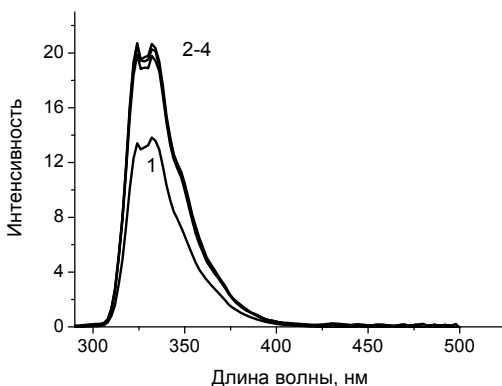
Добавление необлучённого образца ГК эффективно тушит флуоресценцию нафталина (рис. 8).



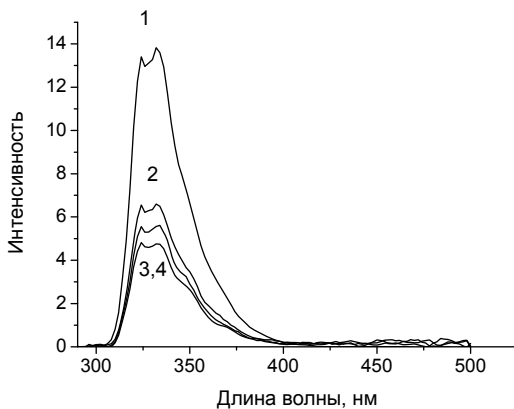
**Рис. 3.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  М) + гуминовые кислоты ( $10^{-2}$  г/л): 1 – в воде; 2 – + ГК; 3 – + ПГК; 4 – +ГМК. Длина волны возбуждения флуоресценции 270 нм

Облучённый лампой «Solar» препарат ГК, напротив, повышает интенсивность флуоресценции. Добавление образца ГК, облучённого KCl-эксилампой, снижает интенсивность флуоресценции нафталина, однако не в такой степени, как добавление необлучённого образца. Необлучённый препарат ПГК незначительно тушит флуоресценцию нафталина (рис. 9), это указывает на то, что взаимодействие нафталина происходит более эффективно с этим образцом.

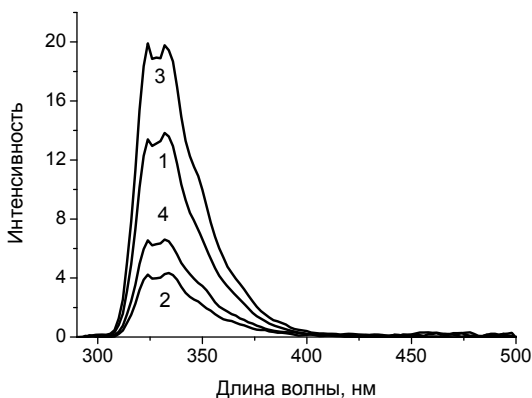
Препарат ПГК, облучённый лампой «Solar», как и в случае ГК, слабо увеличивает интенсивность флуоресценции нафталина. Добавление препарата ПГК, облучённого KCl-эксилампой, в наибольшей степени снижает эту величину. Аналогичное действие на интенсивность флуоресценции нафталина оказывает добавление образцов ГМК (рис. 8). Единственным отличием является несколько большее снижение интенсивности флуоресценции в присутствии необлучённого препарата ГМК по сравнению с аналогичным препаратом ПГК.



**Рис. 4.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  M) + гуминовые кислоты, облучённые в течение 32 минут лампой «Solar» ( $10^{-2}$  г/л): 1 – нафталин; 2 – +ГК; 3 – +ПГК; 4 – +ГМ. Длина волны возбуждения флуоресценции 270 нм

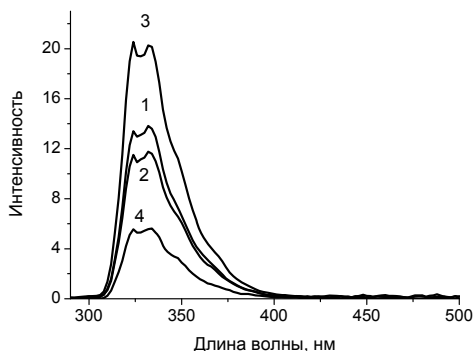


**Рис. 5.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  М) + гуминовые кислоты, облучённые в течение 32 минут  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -эксилампой ( $10^{-2}$  г/л): 1 – нафталин; 2 – +ГК; 3 – +ПГК; 4 – +ГМК. Длина волны возбуждения флуоресценции 270 нм

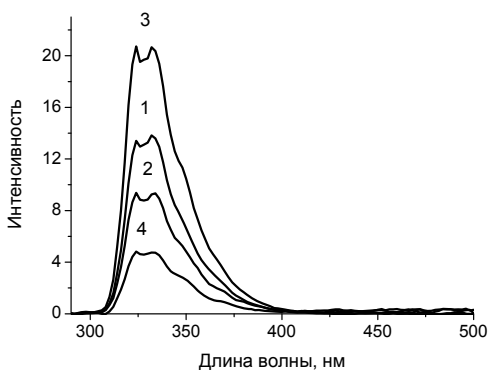


**Рис. 6.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  М) + ГК ( $10^{-2}$  г/л), облучённые в течение 32 минут: 1 – нафталин; 2 – необлученный образец ГК; 3 – лампа «Solar»; 4 –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -эксилампа. Длина волны возбуждения флуоресценции 270 нм





**Рис. 7.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  M) + ПГК ( $10^{-2}$  г/л), облучённые в течение 32 минут:  
1 – нафталин; 2 – необлученный образец ПГК; 3 – лампа «Solar»;  
4 – KrCl-эксилампа



**Рис. 8.** Спектры флуоресценции нафталина в водном растворе ( $10^{-4}$  M) + ГМК ( $10^{-2}$  г/л), облучённые в течение 32 минут:  
1 – нафталин без ГМК; 2 – необлученный образец ГМК; 3 – лампа «Solar»;  
4 – KrCl-эксилампа

Значения отношений  $F_0/F$  ( $F_0$  – интенсивность флуоресценции нафталина в водном растворе без добавок;  $F$  – интенсивность флу-

оресценции нафталина в присутствии гуминовой кислоты) для различных образцов гуминовых кислот (как исходных, так и облучённых) в зависимости от концентрации ГК были использованы для определения констант взаимодействия нафталина с соответствующими образцами ГК.

Для этого были построены графики зависимости отношения  $F_0/F$  от концентрации ГК, выраженной в кгС/л (килограмм углерода на литр раствора). Затем аппроксимировали полученные графики до прямых и определили тангенс угла наклона каждой из этих прямых к оси абсцисс. Полученные значения численно равны константам взаимодействия ГК и нафталина. Результаты расчёта представлены в табл. 3. Максимальное значение константы связывания характерно для взаимодействия необлученного препарата ГК с нафталином. При переходе к необлученному препарату ПГК происходит снижение величины константы взаимодействия, необлученный образец ГМК обнаруживает некоторое повышение её значения относительно ПГК.

Облучение лампой «Solar» приводит к следующему ряду гуминовых кислот, расположенных по мере увеличения константы связывания с нафталином:  $ГК < ГМК < ПГК$ . Константы взаимодействия нафталина с ГК, облучёнными лампой «Solar», примерно в 5 раз меньше констант взаимодействия нафталина с исходным необлученным препаратом ГК.

Т а б л и ц а   3

**Константы взаимодействия нафталина с ГК ( $K_b$ )**

№	Гуминовая кислота	$K_b \times 10^{-4}$ , л/кгС		
		Необлученные	Облученные лампой «Solar»	Облученные КгСl-эксилампой
1	ГК	$46,00 \pm 0,01$	$8,60 \pm 0,02$	$21,80 \pm 0,01$
2	ПГК	$43,73 \pm 0,02$	$9,75 \pm 0,03$	$29,88 \pm 0,01$
3	ГМК	$47,16 \pm 0,01$	$8,97 \pm 0,01$	$33,88 \pm 0,02$

\*± доверительный интервал для  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ .

Облучение КгСl-эксилампой приводит к другому ряду гуминовых кислот, расположенных по мере увеличения константы связывания с нафталином:

вания с нафталином:  $ГК < ПГК < ГМК$ . Константы взаимодействия нафталина с гуминовыми кислотами, облучёнными КгСl-эксилампой, примерно в два раза меньше констант взаимодействия нафталина с исходным необлученным препаратом ГК.

