

ПОВЕДІНКА ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ І НА ПОВЕРХНЯХ РОЗДІЛУ ФАЗ

Огляд присвячено аналізу колоїдно-хімічних властивостей, структури і стану молекул гумусових речовин у водних розчинах.

Гумусові речовини являють собою групу високомолекулярних речовин з характерними для всієї групи елементним складом і наявністю кислотних функціональних груп, що істотно розрізняються величиною pK_a . Водні розчини гумусових речовин можна розглядати як напівколоїдні високомолекулярні системи типу поліелектролітів з ознаками мікр мозаїчної гетерогенності [1]. Залежно від ступеня дисоціації кислотних і основних груп макромолекули гумусових речовин можуть мати різний конформаційний стан. Дисоціація карбоксильних груп навіть у кислому середовищі визначає електронегативність і їхніх окремих ланок, що сприяє створенню пухких надмолекулярних структур у гумусових речовинах. Структури останнього типу найбільш характерні для гумусових речовин низинного торфу, де дисоціацію кислотних груп практично пригнічено катіонами, а міжмолекулярні взаємодії відбуваються не тільки за рахунок водневих зв'язків і міжмолекулярних сил, як у гумусових сполуках верхівкового торфу, а й у результаті взаємодії іоногенних функціональних груп через катіони багатовалентних металів [2].

Гнучкість макромолекул гумусових речовин, мікроброунівський рух їхніх ланок і неоднорідність у розміщенні іоногенних і недисоційованих функціональних груп приводять до того, що окремі ділянки надмолекулярних структур (асоціатів) можуть бути певним чином орієнтовані, утворити пачкові упорядковані ділянки за рахунок поперечних водневих зв'язків і взаємодій через катіони. Ці мікр мозаїчні ділянки в масі аморфної гумусової речовини можна розглядати як зародки нової фази [3].

Значна роль у створенні просторового структурного каркаса у водних дисперсіях гумусових речовин належить водневим зв'язкам. Очевидно, у гумінових кислотах наявність функціональних груп створює сприятливіші умови (у порівнянні з гуматами) для асоціації макромолекул і взаємодії між окремими асоціатами як за рахунок утворення водневих зв'язків, так і взаємодії їх ароматичних кілець. Перевага такого типу

взаємодії приводить до утворення пухкої мережі асоціатів з окремими контактами між макромолекулами. Це створює умови для іммобілізації значної кількості дисперсійного середовища і полегшує протікання процесів структуроутворення. Двовалентні катіони кальцію, а тим більше тривалентні катіони алюмінію зменшують рухливість каркаса і, отже, його обсяг, а також масу поглиненого середовища [4].

Таким чином, залежно від ступеня заміщення водню функціональних груп гумінових кислот неорганічними катіонами, особливо багатозарядними, тобто залежно від ступеня блокування функціональних груп і запобігання можливості утворення міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, змінюються умови для утворення просторових коагуляційних структур. Неабияке значення має і спосіб одержання дисперсій гумінових кислот і гуматів. Чим вищий ступінь очищення вихідних зразків гумінових кислот (чим менша зольність), тим вища енергія зв'язку між частинками чи окремими агрегатами частинок у просторовому структурному каркасі [2].

Розчини гумусових речовин виявляють багато властивостей колоїдних систем. У розчинах гумусових кислот та їхніх солей чітко виражений конус Тіндала, порівняно високомолекулярні фракції не дифундують через напівпроникні мембрани, при додаванні електролітів відбувається коагуляція з подальшою седиментацією.

В'язкість розчинів гуматів значно залежить від концентрації електролітів [5]. Для гумінових кислот з бурого вугілля показано, що додавання до 95 мл 1-3 %-них розчинів гуматів 5 мл насиченого розчину хлориду натрію переводить в осад 25-50 % усіх гумінових кислот. У концентрованіших розчинах гуматів в осад випадає до 65 % речовини або розчин згущується. Збільшення концентрації NaCl у 4 рази приводить до випадання в осад до 93-98 % гумінових кислот. Осад, що утворюється, знову пептизується у воді при 70-80°C.