В табл. 4 представлены результаты расчёта отношений  $R_{pv} = I_p/I_v$ , где  $I_p$  – интенсивность поглощения нафталина в длинноволновом максимуме полосы 270 нм;  $I_v$  – интенсивность поглощения нафталина в прилегающем минимуме. На основании данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что микроокружение нафталина в растворах ГК и ГМК менее полярно, чем в ДМСО, но более полярно, чем в этаноле. Микроокружение нафталина в растворах ПГК менее полярно, чем в воде, но более полярно, чем в ДМСО. Наиболее полярное микроокружение имеет нафталин в растворах ПГК, наименее полярное – в растворах ГМК. Облучение ГК практически не влияет на полярность микроокружения нафталина, связанного с ними. Данные табл. 3 наглядно иллюстрирует график зависимости отношений  $R_{pv}$  нафталина от диэлектрической проницаемости растворителя, изображённый на рис. 9.

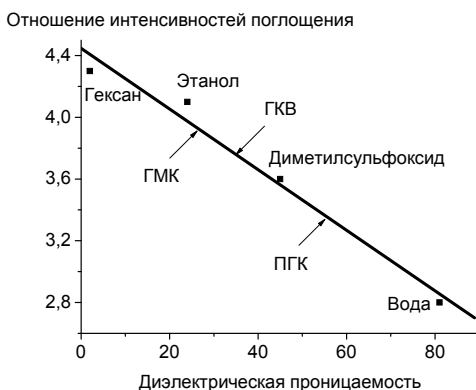
Таблица 4

**Отношения интенсивностей поглощения нафталина в зависимости от природы растворителя**

№	Растворитель	$R_{pv} = I_p / I_v$		
		Необлученный образец	Облучение лампой «Solar»	Облучение КгСl-эксилампой
1	Гексан	4,3	–	–
2	Этанол	4,1	–	–
3	ГМК	3,9	3,9	3,8
4	ГКВ	3,7	3,6	3,7
5	ДМСО	3,6	–	–
6	ПГК	3,3	3,1	3,2
7	Вода	2,8	–	–

На основании данных табл. 4 и рис. 9 можно сделать следующие выводы. Полярность молекулярных фрагментов ГК, связанных с нафталином, уменьшается в ряду ГМК – ГК – ПГК. Поляр-

ность молекулярных фрагментов ГК, связанных с нафталином, отличается от полярности соответствующих фрагментов ГМК в меньшей степени, чем полярность молекулярных фрагментов ПГК отличается от полярности фрагментов ГК. Облучение гуминовых кислот видимым и УФ-светом не влияет на характер взаимодействия ГК и нафталина. Изменение спектров поглощения нафталина при добавлении гуминовых кислот свидетельствует об образовании комплекса ГК–нафталин (присутствие ГК изменяет интенсивность поглощения нафталина и приводит к уширению спектральной полосы со стороны коротковолновой области).



**Рис. 9.** Зависимость отношений интенсивности поглощения нафталина от диэлектрической проницаемости растворителя

Следовательно, тушение флуоресценции нафталина имеет статическую природу. Однако чрезвычайная сложность строения макромолекул гуминовых кислот проявляется в аномальном повышении интенсивности флуоресценции нафталина при добавлении некоторых образцов ГК (в частности, облучённых модельным видимым светом). Это явление трудно объяснить на основании имеющихся данных. Вероятнее всего, увеличение интенсивности флуоресценции нафталина обусловлено фотофизическим процессом переноса энергии, донором которой является макромолекула

ГК. Таким образом, гуминовые кислоты выступают в роли фотосенсибилизатора излучательного процесса нафталина.

Сопоставляя результаты исследований структуры ГК и взаимодействия ГК и нафталина, можно выдвинуть следующую гипотезу о природе их взаимодействия: нафталин образует наиболее прочные связи с ароматическими фрагментами ГК по механизму  $\pi$ – $\pi$  электронного взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда. Действительно, спектры поглощения нафталина в присутствии гуминовых кислот свидетельствуют об образовании комплекса ГК–нафталин. Максимальные значения констант взаимодействия с нафталином имеет фракция ГМК, обогащённая ароматическими фрагментами. Наиболее прочно связанный с макромолекулами ГМК нафталин находится в наименее полярном микроокружении.

Сформулированная гипотеза о природе взаимодействия ГК и нафталина позволяет объяснить уменьшение констант взаимодействия после облучения гуминовых кислот. УФ-излучение способствует фотохимической трансформации гуминовых кислот, основным процессом при этом является окисление. Образующиеся в процессе окисления ароматических фрагментов ГК хинонные структуры, вследствие увеличения полярности, ослабляют связи нафталина с конденсированными бензольными кольцами, составляющими «ядро» макромолекул гуминовых кислот. Поэтому константы взаимодействия нафталина с образцами, облучёнными УФ-светом, уменьшаются. Подобное действие хинонных структур не компенсируется происходящим в процессе УФ-облучения разрушением макромолекул ГК и, как следствие, облегчённым доступом молекул нафталина к конденсированным бензольным кольцам «ядра» ГК. Облучение ГК модельным видимым светом способствует ещё более значительному уменьшению констант взаимодействия с нафталином, но по другой причине. В процессе облучения видимым светом происходит своеобразное укрупнение частиц ГК за счёт межмолекулярных водородных связей и объединения макромолекул ГК в межмолекулярные комплексы. При этом доступ к конденсированному ароматическому «ядру» в составе тако-

го комплекса для молекул нафталина оказывается затруднённым, что приводит к ослаблению взаимодействия и уменьшению соответствующих констант.

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

Как было сказано выше, способность ГК связывать ПАУ изменяется при модификации их функционального состава. Одним из способов такой модификации является механоактивация. В статье [140] приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств нафталина в присутствии ГК различного происхождения при облучении видимым светом. В качестве объектов исследования авторы использовали коммерческий препарат ГК фирмы *Aldrich*, природные образцы гуминовых кислот верхового торфа и нафталин. Торф обрабатывали 0,1 н. раствором NaOH из расчёта 150 см<sup>3</sup> раствора на 1 г навески. Щелочную экстракцию повторяли трижды. ГК в щелочном растворе осаждали 4%-ным раствором HCl. Для удаления свободных и связанных металлов, содержащихся в ГК, проводили реакцию деминерализации. Модификацию ГК проводили методом механоактивации (МА) на лабораторном аналоге планетарной мельницы АГО-2С. Облучение проводили с применением излучательного комплекса «Solar», состоящего из гелевой лампы с фильтром СЗС-24, моделирующее излучение в интервале  $\lambda_{\text{изл}} = 300 \div 800$  нм и мощность  $W_{\text{пик}}$  до 160 мВт·см<sup>-2</sup>.

Водные растворы облучали «Solar» в течение 2, 8, 16 и 32 минут на расстоянии 10 см от источника излучения при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Регистрировали спектры поглощения и флуоресценции облучённых растворов.

Матричные растворы ГК с концентрацией 1 г/л были приготовлены в 0,1 н. растворе NaOH при выдерживании в течение 30 минут в ультразвуковой ванне с подогревом до 45°C, и затем в течение

суток в темноте при комнатной температуре. Из этих растворов методом разбавления дистиллированной водой приготовили серию растворов ГК в диапазоне концентраций  $2 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-4}$  г/л. Для исследования взаимодействия нафталина с ГК был приготовлен ряд растворов.

Концентрация нафталина в растворах оставалась постоянной и составляла  $10^{-4}$  моль/л, а концентрация ГК изменялась от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л. Значения рН растворов варьировались в пределах от 7 до 9.

Константы взаимодействия ( $K_b$ ) ГК и нафталина были рассчитаны из уравнения

$$F_0/F = 1 + K_b [\text{ГК}],$$

где  $F_0$  – интенсивность флуоресценции ПАУ в максимуме излучения;  $F$  – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения при добавлении ГК;  $[\text{ГК}]$  – концентрация ГК, г/л. Метод основан на определении константы тушения флуоресценции ПАУ в присутствии ГК.