В'язкість, як і здатність до коагуляції, залежить не тільки від концентрації електроліту, а й від роду катіона. Вплив на в'язкість зменшується в ряді: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$, тоді як флокуляція органічних колоїдів йде в порядку: $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ = \text{Li}^+$. Незважаючи на деяку розбіжність рядів, усе-таки помітний зв'язок в'язкості з коагуляційною дією катіонів.

Початок коагуляції гуматів з розчину, що містить $1,5 \text{ г/дм}^3$ гумату натрію, настає при додаванні до 5 мл гумату таких кількостей $0,1 \text{ н}$ розчинів електролітів: HCl - 1,2 мл; CaCl_2 - 4,2 мл; MgCl_2 - 8,6 мл. Ці особливості добре узгоджуються з величинами електрокінетичних потенціалів, що для гуматів Na^+ і K^+ становили 29,7 і 27,7 мВ, а для гуматів Ca^{2+} і Ba - 13,8 і 9,1 мВ відповідно. Електрокінетичний потенціал спочатку різко зменшується із зростанням концентрації електролітів, але вже після досягнення концентрації порядку 2-4 % від порога коагуляції стає майже постійним [6]. Очевидно, що навіть при відносно невеликій іонній силі відбувається зниження ступеня дисоціації і прихована коагуляція, знайти яку вдається за світлорозсіюванням.

Для коагуляції 0,02 %-го розчину гумінових кислот при рН 7 необхідними є такі кількості металів (у мг): Mn^{2+} - 1428-1758; Co^{2+} - 825-879; Ni^{2+} - 705-822; Zn^{2+} - 654; Cu^{2+} - 254; Al^{3+} - 16-27; Fe^{3+} - 45-56.

Для торф'яних гумінових кислот знайдено оптимальний збіг дослідних результатів із правилом Шульце-Гарді [5]. За теоретичну основу було прийнято теорію ДЛФО, згідно з якою поріг коагуляції залежить від шостого ступеня валентності катіона: (одновалентні): (двовалентні): (тривалентні) = $(1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 0,016 : 0,0014$. У середньому співвідношення порогів коагуляції гумінових кислот відповідали цьому ряду. Дія однаково валентних іонів зростала зі збільшенням їхніх радіусів і зменшенням радіусів гідратованих іонів. На підставі таких ознак розчини гумінових кислот вважали колоїдними системами. Оскільки використані теоретичні виклади справедливі для гідрофобних колоїдів, а гумінові кислоти гідрофільні, передбачається, що в ході коагуляції зменшується гідрофільність гумінових кислот. Це пояснюється зниженням заряду частинок у присутності катіонів, що спричиняє втрату гідратної води. Одночасно при зменшенні зарядів знижується роль взаємного відштовхування функціональних груп і лінійна конфігурація молекул гумінових кислот змінюється, молекули тією чи іншою мірою згинаються, а гідратна вода нібито виштовхується із внутрішньої сфе-

ри молекули. Ця схема підтверджується результатами вимірів щільності й рентгенографічними даними [5].

Стійкість розчинів гуматів залежить не тільки від катіонів, а й від відповідних аніонів. Так, поріг коагуляції золи гумінових кислот з бурого вугілля становив: по KNO_3 - 0,5 г-екв/дм³; по K_2SO_4 - 0,119 г-екв/дм³; по $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,0063 г-екв/дм³; по CaSO_4 - 0,0048 г-екв/дм³ [6]. Однак цю залежність можна пояснити, напевно, розходженнями іонних сил розчинів зазначених електролітів навіть при їх рівних концентраціях. Так, іонні сили розчинів CaSO_4 приблизно на 30 % вищі, ніж розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Відповідно до цього для коагуляції гумінових кислот потрібно на 30 % менше сульфату, ніж нітрату.

За іншими даними, поріг коагуляції гумінових кислот торфу так змінюється залежно від аніона: K_2SO_4 - 24,6 ммоль/дм³; KNO_3 - 39,5 ммоль/дм³; KCl - 45 ммоль/дм³ [7].

Чутливість розчинів гумусових речовин до дії електролітів було використано для виявлення їх особливостей у генетичному ряді ґрунтів [5]. Вона зростає при переході від фульвокислот до гумінових кислот підзолистих ґрунтів і до гумінових кислот чорноземів, тобто чутливість гумусових речовин до коагуляції електролітами зростає зі збільшенням ступеня гуміфікації. Такий ряд пояснюється різними причинами. Агрегатна стійкість може зростати зі збільшенням молекулярної ваги. Однак розходження в стійкості можуть бути наслідком фактично неоднакової молярної концентрації порівнюваних розчинів. Наярешті, це може бути зумовлено зміною гідрофільності молекул, що безпосередньо залежить від числа іоногенних груп і кінцевої їх дисоціації. Найімовірніше пояснення полягає у тому, що гумати натрію з чорнозему значно менше гідрофільні, ніж гумати підзолистих ґрунтів, а їхня молярна концентрація вища при рівних наважках препаратів.

Дослідження коагуляційної здатності гумусових кислот вимагає ретельного дотримання умов досліду і точної стандартизації препаратів, оскільки агрегатна стійкість кислот може більше залежати від зольності, рН та іонної сили розчину, ніж від генетичних особливостей гумусових кислот.

Показано [8], що за поверхневою активністю гумусові кислоти розташовуються в ряд: (гумінові кислоти) < (гіматомеланові кислоти) < (фульвокислоти). Найпростіше пояснення цьому ряду можна дати, якщо зв'язати його з рядом за молекулярною вагою. Очевидно, що максимальна активність фульвокислот при рівних вагових кон-

центраціях пояснюється найбільшою молярною концентрацією.

Поверхневий натяг розчинів гумінових кислот мало залежить від рН, лише незначно зменшуючись від рН 2 до рН 12, тоді як у розчинах фульвокислот поверхневий натяг стрімко збільшується при зміні рН від 4,5 до 6,0 (55 і 59 дин/см відповідно). Характерно, що в цьому ж інтервалі рН найбільше різко змінюється й оптична щільність фульвокислот [5].

Характерна в'язкість гумінових кислот залежить від їхнього типу. Мінімальна приведена в'язкість для всіх типів гумінових кислот спостерігається в досить вузькому діапазоні рН 4–6. За даними [9], в'язкість розчинів гумусових речовин залежить від вмісту в них азоту. Цей ефект, найімовірніше, пов'язаний з тим, що азотисті компоненти утворюють пухку (чи асиметричну) оболонку ядра.

У розчинах гумінових кислот відзначається явище тиксотропії, щоправда, у присутності електролітів [6], і желеутворення [10]. С. С. Драгунов [11] також характеризує гумінові кислоти як еластичне желе, що необоротно змінюється при висушуванні.

Кислотні властивості гумусових речовин зумовлено наявністю в їхній структурі карбоксильних і гідроксильних груп, що в основному і визначають реакційну здатність цих природних органічних сполук. Завдяки наявності великої кількості зв'язаних аніонів частинки (асоціати) гумусових речовин у водних розчинах електролітів несуть сумарний негативний заряд, причому в міру збільшення вмісту електроліту в системі відбувається закономірне падіння величини електрокінетичного потенціалу, а в системі $\text{HumAl} + \text{AlCl}_3$ зі збільшенням вмісту електроліту відбувається не тільки зниження величини дзета-потенціалу, а й перезарядження частинок гумусових речовин [12, 13].