Данные поверхностного натяжения растворов ГК в водных растворах при концентрациях от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  г/л и рН = 6,86 приведены в табл. 5. Величина поверхностного натяжения резко уменьшается в интервале концентраций ГК  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$  г/л, затем ход кривой становится плавным. При концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л ГК в растворе находятся в форме отдельных макромолекул, количество которых (при переходе к концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л) увеличивается. Эти макромолекулы формируют слой на поверхности растворителя, снижая поверхностное натяжение. Дальнейшее увеличение концентрации (до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л) способствует образованию мицеллоподобных фрагментов ГК, что приводит к менее значительному уменьшению величины поверхностного натяжения раствора в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  г/л по сравнению с интервалом концентраций от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л.

Значения констант комплексообразования  $K_b$  для ряда концентраций ГК различного происхождения приведены в табл. 6. Полученные данные указывают на закономерное уменьшение связыва-

ния ГК и нафталина с увеличением концентрации ГК. Максимальное значение константа комплексообразования имеет при концентрации ГК  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л.

Константа комплексообразования ГК верхового торфа практически не отличается от соответствующей величины для коммерческого образца *Aldrich*.

Таблица 5

**Зависимость поверхностного натяжения раствора ГК фирмы *Aldrich* от концентрации ГК**

№	Концентрация ГК, г/л	Поверхностное натяжение, мН/м
1	0	71,66
2	$10^{-6}$	70,78
3	$10^{-5}$	69,87
4	$10^{-4}$	69,53
5	$10^{-3}$	69,53
6	$10^{-2}$	68,67
7	$10^{-1}$	66,80

В то же время константа комплексообразования ГК верхового торфа, модифицированного методом МА, превышает почти в 4 раза предыдущие значения для ГК фирмы *Aldrich* и верхового торфа. Известно, что при малых значениях концентрации ГК в растворе присутствуют отдельные макромолекулы, ядра которых построены из конденсированных бензольных колец. Именно с ароматическими фрагментами в составе ГК взаимодействуют молекулы нафталина, поэтому наличие в системе отдельных макромолекул ГК способствует связыванию этих веществ с образованием комплексов.

Обработка с помощью МА приводит к диспергированию частиц ГК, снижению их молекулярных масс, «раскрытию» макромолекул с увеличением гидрофильности, особенно в разбавленном растворе. Такие частицы активно взаимодействуют с органическими молекулами. МА торфа и других каустобиолитов обеспечивает также увеличение кислородсодержащих функциональных групп. Константы комплексообразования, приведенные в табл. 6, полностью



подтверждают эти выводы. При увеличении концентрации ГК образуются крупные мицеллоподобные агрегаты, затрудняющие доступ молекул нафталина к ароматическим фрагментам, поэтому взаимодействие ГК и нафталина в этом случае не столь значительно.

Таблица 6

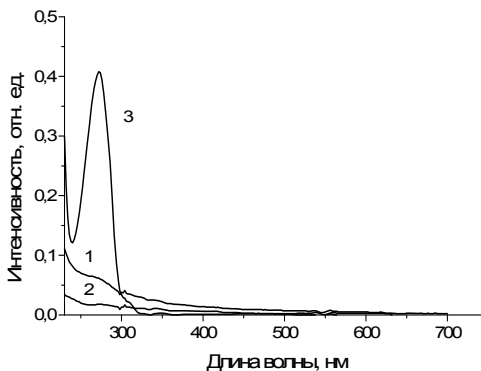
**Значения констант равновесия ( $K_b$ ) взаимодействия нафталина и ГК в зависимости от концентрации и природы ГК**

№	Концентрация ГК, $C \times 10^6$ г/л	$K_b \times 10^{-4}$ л/г		
		Фирма <i>Aldrich</i>	ГК верхового торфа	ГК верхового торфа МА
1	1	56,0	59,4	208,3
2	5	13,9	15,0	14,6
3	10	5,3	10,6	5,8
4	50	1,4	1,2	1,0
5	100	0,5	0,9	0,9

Предположение о взаимодействии между ГК и ПАУ по типу хозяин–гость (образование супрамолекулярных структур) наши исследования не подтвердили. Такой тип взаимодействия предполагает увеличение константы  $K_b$  с увеличением концентрации ГК из-за образования ассоциатов ГК, в полостях которых могли бы разместиться молекулы ПАУ, однако подобная тенденция не прослеживается в ходе наших экспериментов.

Изменение спектра поглощения нафталина в присутствии ГК по сравнению со спектром водного раствора указывает на то, что образуется комплекс между нафталином и ГК (рис. 10). Интенсивность полосы поглощения нафталина при добавлении ГК резко снижается, в то время как сама полоса сдвигается в длинноволновую область. Спектры флуоресценции нафталина обнаруживают падение интенсивности флуоресценции после облучения (рис. 11). Это может быть связано с фототрансформацией. В присутствии ГК фирмы *Aldrich* интенсивность флуоресценции нафталина незначительно уменьшается, что свидетельствует о слабом тушении. При дальнейшем облучении образца интенсивность продолжает сни-

жаться, однако спектральные данные позволяют предположить, что прочность образующегося комплекса ПАУ-ГК невелика (рис. 12).



**Рис. 10.** Спектры поглощения  $5 \cdot 10^{-4}$  М нафталина в воде с добавлением  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л ГК Aldrich (1). Водный раствор  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л ГК Aldrich (2). Нафталин в воде (3)

Совершенно по-другому ведут себя ГК верхового торфа. Этот образец ГК обладает значительной способностью к тушению флуоресценции, что указывает на образование более устойчивого комплекса ПАУ-ГК. При добавлении ГК верхового торфа интенсивность флуоресценции нафталина уменьшается в 2,4 раза. Облучение снижает эту способность – интенсивность флуоресценции нафталина достигает максимального значения после 8 мин экспозиции (рис. 13). Аналогичные результаты получаются и при добавлении ГК верхового торфа МА. Тушение флуоресценции нафталина в этом случае происходит ещё эффективнее: интенсивность флуоресценции уменьшается в 3 раза (рис. 14). При облучении образца интенсивность флуоресценции нафталина возрастает. Следует отметить, что способность к тушению сохраняется у всех образцов ГК даже после облучения в течение 32 мин. Интенсивность флуоресценции нафталина в присутствии ГК для всех образцов меньше, чем в контрольном растворе. Этот факт можно объяс-

нить сравнительно мягким воздействием модельного солнечного излучения на ГК, которое не приводит к фотолизу и разрушению макромолекул. В табл. 7 представлены численные данные, характеризующие тушение флуоресценции нафталина различными образцами ГК, и влияние на эффективность тушения предварительного облучения.

Таблица 7

Отношение  $F/F_0$  для различных систем

№	Время облучения, мин	$F/F_0$			
		Нафталин	Нафталин + ГК Aldrich	Нафталин + ГК верхового торфа	Нафталин + ГК верхового торфа МА
1	0	1,00	1,00	1,00	1,00
2	2	0,97	0,98	1,31	1,61
3	8	0,71	0,93	1,46	1,72
4	16	0,89	0,88	1,26	1,59
5	32	0,82	0,79	1,30	1,81

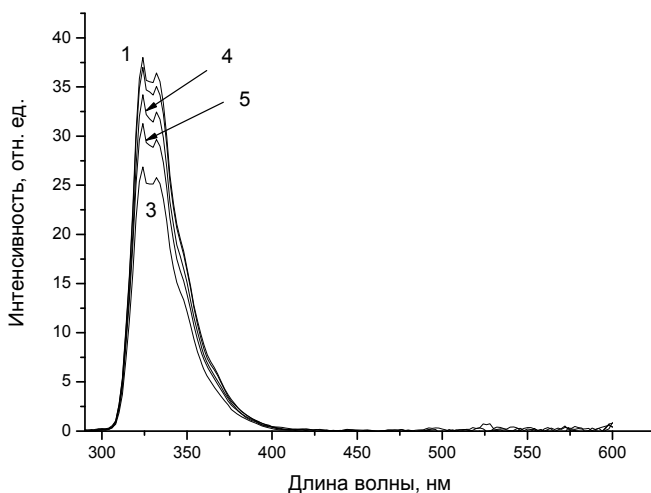
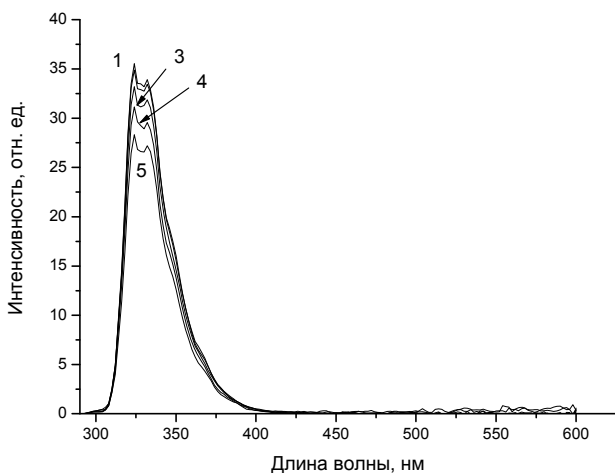
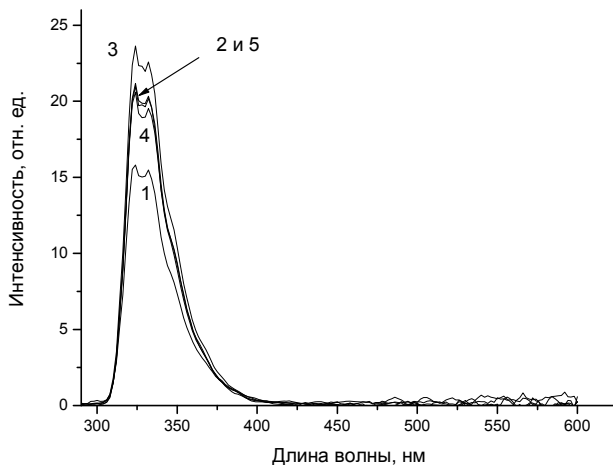


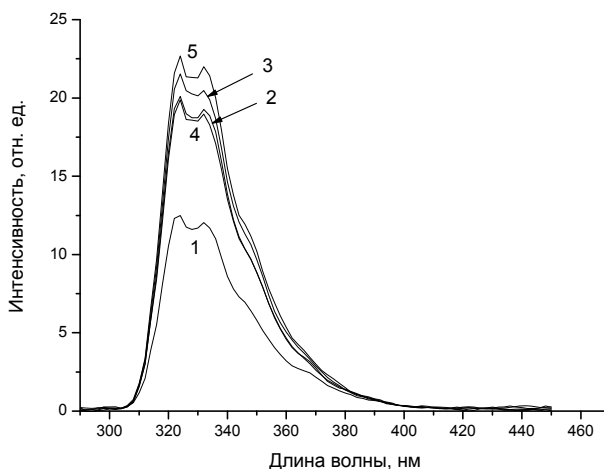
Рис. 11. Спектры флуоресценции водных растворов  $5 \cdot 10^{-4}$  М нафталина, облучённых лампой (мин): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 16; 5 – 32



**Рис. 12.** Спектры флуоресценции водных растворов  $5 \cdot 10^{-4}$  М нафталина в присутствии облучённых ГК ( $C=10^{-6}$  г/л), мин: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 16; 5 – 32



**Рис. 13.** Спектры флуоресценции водных растворов  $5 \cdot 10^{-4}$  М нафталина в присутствии  $10^{-6}$  г/л ГК верхового торфа, облучённых лампой (мин): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 16; 5 – 32



**Рис. 14.** Спектры флуоресценции водных растворов  $5 \cdot 10^{-4}$  М нафталина в присутствии  $10^{-6}$  г/л ГК верхового торфа МА, облучённых лампой, мин:  
1 – 0; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 16; 5 – 32

## **ТОКСИЧНОСТЬ ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ ГК ПОСЛЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Для оценки участия ГК в трансформации органических соединений при высокоэнергетическом воздействии исследователи [141] обработали водные растворы электрическим разрядом и электронным пучком, а также озонированием. Авторы указывают, что в спектрах поглощения наиболее сильные изменения происходят в ультрафиолетовой части спектра (200–250 нм) при возбуждении электрическим разрядом.

Для оценки токсичности обработанных водных растворов были использованы биотесты на основе морских люминесцентных бактерий. Токсичность растворов оценивали величиной биолюминесцентного индекса  $БИ = I/I_0$ , где  $I_0$  – интенсивность биолюми-

несценции бактерий в водном растворе NaCl (3%);  $I$  – интенсивность биолюминесценции бактерий в растворе в присутствии токсиканта. В мировой практике принято считать среду нетоксичной при  $БИ=1\div 1,3$  (нет тушения или слабое разгорание), слаботоксичной при  $БИ > 0,7$ , среднетоксичной при  $БИ > 0,5$  и экстремально токсичной при  $БИ < 0,3$ .

Биолюминесцентный мониторинг токсичности воды показал (табл. 8), что озонирование воды слабо меняет уровень токсичности. Водный раствор после обработки озоном в течение 60 с слабо ингибирует биолюминесценцию бактерий: биолюминесцентный индекс  $БИ = 0,8$  (табл. 8, № 13). Воздействие электронным пучком приводит к средней токсичности облученного водного раствора (табл. 8, № 3). Экстремальный уровень токсичности имеют водные растворы после обработки электрическим разрядом. Водный раствор после обработки в течение 60 с почти полностью ингибирует биолюминесценцию бактерий:  $БИ = 0,04$  (табл. 8, № 8). Наличие гуминовых кислот в воде при концентрации 0,01 г/л снижает уровень токсичности после этого воздействия в несколько раз (табл. 8, № 9 и 11).

Анализ данных показал, что физические воздействия приводят как к изменению состава и свойств самой воды (образованию в ней активных окислителей различного типа), так и к эффективной трансформации гуминовых кислот.

## **АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

Антирадикальная активность ГК оценивалась в работе [142] по изменению интенсивности хемилюминесценции в реакции окисления люминола перекисью водорода. В работе сравнивали влияние на антирадикальную активность ГК различной природы: из торфа, бурого угля, а также использовали смесь ГК+ФК из торфа. Интенсивность хемилюминесценции люминола заметно уменьшается уже в присутствии необлученных образцов ГК независимо от их структуры и происхождения.

На рис. 15 приведены зависимости интенсивности хемилюминесценции люминола от времени облучения для ГК различной природы. Действие лампы, моделирующей видимый свет, оказывает большее влияние на ГК бурого угля, чем на ГК торфа. Это влияние сказывается в уменьшении интенсивности хемилюминесценции люминола при добавлении соответствующего образца ГК. Ультрафиолетовый источник (KrCl-эксилампа), напротив, сильнее воздействует на ГК торфа. Наибольшее подавление свечения люминола в системе, содержащей ГК торфа, зафиксировано после 32 мин облучения KrCl-эксилампой, в то время как для ГК бурого угля – после облучения лампой, моделирующей видимый свет. Авторы отмечают, что кинетика хемилюминесценции при реакции окисления люминола, инициированной добавлением  $H_2O_2$ , описывается многоэкспоненциальной зависимостью.

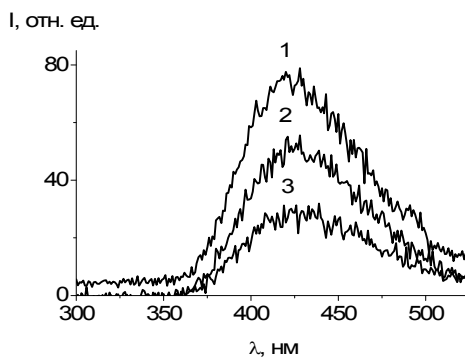
Таблица 8

**Биолюминесцентный индекс и уровень токсичности водных растворов, содержащих гуминовые кислоты ( $C = 0,01$  г/л) при возбуждении различными источниками**

№	Источник	Раствор	Время воздействия, с	БИ	Уровень токсичности
1	Нет	Вода	–	1	Не токсично
2		ГК	–	1	Не токсично
3	Электронный пучок	Вода	120	0,45	Средний
4		ГК	15	0,77	Слабый
5			30	0,77	Слабый
6			60	0,8	Слабый
7			120	0,8	Слабый
8	Барьерный разряд	Вода	60	0,04	Экстремальный
9		ГК	15	0,7	Слабый
10			30	0,45	Средний
11			60	0,1	Экстремальный
12			120	0,17	Экстремальный
13	Озонирование	Вода	60	0,8	Слабый
14		ГК	60	1,1	Не токсично

Уже в течение первой минуты после инициирования реакции происходит уменьшение интенсивности свечения люминола в системе и появляется вторая компонента хемилюминесценции, интенсивность которой также снижается по экспоненте. Значение длительности свечения второй компоненты превосходит соответствующую величину для первой компоненты. При добавлении ГК длительность свечения второй компоненты изменяется.