Вивчення механізму обміну полівалентних катіонів на водневі іони торф'яних гумінових кислот показало, що поглинуті іони Ca^{2+} і Fe^{3+} можуть також викликати перезарядження асоціатів гумусових речовин. Полівалентний катіон, рекомбінуючись із однією дисоційованою карбоксильною групою, не завжди може внаслідок стеричного фактора реалізувати всі інші свої валентності. Так, згідно з електрофоретичними дослідженнями, іони Ca^{2+} недонасичують 50–75 %, а іони Fe^{3+} – 60–70 % своїх валентностей.

У водному середовищі частки гумінових кислот хоча й обмежено набрякають, але більше половини карбоксильних груп і частина інших іоногенних груп у всьому об'ємі набряклих асо-

ціатів дисоціюють і беруть участь в іонному обміні [2]. Дифузія катіонів з розчину, що знаходиться усередині набряклої матриці асоціата, у зовнішній розчин приводить до того, що асоціат стає електронейтральним. Завдяки наявності великої кількості зв'язаних іонів частки мають загалом негативний заряд. Утворене при цьому навколо частки (асоціата) сумарне електричне поле складається з поверхневих (відповідно до теорії Гельмгольца - Гуї - Чепмена - Штерна) і об'ємних зарядів, викликаних дифузією іонів поза часткою (проти-іонів).

Величина електростатичного потенціалу, що визначає енергію відриву протонів COOH - і OH -груп, залежить не тільки від ступеня дисоціації цих груп, а й від характеру взаємодії їх із проти-іоном [5]. У свою чергу, сила взаємодії буде зумовлена валентністю проти-іонів, їхніми розмірами і ступенем гідратації. Установлено, що величина рК залежить від радіуса негідратованого проти-іона: зі збільшенням радіуса іона лужного металу зростає і значення рК. Особливо чітко ця закономірність спостерігається для рК карбоксильних груп гумінових кислот. Для іонів лужноземельних металів великий вплив при переході від Ca^{2+} до Ba^{2+} виявляється на значеннях рК гідроксильних груп.

З колоїдно-хімічних позицій характерною рисою гумінових кислот є їхня здатність до хелатоутворення [14]. Колоїдно-хімічні властивості гумінових кислот багато в чому визначаються особливостями хімічної будови їх макромолекул. Той факт, що гумінові кислоти не компактні, а мають пухку будову з добре розвинутою пористою структурою, значно характеризує їх водоутримуючу здатність і сорбційні властивості. Гідрофільні властивості гумінових кислот визначаються співвідношенням у конденсованих ароматичних системах вуглецю, що додає гідрофобність речовині, і бічних ланцюгів, що несуть гідрофільні групи.

У структурі молекул гумусових речовин вірогідно встановлена наявність ароматичних і гетероциклічних (азот- і кисневмісних) угруповань. Електронні й ІЧ-спектри групи гумусових речовин характерні для всієї групи [5]. В основу сучасної класифікації гумусових речовин покладено поняття, введені М. В. Тюрніним [15], який виділив серед ряду груп, що характеризують гумусові речовини, групи гумінових кислот і фульвокислот. Надалі з групи фульвокислот було запропоновано виділити розчинну у воді групу кренових кислот [16]. М. М. Кононова [17] та І. В. Фляйг [18] обґрунтували доцільність виділення з групи гумінових кислот групи гіматоме-

Таблиця 1. Середній елементний склад гумінових кислот

Вид гумінових кислот	Вміст у сухій речовині, %				Джерело
	C	H	O	N	
Грунтові гумінові кислоти	53,4-58,7	3,4-5,6	32,4-37,7	2,7-5,3	[5,23]
Те саме	52,4-62,5	2,8-4,8	31,4-37,0	3,3-5,1	[17]
Те саме	53,8-58,7	3,2-6,2	32,7-38,3	0,8-5,5	[19]
Водні гумінові кислоти	53,4-59,4	3,1-5,1	44,8	1,9-2,0	[19]