Из литературы известно, что это может характеризовать антирадикальную активность вещества. При добавлении необлучённой ГК бурого угля длительность второй компоненты свечения увеличивается, что указывает на высокую антирадикальную активность природного вещества.



**Рис. 15.** Спектры хемилюминесценции 3 мМ люминола (I):  
2 – в присутствии необлученной ГК; 3 – в присутствии ГК,  
облученных в течение 32 мин

Облучение смеси ГК+ФК приводит к уменьшению длительности второй компоненты свечения, что свидетельствует о снижении антирадикальной активности образца. При добавлении в систему с люминолом необлучённой ГК торфа длительность второй компоненты свечения уменьшается, следовательно, антирадикальная активность ГК торфа еще ниже, чем антирадикальная активность ГК+ФК. Однако модификация ГК с помощью ультрафиолетового



облучения способствует увеличению длительности свечения второй компоненты. Таким образом, это позволило сделать вывод авторам, что антирадикальная активность ГК торфа при облучении K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-эксилампой возрастает. Этого не происходит при облучении лампой, не содержащей ультрафиолетовый диапазон спектра. В последнем случае длительность второй компоненты свечения не превышает соответствующую величину для необлучённого препарата ГК.

Схема реакций, протекающих в системе с люминолом, ещё далека от полного понимания, однако на основании литературных данных её можно представить следующим образом. Инициатором окисления в данной модельной системе предположительно являются гидроксильные радикалы, образующиеся при взаимодействии с перекисью водорода. Окисление люминола сопровождается образованием радикала люминола, и в конечном итоге приводит к образованию возбуждённого продукта окисления, который переходит в основное состояние с высвечиванием кванта света хемилюминесценции. Количество выделившихся квантов света хемилюминесценции пропорционально количеству образовавшегося продукта окисления и, следовательно, является мерой степени окисленности люминола. Добавление в данную модельную систему веществ, способных препятствовать окислению люминола (антиоксидантов), будет приводить к уменьшению количества квантов света хемилюминесценции. Из литературных данных известно, что тушение хемилюминесценции обусловлено взаимодействием ингибиторов не столько с радикалами-инициаторами, которые образуются при запуске реакций модельной системы, сколько с радикалами, образующимися в последующих реакциях окисления люминола. В качестве одного из них следует назвать супероксидный анион-радикал O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, который является промежуточным продуктом в реакции свободнорадикального окисления люминола.

Одним из аргументов в пользу такого предположения является тот факт, что введение в модельную систему соответствующих реагентов вызывало уменьшение амплитуды хемилюминесценции без существенного изменения длительности латентного периода.

Факт появления второй компоненты свечения свидетельствует об образовании промежуточного люминесцирующего интермедиата, природа которого, однако, пока не ясна. Механизм хемилюминесценции этого продукта может отличаться от соответствующего механизма для люминола. Возможно образование нестабильных комплексов, распад которых сопровождается свечением. Таким образом, механизмы происходящих процессов оказываются весьма сложными и требуют дальнейшего исследования.

Согласно литературным данным, гуминовые кислоты обладают парамагнитными свойствами, что указывает на присутствие в их структуре неспаренных электронов. Этот факт можно объяснить присутствием в макромолекулах гуминовых кислот хинонных фрагментов. Присутствие в структуре ГК хинонных фрагментов обуславливает их взаимодействие со свободными радикалами реакции хемилюминесценции люминола, т.е. антирадикальную активность необлучённых препаратов ГК. В макромолекулах ГК торфа полициклическое ароматическое ядро, содержащее хинонные фрагменты, сформировано в меньшей степени, чем в макромолекулах ГФК бурого угля. Это связано с особенностями гумификации ГК торфа и ГФК бурого угля. Таким образом, можно объяснить меньшую антирадикальную активность ГК торфа.

При облучении гуминовых кислот происходят процессы фотоокисления и фотодеструкции. Из литературы известно, что в большей степени эти процессы влияют на изменение структуры полиароматического ядра. Возможно, поэтому в эксперименте наблюдается закономерное уменьшение антирадикальных свойств ГФК бурого угля, в то время как уменьшение антирадикальной активности ГК торфа выражено не столь резко. Фотодеструкция полиароматического ядра гуминовых кислот в начальной стадии приводит к образованию большого количества радикальных фрагментов. Это объясняет незначительное увеличение антирадикальной и антиоксидантной активности гуминовых кислот при облучении лампой видимого света в течение 2 и 8 мин. Хемилюминесценция люминола (или его производного) сопровождается процессами дезактивации и тушения возбуждённого состояния молеку-

лярным кислородом. В присутствии гуминовой кислоты возможен перенос энергии возбуждения люминола (или его производного) на молекулы ГК с последующей флуоресценцией. Кроме того, возможны поглощение гуминовой кислотой квантов света хемилюминесценции и переход в возбуждённое состояние. В некоторых работах указано на возможность хемилюминесценции ГК при фотоокислении. Механизмы реакций, происходящих в хемилюминесцентной системе при добавлении облучённых ГК, конечно, являются очень сложными.

В заключение можно сказать, что хемилюминесцентный метод позволяет оценить взаимодействие гуминовых веществ с активными формами кислорода, пероксида водорода и окисленными формами люминола. В свою очередь, вольтамперометрический метод позволяет оценить взаимодействие гуминовых веществ с активными формами кислорода. Оба метода позволяют оценить изменение эффективности соответствующего процесса при добавлении в систему облучённых ГК. Механизмы взаимодействия гуминовых кислот с радикальными частицами в этих методах различны, что может объяснить частичное несовпадение полученных результатов антирадикальной и суммарной антиоксидантной активности.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФОТОЛИЗА С РАЗЛИЧНЫМИ ДЛИНАМИ ВОЛН ВОЗБУЖДЕНИЯ**

Методом наносекундного лазерного фотолиза в работе [144] изучены спектрально-кинетические характеристики короткоживущих промежуточных продуктов, образующихся при фотовозбуждении водных растворов (0,1 N NaOH) природной смеси гуминовых и фульвокислот, выделенных из торфяников месторождения «Темное» (Томская область, Россия), светом с длинами волн 337 (N<sub>2</sub>-лазер), 390, 470 и 520 нм (лазер на красителях с накачкой N<sub>2</sub>-лазером). Лазерный фотолиз ГК+ФК светом 520 или 470 нм при-

водит к образованию триплетных возбужденных состояний, характеризующихся широким спектром поглощения с максимумом около 630 нм и временами жизни в обескислороженных растворах около 0,15 мс. При фотолизе светом 337 и 390 нм наблюдается образование двух типов триплетных возбужденных состояний с временами жизни около 0,1 и 2 мс и спектрами поглощения с максимумами в области 570 нм. Оценка квантовых выходов этих состояний дает значения около 1 и 0,3% при фотолизе светом 337 нм и 520 нм соответственно. Константы скорости тушения триплетных состояний  $^3\text{O}_2$  составляют  $(7 \div 8) \cdot 10^8 \text{ Мс}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ известных к настоящему времени научных публикаций о свойствах гумусовых кислот указывает на то, что в мировом сообществе идет глубокое изучение этого природного объекта. Начало проникновения представлений о взаимодействии гуминовых кислот с органическими соединениями необходимо связывать, по-видимому, с момента установления структуры, которая напрямую связана с происхождением гуминовых кислот. Методы оптической спектроскопии нашли широкое и эффективное применение в изучении сложных молекулярных систем природного происхождения. Они служат мощным инструментом исследования абсорбционных и люминесцентных свойств многоатомных соединений сложного строения, чувствительным методом изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий. С их помощью раскрыта природа многих фотофизических процессов в таких системах, выявлены характер и механизм сложных фотохимических реакций.

Полученные результаты исследования закономерностей изменения свойств гуминовых кислот при физическом воздействии позволят с большой долей достоверности моделировать процессы, протекающие в окружающей среде, а также заложить основы для разработки технологий детоксикации сточных вод, содержащих опасные устойчивые вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. СПб. : Изд-во СПб. ун-та, 2004. 248 с.
2. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. : Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
3. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. М. : Изд-во МГУ, 1974. 334 с.
4. *Глебова Г.И.* Гиматомелановые кислоты почв. М. : Изд-во МГУ, 1985. 75 с.
5. *Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л.* Практикум по биохимии гумуса. М. : Изд-во МГУ, 1969. 158 с.
6. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 50 с.
7. *Gjessing E.T., Gjerdahl T.G.* Influence of ultraviolet radiation on aquatic humus // *Vatten*. 1970. Vol. 26. P. 144–145.
8. *Strome D.J., Miller M.C.* Photolytic changes in dissolved humic substances // *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*. 1978. Vol. 20. P. 1248–1254.
9. *Cooper W.J., Zika R.G.* Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight // *Science*. 1983. Vol. 220. P. 711–712.
10. *Baxter R.M., Carey J.H.* Evidence for photochemical generation of superoxide ion in humic waters // *Nature*. 1983. Vol. 306. P. 575–576.
11. *Petasne R.G., Zika R.G.* Fate of superoxide in coastal sea water // *Nature*. 1987. Vol. 325. P. 516–518.
12. *Kieber D.J., McDaniel J., Mopper K.* Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling // *Nature*. 1989. Vol. 341. P. 637–639.
13. *De Haan H., de Boer T.* UV-degradation of aquatic humic substances // *Finn. Humus News*. 1991. Vol. 3. P. 177–182.
14. *Allard B., Borén H., Pettersson C.* Degradation of humic substances by UV-irradiation // *Environment International*. 1994. Vol. 20. P. 97–101.
15. *Polewski K., Slawińska D., Slawińska J., Pawlak A.* The effect of UV and visible light radiation on natural humic acid. EPR spectral and kinetic studies // *Geoderma*. 2005. Vol. 126. P. 291–299.
16. *Aguer J.-P., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Richard C.* Photoinductive properties of soil humic acids and their fractions obtained by tandem size exclusion chromatography-polyacrylamide gel electrophoresis // *Chemosphere*. 2001. Vol. 44. P. 205–209.
17. *Aguer J.-P., Richard C., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Lévêque J., Andreux F.* Photoinductive efficiency of soil extracted humic and fulvic acids // *Chemosphere*. 2002. Vol. 49. P. 259–262.
18. *Lou T., Xie H.* Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter // *Chemosphere*. 2006. Vol. 65. P. 2333–2342.

19. Lou T., Xie H., Chen G., Gagné J.-P. Effects of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo(a)pyrene // *Chemosphere*. 2006. Vol. 64. P. 1204–1211.
20. Kępczyński M., Czosnyka A., Nowakowska M. Photooxidation of phenol in aqueous nanodispersion of humic acid // *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*. 2007. Vol. 185. P. 198–205.
21. Youngblood W., Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1975. Vol. 39. P. 1303–1314.
22. Mastral A., Callén M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34. P. 3051–3057.
23. George W. Bailey, Joe L. White. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1964. Vol. 12, No. 4. P. 324–332.
24. Sheldon M. L. Omega ( $\Omega$ ), a useful index of soil sorption equilibria // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1964. Vol. 16, No. 2. P. 340–343.
25. Haque R. Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment // *Environmental Dynamics of Pesticides*. New York : Plenum Press, 1975. P. 97.
26. Cary T. Chiou, Louis J. Peters, Virgil H. Freed. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds // *Science*. 1979. Vol. 206. P. 831–832.
27. Chiou C.T., Peters L.J., Freed V.H. Soil-water equilibria for nonionic organic compounds // *Science*. 1981. Vol. 213. P. 684–703.
28. Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments // *Water Research*. 1979. Vol. 13, No. 3. P. 241–248.
29. Means J.C., Wood S.G., Hassett J.J., Banwart W.L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils // *Environmental Science & Technology*. 1980. Vol. 14, No. 12. P. 1524–1528.
30. Means J.C., Wood S.G., Hassett J.J., Banwart W.L. Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils // *Environmental Science & Technology*. 1982. Vol. 16, No. 2. P. 93–98.
31. Chiou C.T., Porter P.E., Schmedding D.W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water // *Environmental Science & Technology*. 1983. Vol. 17, No. 4. P. 227–231.
32. O'Connor D.J., Connolly J.P. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient // *Water Research*. 1980. Vol. 14, No. 10. P. 1517–1523.
33. Voice T.C., Rice C.P., Weber W.J. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems // *Environmental Science & Technology*. 1983. Vol. 17, No. 9. P. 513–518.
34. Voice T.C., Weber W.J. Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning // *Environmental Science & Technology*. 1985. Vol. 19, No. 9. P. 789–796.

35. *Gschwend P.M., Wu S.* On the constancy of sediment–water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants // *Environmental Science & Technology*. 1985. Vol. 19, No. 1. P. 90–96.
36. *Miller C.T., Weber W.J.* Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems // *Journal of Contaminant Hydrology*. 1986. Vol. 1, No. 2. P. 243–261.
37. *Piwni M.D., Banerjee P.* Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids // *Journal of Contaminant Hydrology*. 1989. Vol. 4, No. 2. P. 163–179.
38. *William P. Ball, Paul V. Roberts.* Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium // *Environmental Science & Technology*. 1991. Vol. 25, No. 7. P. 1223–1237.
39. *Dominic M. Di Toro, Lewis M. Horzempa.* Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: isotherms // *Environmental Science & Technology*. 1982. Vol. 16, No. 9. P. 594–602.
40. *Curl R.L., Keoleian G.A.* Implicit-adsorbate model for apparent anomalies with organic adsorption on natural adsorbents // *Environmental Science & Technology*. 1984. Vol. 18, No. 12. P. 916–922.
41. *Frank C. Spurlock, James W. Biggar.* Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 3. Nonlinear partition from water-miscible cosolvent solutions // *Environmental Science & Technology*. 1994. Vol. 28, No. 6. P. 1003–1009.
42. *Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments // *Environmental Science & Technology*. 1992. Vol. 26, No. 10. P. 1955–1962.
43. *McGinley P.M., Katz L.E., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects // *Environmental Science & Technology*. 1993. Vol. 27, No. 8. P. 1524–1531.
44. *Young T.M., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetic // *Environmental Science & Technology*. 1995. Vol. 29, No. 1. P. 92–97.
45. *Schnitzer M.* Humic substances: chemistry and reactions // *Soil Organic Matter*. Amsterdam : Elsevier, 1978. P. 1–64.
46. *Weber W.J., Huang W.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions // *Environmental Science & Technology*. 1996. Vol. 30, No. 3. P. 881–888.
47. *Pignatello J.J., Xing B.* Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles // *Environmental Science & Technology*. 1996. Vol. 30, No. 1. P. 1–11.
48. *Baoshan Xing, Joseph J. Pignatello, Barbara Gigliotti.* Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents // *Environmental Science & Technology*. 1996. Vol. 30, No. 8. P. 2432–2440.



49. *Xing B., Pignatello J.J.* Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 3. P. 792–799.
50. *Graber E.R., Borisover M.D.* Evaluation of the glassy/rubbery model for soil organic matter // *Environmental Science & Technology*. 1998. Vol. 32, No. 21. P. 3286–3292.
51. *Walter J. Weber, Jr., Thomas M. Young.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical fluid conditions // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 6. P. 1686–1691.
52. *Leboeuf E.J., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 6. P. 1697–1702.
53. *Huang W., Young T.M., Schlautman M.A., Yu H., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 6. P. 1703–1710.
54. *Young T.M., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 7. Enthalpy and polarity effects on desorption under supercritical fluid conditions // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 6. P. 1692–1696.
55. *Huang W., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis and the chemical characteristics of organic domains // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 9. P. 2562–2569.
56. *Weber W.J., Ho Kim S., Johnson M.D.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration Co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 16. P. 3625–3634.
57. *Xing B.* The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene // *Chemosphere*. 1997. Vol. 35, No. 3. P. 633–642.
58. *Johnson M.D., Huang W., Dang Z., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 12. Effects of subcritical water extraction and alterations of soil organic matter on sorption equilibria // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 10. P. 1657–1663.
59. *Johnson M.D., Huang W., Weber W.J.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria // *Environmental Science & Technology*. 2001. Vol. 35, No. 8. P. 1680–1687.
60. *Chien Y.-Y., Bleam W.F.* Two dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH-dependent changes in humic acid conformation in aqueous solution // *Environmental Science & Technology*. 1998. Vol. 32, No. 23. P. 3653–3658.