Таблиця 2. Середній елементний склад фульвокислот

Вид фульвокислот	Вміст у сухій речовині, %				Джерело
	C	H	O	N	
Грунтові фульвокислоти	41,1-48,9	3,5-5,9	44,5-52,3	2,3-4,1	[5,23]
Те саме	44,3-5,3	4,0-5,9	43,7-48,6	1,1-2,5	[17]
Те саме	40,7-53,1	3,2-7,0	43,1-9,8	0,9-3,3	[19]
Водні фульвокислоти	41,6-51,1	2,7-2	43,5-51,6	1,0-2,2	[19]

ланових кислот. У табл. 1-2 наведено дані про елементний склад гумінових і фульвокислот, що містяться в ґрунтах і природних водних джерелах. Як видно з табл. 1-2, за вмістом вуглецю, водню й азоту ґрунтові й водні гумінові кислоти практично не відрізняються, вміст кисню у водних гумінових кислотах майже в 1,5 рази вищий, ніж у ґрунтових гумінових кислотах, що може бути результатом вимивання з ґрунтів більш окисленої фракції або окислювання їх у водному розчині.

Елементний склад ґрунтових і водних фульвокислот практично однаковий. Від гумінових кислот їх відрізняє менший вміст вуглецю і більш високий вміст кисню, який трохи перевищує вміст кисню у водних гумінових кислотах (табл. 1 і 2).

Про структуру молекул гумінових кислот і фульвокислот повних даних немає, незважаючи на велике число досліджень, у яких використано методи лужного й кислотного гідролізу, окиснювання, відновлення з ідентифікацією продуктів, що утворилися, а також одержання ІЧ-спектрів і рентгеноструктурні дослідження. На сьогодні лише встановлено наявність у молекулах ароматичних структур (конденсованих і одиничних шестичленних циклів, хінонів, фенолів, карбонових кислот), азотовмісних гетероциклів [19-22]. ІЧ-спектри [5] показали наявність у молекулах гумінових і фульвокислот карбоксильних і фенольних груп, спиртових гідроксилів, амідних, карбонових і хінонних груп, зв'язків С-Н в аліфатичних ланцюгах і ароматичних та гетероциклічних структурах [5, 23]. Аліфатичні ланцюги більше розвинуті в молекулах фульвокислот і

включають амінокислотні і вуглеводневі структури [5, 24]. Рентгенівські дослідження підтвердили істотну роль ароматичних структур у молекулі гумінових кислот [5, 19].

У гумінових кислотах вміст карбоксильних груп варіює в межах 309-530 мг-екв/100 г речовини, вміст фенольних груп - зазвичай в межах 207-500 мг-екв/100 г речовини. Наявність кислотних груп з різною величиною pK_a було констатовано за кривими кондуктометричного титрування гумінових кислот [25]. У фульвокислотах сума фенольних і карбоксильних груп становить 800-1250 мг-екв/100 г речовини, з них від 225 до 500 мг-екв/100 г-карбоксильні групи.

У результаті численних досліджень стало можливим запропонувати фрагментарну схему будови молекули гумінових кислот [23]:

№	Компоненти	Вміст, %
1.	Ароматичні й гетероциклічні азотовмісні структури типу пуринових і піримідинових основ, ароматичних амінокислот, феноказонів. Ароматичні одиничні й конденсовані кільця, що містять замітники - фенольні, хінонні й карбоксильні функціональні групи	30-50
2.	Аліфатичні ланцюги й аліциклічні структури, амінокислотні угруповання, що містять різні функціональні групи, вуглеводневі структури	25-30
3.	Функціональні групи: -COOH; -OH-фенольні; -OH-спиртові; =CO	10-15

С. С. Драгунов, виходячи з припущення, що в молекулі гумінових кислот має бути хоча б один атом азоту, запропонував найпростіші формули, що відповідають даним елементного аналізу і вмісту фенольних і карбоксильних груп у 100 г речовини [26]. При молекулярній масі від 1275 до 1500 молекули містять від 4 до 5 фенольних груп і 4-5 карбоксильних груп. Практично в усіх пізніших дослідженнях отримували або такі самі величини молекулярної маси, або величини, приблизно кратні цій мінімальній масі, що, очевидно, можна прийняти як первинний блок структури, у якій ці блоки з відносно незначною варіантністю повторюються.

Проте на цій основі було запропоновано багато схем структурних формул [2, 19, 26-28], що іноді кардинально відрізняються від загальної концепції, як, наприклад, схема В. Фукса [2]. В основу цієї структури покладено бензопірен, до якого приєднані функціональні групи. На думку В. Фукса, гумінові кислоти - висококонденсовані системи, які не містять аліфатичних ланцюгів, що суперечить результатам багатьох дослідників, котрі знайшли в молекулі гумінових кислот бічні периферичні аліфатичні ланцюги, що містять азот. У моделі, запропонованій Д. Клейнхемпелем [19], передбачається утворення тривимірних структур, з'єднаних водневими містками, і можливість утворення міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних зв'язків, що зумовлюють асоціацію молекул.

Одну зі схем будови гумінових кислот, що добре відображає дані, отримані ІЧ-спектрами у результаті рентгеноструктурних досліджень і відповідні хімічним характеристикам гумінових кислот, було запропоновано І. Д. Комісаровим і П. Ф. Логіновим [23]. У цій моделі ароматичні ядра, що містять до 5-6 конденсованих бензольних і піридинових кілець, фенольними і карбоксильними групами зв'язані між собою аліфатичними ланцюжками, які містять спиртові гідроксили, амінокислотні залишки, ефірні зв'язки, метоксильні й етоксильні групи. Аліфатичні ланцюги зв'язують конденсовані ароматичні ядра з бензохіноновими структурами. Розрахунки показали, що розміри такого ароматичного ядра ймовірно близько 1,5 x 2,0 нм, а відстань між ядрами (довжина аліфатичних зв'язувальних ланцюгів) близько 0,95 нм.

У схемі, запропонованій Д. С. Орловим [5], для одиначної структурної комірки молекул гумінових кислот представлено набір структур, у яких відбито наявність ділянок молекули, які гідролізуються і не гідролізуються. Частина, що не гідролізується, складається, як і за припущеннями інших авторів, із шестичленних циклів з трьома

чи чотирма замісниками, азот знаходиться в складі феноксазонових угруповань. Частина, що гідролізується, в основному складається з вуглеводневих і амінокислотних залишків, що утворюють периферичну частину молекули.

Маса такої елементарної комірки, за уявленнями Д. Орлова, має бути близько 1500, що узгоджується з даними багатьох дослідників, починаючи із С. Драгунова. Конденсація таких комірок сприяє утворенню молекули гумінових кислот з масою до 60 000-70 000. Однак слід врахувати, що такі великі молекулярні маси насправді відображають асоціацію простіших молекул унаслідок міжмолекулярної взаємодії ароматичних структур і водневих зв'язків між гідроксильними і карбоксильними групами або внаслідок утворення німічних ефірних зв'язків. Залежність такої міцелярної маси від концентрації мінеральних солей і від валентності катіонів, що утворюють солі з карбоксильними групами, було досліджено ще в [26]. Показано різні варіанти такої асоціації - утворення димерів чи тримерів і асоціати, що утворюються внаслідок міжмолекулярної взаємодії.

Уявлення про існування гумінових кислот у вигляді більш-менш складних асоціатів узгоджується із широким діапазоном полідисперсності ґрунтових гумінових кислот. Середньовагова міцелярна маса (M_j від 500 до 200 000, причому основна фракція містить гумінові кислоти масою від 5000 до 15 000 [23]. Цікаво, що середньочислова маса (M_n), що враховує число молекул у розчині (методи криоскопії, осмометри і т. п.), варіює в межах від 1500-2000 до 8000-20 000. Визначена методом компенсаційної осмометрії в електродіалізованому розчині величина маси гумінових кислот дорівнювала приблизно 2600, що, можливо, відповідає димеру найпростіших молекул з молекулярною масою 1300-1500. У присутності іонів калію і кальцію асоціація приводила до величини міцелярних мас від 4500 до 8270, а у присутності сульфат-іонів у концентрації 0,086 г-екв/дм³ міцелярна маса сягала 66 000 [6].