61. *Xing B., Chen Z.* Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter // *Soil Science*. 1999. Vol. 164, No. 1. P. 40–47.
62. *Chiou C.T., McGroddy S.E., Kile D.E.* Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments // *Environmental Science & Technology*. 1998. Vol. 32, No. 2. P. 264–269.
63. *Xing B.* Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids // *Environmental Pollution*. 2001. Vol. 111. P. 303–309.
64. *Gunasekara A.S., Simpson M.J., Xing B.* Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37, No. 5. P. 852–858.
65. *Zhu D., Hyun S., Pignatello J.J., Lee L.S.* Evidence for  $\pi$ - $\pi$  electron donor-acceptor interactions between  $\pi$ -donor aromatic compounds and  $\pi$ -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption // *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38, No. 16. P. 4361–4368.
66. *Xu D., Zhu S., Chen H., Li F.* Structural characterization of humic acids isolated from typical soils in China and their adsorption characteristics to phenanthrene // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. Vol. 276. P. 1–7.
67. *Chefetz B., Deshmukh A.P., Hatcher P.G.* Pyrene sorption by natural organic matter // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, No. 14. P. 2925–2930.
68. *Salloum M.J., Chefetz B., Hatcher P.G.* Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 17. P. 1953–1958.
69. *Hu W.-G., Mao J., Xing B., Schmidt-Rohr K.* Poly (methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, No. 3. P. 530–534.
70. *Mao J., Hundal L.S., Thompson M.L., Schmidt-Rohr K.* Correlation of poly (methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of non-polar organic contaminant, phenanthrene // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 5. P. 929–936.
71. *Mashayekhi H., Veneman P., Xing B.* Phenanthrene sorption by compost humic acids // *Biology and Fertility of Soils*. 2006. Vol. 42, No. 5. P. 426–431.
72. *Plaza C., Xing B., Fernández J.M., Senesi N., Polo A.* Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting // *Environmental Pollution*. 2009. Vol. 157. P. 257–263.
73. *Lu Y., Pignatello J.J.* Demonstration of the «conditioning effect» in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 21. P. 4553–4561.
74. *Wang X., Xing B.* Roles of acetone-conditioning and lipid in sorption of organic contaminants // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41, No. 16. P. 5731–5737.
75. *Chefetz B., Xing B.* Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review // *Environmental Science & Technology*. 2009. Vol. 43, No. 6. P. 1680–1688.

76. *Liang C., Dang Z., Xiao B., Huang W., Lin C.* Equilibrium sorption of phenanthrene by soil humic acids // *Chemosphere*. 2006. Vol. 63. P. 1961–1968.
77. *Kang S. and Xing B.* Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39, No. 1. P. 134–140.
78. *Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.* Information provided on humic substances by E4/E6 ratios // *Soil Science Society of America Journal*. 1977. Vol. 41. P. 352–358.
79. *Gunasekara A.S., Xing B.* Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components // *Journal of Environmental Quality*. 2003. Vol. 32. P. 240–246.
80. *Wang K., Xing B.* Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39, No. 21. P. 8333–8340.
81. *Wen B., Zhang J.-J., Zhang S.-Z., Shan X.-Q., Khan S.U., Xing B.* Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41, No. 9. P. 3165–3171.
82. *Chen D., Xing B., Xie W.* Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions // *Geoderma*. 2007. Vol. 139. P. 329–335.
83. *Parikh S.J., Chorover J., Burgos W.D.* Interaction of phenanthrene and its primary metabolite (1-hydroxy-2-naphthoic acid) with estuarine sediments and humic fractions // *Journal of Contaminant Hydrology*. 2004. Vol. 72. P. 1–22.
84. *Pan B., Xing B.S., Liu W.X., Tao S., Lin X.M., Zhang X.M., Zhang Y.X., Xiao Y., Dai H.C., Yuan H.S.* Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin // *Environmental Pollution*. 2006. Vol. 143. P. 24–33.
85. *Carmo A.M., Hundal L.S. and Thompson M.L.* Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: applications of unit equivalent Freundlich coefficients // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, No. 20. P. 4363–4369.
86. *Bonin J.L., Simpson M.J.* Variation in phenanthrene sorption coefficient with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation? // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41, No. 1. P. 153–159.
87. *Liu W., Xu S., Xing B., Pan B., Tao S.* Nonlinear binding of phenanthrene to the extracted fulvic acid fraction in soil in comparison with other organic matter fractions and to the whole soil sample // *Environmental Pollution*. 2010. Vol. 158. P. 566–575.
88. *Socha S.B., Carpenter R.* Factors affecting pore water hydrocarbon concentrations in Puget Sound sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. Vol. 51, No. 5. P. 1273–1284.
89. *Readman J.W., Mantoura R.F.C., Rhead M.M.* A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar Estuary, U.K.: Evidence for non-equilibrium behavior of PAH // *Science of The Total Environment*. 2013. Vol. 66. P. 73–94.

90. McGroddy S.E., Farrington J.W. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor Massachusetts // *Environmental Science & Technology*. 1995. Vol. 29, No. 6. P. 1542–1550.
91. Maruya K.A., Risebrough R.W., Horne A.J. Partitioning of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons between Sediments from San Francisco Bay and Their Porewaters // *Environmental Science & Technology*. 1996. Vol. 30, No. 10. P. 2942–2947.
92. Næs K., Axelman J., Näf C., Broman D. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant // *Environmental Science & Technology*. 1998. Vol. 32, No. 12. P. 1786–1792.
93. Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K<sub>oc</sub> correlations // *Environmental Science & Technology*. 1990. Vol. 24, No. 11. P. 1687–1693.
94. Kleineidam S., Rügner H., Ligouis B., Grathwohl P. Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 10. P. 1637–1644.
95. Rügner H., Kleineidam S., Grathwohl P. Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 10. P. 1645–1651.
96. Karapanagioti H.K., Kleineidam S., Sabatini D.A., Grathwohl P., Ligouis B. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with aquifer material // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, No. 3. P. 406–414.
97. Chiou C.T. Comment on «Thermodynamics of Organic Chemical Partition in Soils» // *Environmental Science & Technology*. 1995. Vol. 29, No. 5. P. 1421–1422.
98. Chiou C.T., Kile D.E. Deviations from sorption linearity on soil of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations // *Environmental Science & Technology*. 1998. Vol. 32, No. 3. P. 338–343.
99. Gustafsson Ö., Haghseta F., Chan C., Macfarlane J., Gschwend P.M. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 1. P. 203–209.
100. Zhou J.L., Fileman T.W., Evans S., Donkin P., Readman J.W., Mantoura R.F.C., Rowland S. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors // *Science of The Total Environment*. 2007. Vol. 233–234. P. 305–321.
101. Jonker M.T.O., Koelmans A.A. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot // *Environmental Science & Technology*. 2001. Vol. 35, No. 18. P. 3742–3748.
102. Accardi-Dey A., Gschwend P.M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 1. P. 21–29.

103. *Accardi-Dey A., Gschwend P.M.* Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37, No. 1. P. 99–106.
104. *Bucheli T.D., Gustafsson Ö.* Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations // *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, No. 24. P. 5144–5151.
105. *Jonker M.T.O., Koelmans A.A.* Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 17. P. 3725–3734.
106. *Jonker M.T.O., Koelmans A.A.* Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: solvent evaluation and implications for sorption mechanism // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 19. P. 4107–4113.
107. *Jonker M.T.O., Sinke A.J.C., Brils J.M., Koelmans A.A.* Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment : unresolved complex? // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37, No. 22. P. 5197–5203.
108. *Cornelissen G., Gustafsson Ö.* Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates // *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38, No. 1. P. 148–155.
109. *Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A., van Noort P.C.M.* Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39, No. 18. P. 6881–6895.
110. *Song J., Peng P., Huang W.* Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization // *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, No. 18. P. 3960–3967.
111. *Xiao B., Yu Z., Huang W., Song J., Peng P.* Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants // *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38, No. 22. P. 5842–5852.
112. *Wu C., Zhang X.-L., Li G.-B.* Effects of humic acid coatings on phenanthrene sorption to black carbon // *Journal of Environmental Sciences*. 2007. Vol. 19. P. 1189–1192.
113. *Ran Y., Sun K., Yang Y., Xing B., Zeng E.* Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41, No. 11. P. 3952–3958.
114. *Sun K., Ran Y., Yang Y., Xing B.* Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments // *Environmental Science & Technology*. 2008. Vol. 42, No. 6. P. 1961–1966.
115. *Wershaw R.L., Burcar P.J., Goldberg M.C.* Interaction of pesticides with natural organic material // *Environmental Science & Technology*. 1969. Vol. 3, No. 3. P. 271–273.
116. *Hassett J.P., Anderson M.A.* Association of hydrophobic organic compounds with dissolved organic matter in aquatic systems // *Environmental Science & Technology*. 1979. Vol. 13, No. 12. P. 1526–1529.

117. Roemelt P.M., Seitz W.R. Fluorescence polarization studies of perylene-fulvic acid binding // *Environmental Science & Technology*. 1982. Vol. 16, No. 9. P. 613–616.
118. Carter C.W., Suffet I.H. Binding of DDT to dissolved humic materials // *Environmental Science & Technology*. 1982. Vol. 16, No. 11. P. 735–740.
119. Landrum P.F., Nihart S.R., Eadle B.J., Gardner W.S. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters // *Environmental Science & Technology*. 1984. Vol. 18, No. 3. P. 187–192.
120. McCarthy J.J., Jimenez B.D. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation // *Environmental Science & Technology*. 1985. Vol. 19, No. 11. P. 1072–1076.
121. Gauthier T.D., Shane E.C., Guerin W.F., Seitz W.R., Grant C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials // *Environmental Science & Technology*. 1986. Vol. 20, No. 11. P. 1162–1166.
122. Laor Y., Rebhun M. Complexation-flocculation: a new method to determine binding coefficients of organic contaminants to dissolved humic substances // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 12. P. 3558–3564.
123. Gauthier T.D., Seitz W.R., Grant C.L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K<sub>oc</sub> values // *Environmental Science & Technology*. 1987. Vol. 21, No. 3. P. 243–248.
124. De Paolis F., Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material // *Chemosphere*. 1997. Vol. 34, No. 8. P. 1693–1704.
125. Chin Y.-P., Aiken G.R., Daniels K.M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 6. P. 1630–1635.
126. Яценко 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. Серия 2. Т. 40, № 3. С. 188–193.
127. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 21. P. 3781–3787.
128. Schlautman M.A., Morgan J.J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials // *Environmental Science & Technology*. 1993. Vol. 27, No. 5. P. 961–969.
129. Engebretson R.R., Wandruszka R. Microorganization in dissolved humic acids // *Environmental Science & Technology*. 1994. Vol. 28, No. 11. P. 1934–1941.
130. Chen S., Inskeep W.P., Williams S.A., Callis P.R. Fluorescence lifetime measurements of fluoranthene, 1-naphthol and napropamide in the presence of dissolved humic acid // *Environmental Science & Technology*. 1994. Vol. 28, No. 9. P. 1582–1588.

131. *Danielsen K.M., Chin Y.-P., Buterbaugh J.S., Gustafson T.L., Traina S.J.* Solubility enhancement and fluorescence quenching of pyrene by humic substances: the effect of dissolved oxygen on quenching processes // *Environmental Science & Technology*. 1995. Vol. 29, No. 8. P. 2162–2165.
132. *Tiller C.L., Jones K.D.* Effects of dissolved oxygen and light exposure on determination of  $K_{OC}$  values for PAHs using fluorescence quenching // *Environmental Science & Technology*. 1997. Vol. 31, No. 2. P. 424–429.
133. *Jones K.D., Tiller C.L.* Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 4. P. 580–587.
134. *Engelbreton R.R., Wandruszka R.* Effects of humic acid purification on interaction with hydrophobic organic matter: evidence from fluorescence // *Environmental Science & Technology*. 1999. Vol. 33, No. 33. P. 4299–4303.
135. *He Y.Y., Wang X.C.* 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.
136. *Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C.* Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds // *Environmental Science & Technology*. 1990. Vol. 24, No. 10. P. 1507–1516.
137. *Schlautman M.A., Morgan J.J.* Binding of a fluorescent hydrophobic organic probe by dissolved humic substances and organically-coated aluminum oxide surfaces // *Environmental Science & Technology*. 1993. Vol. 27, No. 12. P. 2523–2532.
138. *Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L., Wietsma T.W.* Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances // *Environmental Science & Technology*. 1994. Vol. 28, No. 7. P. 1291–1299.
139. *Nechaev L.V., Tchaikovskaya O.N., Maltseva E.V., Yudina N.V.* Development of a new technology of environmental purification from naphthalene // *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1085. P. 154–160.
140. *Чайковская О.Н., Соколова И.В., Нечаев Л.В., Савельева А.В., Мальцева Е.В.* Влияние модельного солнечного излучения на взаимодействие гуминовых кислот с нафталином // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 4. С. 547–552.
141. *Чайковская О.Н., Юдина Н.В., Соколова И.В., Мальцева Е.В., Нечаев Л.В.* Окислительно-восстановительные свойства и антирадикальная активность гуминовых кислот при воздействии УФ и видимым излучением // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, вып. 5. С. 790–795.
142. *Чайковская О.Н., Чайковский С.А., Светличный В.А., Лапин И.Н., Соколова И.В., Майер Г.В., Мальцев А.Н.* Изучение токсичности воды после воздействия электрическим разрядом спектральными методами // *Известия Высших учебных заведений. Физика*. 2011. Т. 54, № 6. С. 11–16.
143. *Чайковская О.Н., Левин П.П., Сульимова Н.Б., Соколова И.В., Кузьмин А.В.* Исследование триплетных состояний гуминовых веществ методом лазерного фотолиза с различными длинами волн возбуждения // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2004. Т. 53, № 2. С. 313–317.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>Сокращения и некоторые определения</b> .....	5
Общая характеристика гуминовых веществ и их роль в биосфере.....	6
Классификация гуминовых веществ и способы их получения .....	7
Элементный состав гумусовых кислот .....	8
Структурно-групповой состав гумусовых кислот .....	12
Молекулярно-массовое распределение гумусовых кислот .....	15
Коллоидные свойства гумусовых кислот .....	17
Электронные спектры гумусовых кислот .....	18
Строение гумусовых кислот .....	19
Облучение гумусовых кислот .....	20
ПАУ в окружающей среде и их влияние на живые организмы .....	24
Теории сорбции ГОС почвами и водными осадками .....	26
Роль ароматического углерода в сорбции ПАУ почвами и водными осадками .....	39
Роль алифатического углерода в сорбции ПАУ почвами и водными осадками .....	44
Сорбция ПАУ отдельными фракциями почв и водных осадков .....	49
Роль аморфного углерода в сорбции ПАУ почвами и водными осадками.....	58
Взаимодействие ПАУ с растворёнными органическими веществами почв и водных осадков.....	71
Методы исследования взаимодействия ПАУ с растворёнными органическими веществами почв и водных осадков .....	72
Влияние состава гуминовых веществ на степень взаимодействия с ПАУ .....	76
Влияние pH и ионной силы раствора на степень взаимодействия ПАУ и гуминовых веществ.....	79
Взаимодействие ПАУ с гуминовыми веществами, связанными с минеральными поверхностями.....	82
Влияние модификации состава и структуры гуминовых кислот на степень их взаимодействия с ПАУ .....	83
Токсичность водных сред, содержащих ГК после высокоэнергетического воздействия .....	100
Антирадикальная активность гуминовых кислот .....	101
Исследование триплетных состояний гуминовых кислот методом лазерного фотолиза с различными длинами волн возбуждения .....	106
<b>Заключение</b> .....	108
<b>Литература</b> .....	109



*Научное издание*

ЧАЙКОВСКАЯ Ольга Николаевна  
НЕЧАЕВ Лев Владимирович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ ПОЧВ  
И ВОДНЫХ ОСАДКОВ**

Редактор К.В. Полькина  
Оригинал-макет К.В. Полькиной  
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 13.03.2017 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.  
Усл. печ. л. 6,9. Тираж 500 экз. Заказ № 2344.

Отпечатано на оборудовании  
Издательского Дома  
Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Тел. 8+(382-2)–53-15-28  
Сайт: <http://publish.tsu.ru>  
E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-603-6