Дані табл. 3 ілюструють співвідношення між середньочисловими й середньоваговими молекулярними (міцелярними) масами гумінових кислот і фульвокислот.

Таблиця 3. Середньочислові (M_n) й середньовагові (M_j) маси гумінових кислот і фульвокислот

Вид кислот	M_n	M_j
Гумінові кислоти	1810-1900	2750-3830
Ґрунтові фульвокислоти	929-1180	2290-2580
Водні фульвокислоти	614-872	790-930

Як видно з табл. 3, для фульвокислот величини M_n і M_w практично збігаються і їхні мінімальні молекулярні маси в 2-3 рази менші від молекулярних мас гумінових кислот.

Хімічні й ІЧ-спектральні дослідження структури фульвокислот [19, 23] показали, що в молекулі цих кислот мають бути присутні три-, тетра-, пента- і гексабензолкарбонові кислоти, феноксикарбонові кислоти, поліфеноли, конденсовані ароматичні кільця, а також азотвмісні гетероцикли. Аліфатична частина молекули фульвокислот містить амінокислотні залишки, вуглеводи, аміноцукри, аліфатичні вуглеводні ланцюги від S_4 до S_{24} та аліфатичні дикарбонові кислоти (S_6 - S_{18}).

Незважаючи на принципову близькість між гуміновими і фульвокислотами, останні містять значно більше аліфатичних структур [5]. ІЧ-спектри вказують на наявність спиртових гідроксилів, карбонільних груп. Рентгеноструктурний аналіз також свідчить про менший вміст у молекулі фульвокислот ароматичних структур. Кислотні властивості фульвокислот, як і гумінових кислот, зумовлені фенольними й карбоксильними групами, розміщеними як в ароматичній, так і в аліфатичній частинах молекули, що видно з різних рК [6]. Сумарний вміст кислотних груп у фульвокислотах варіює в інтервалі 800-1250 мг-екв/100 г сухої речовини, причому на частку фенольних гідроксилів припадає від 225 до 500 мг-екв/100 г. Для нашої роботи значний інтерес становлять дані досліджень молекулярно-масового розподілу фульвокислот у воді дніпровських водоймищ [29]. Результати цих досліджень наведено в табл. 4. Як видно з табл. 4, близько 70 % фульвокислот у Київському та Кременчуцькому водоймищах мають молекулярну масу більш як 600, і з них близько половини - молекулярну масу >1000. Лише в нижній частині р. Дніпра (Каховське водоймище) основна кількість фульвокислот має молекулярні маси в межах 400-800, причому понад 70 % з них - в інтервалі 600-800.

Таблиця 4. Молекулярно-масовий розподіл фульвокислот у воді дніпровських водосховищ

Вміст фульвокислот у воді, мг/дм ³	Вміст компонентів (%) з молекулярною масою				
	>1000	800-600	600-400	400-200	< 200
13,60-37,45	Київське водосховище				
	35,05	36,78	10,30	10,91	6,87
8,85-20,45	Кременчуцьке водосховище				
	23,78	54,74	6,74	8,54	5,84
8,35-18,85	Каховське водосховище				
	19,80	36,22	15,78	16,72	12,18

Про конфігурацію молекул гумінових і, тим більше, фульвокислот, про їхні ван-дер-ваальсові розміри дані також надзвичайно суперечливі, оскільки уявлення про це багато в чому залежать від методу дослідження.

Так, електронномікроскопічні дослідження, виконані В. Фляйгом, виявили сферичні частинки діаметром від 3 до 8 нм. Г. Тіллі і Г. Кеттнер спостерігали сферичні частинки розміром 8-10 нм. Детальні електронномікроскопічні дослідження Д. Орлова зі співробітниками виявили полідисперсність частинок, за якими спостерігали [5]. Вони вважають, що в розведених розчинах частки гуматів мають розмір близько 3 нм і витягнуту форму при співвідношенні осей від 1 : 2 до 1 : 6 для гумінових кислот з чорнозему і до 1 : 12 для гумінових кислот підзолистих ґрунтів. При концентруванні розчинів, на думку авторів, молекули згортаються й асоціюють, внаслідок чого форма асоціатів наближається до сферичної чи напівсферичної. Уявлення про молекули гумінових кислот, вигнуті таким чином, що вони нагадують равлика, було висловлено І. Д. Комісаровим і П. Ф. Логіновим [23]. Вони стверджують, що діаметр такого равлика може досягати 10,5 нм. У [30], однак, було показано, що у водних розчинах гумінові та фульвокислоти мають довгасту форму зі співвідношенням осей 1 : 14-1 : 16 для гумінових кислот (в області рН 7-10,5) і 1 : 9-1 : 10 для фульвокислот з довжиною головних осей для гумінових кислот 9,4-10,7 нм і для фульвокислот 5,5-6,5 нм. При цьому молекулярні об'єми гумінових кислот дорівнюють 3,2-3,9 нм³, а фульвокислот - 1,6-2,1 нм³. Наявність плоскої структури у молекул фульвокислот доведено методами флюоресцентної поляризації [19]. Така структура характерна для молекул з відносно великою молекулярною масою. При уявленнях про гумінові й фульвокислоти як про сферичні утворення для фульвокислот з молекулярною масою близько 1000 радіус молекул становив би близько 0,8 нм, для гумінових кислот з молекулярною масою близько 5000 радіус частинок приблизно дорівнював би 2 нм, з молекулярною масою 10 000 - 3 нм. Радіуси часток водних фульвокислот перебувають у межах 1,4-1,6 нм.

Усі фізико-хімічні дані показують, що молекули гумінових кислот і фульвокислот мають гнучку структуру й утворені з одиничних блоків, що утримуються разом внутрішньо- і міжмолекулярними зв'язками з низькою енергією, такими як водневі зв'язки [19]. Ступінь асоціації залежить від концентрації гумінових і фульвокислот. Визначено три концентраційні інтервали, при яких можлива асоціація фульвокислот:

фульвокислоти $< 0,1 \text{ г/дм}^3$ (нульова чи низька асоціація); $0,1 < \text{фульвокислоти} < 4 \text{ г/дм}^3$ (середній, проміжний ступінь асоціації); фульвокислоти $> 4 \text{ г/дм}^3$ (утворення великих частинок).

У концентрованих розчинах методом електронної мікроскопії спостерігали сферичні частинки діаметром кілька нанометрів для ґрунтових гумінових і фульвокислот, а також для водних фульвокислот. При підвищенні концентрації розчину частинки агломерують, утворюючи пакети, потім об'єднуються в ланцюги довжиною близько 10 мкм. І, нарешті, при ще більших концентраціях частки утворюють сітчасту структуру, а потім плівку.

Оскільки асоціація молекул гумінових і фульвокислот росте зі збільшенням концентрації розчинів, можна вважати, що збільшення концентрації їх молекул на поверхні адсорбентів також приводить до асоціації, ступінь якої обмежується діаметром доступних адсорбенту пор.

Таким чином, дані про будову і властивості гумусових речовин іноді досить суперечливі, хоча загальні закономірності прояву їх властивостей в основному простежуються. Подальше вивчення властивостей гумусових речовин дає змогу отримати додаткову інформацію, корисну для створення адсорбційних методів глибокого очищення природних вод від цих сполук.

1. Орлов Д. С. Химия почв.- М.: Изд-во МГУ, 1992.- 400 с.
2. Лишван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинных В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ.- Минск: Наука и техника, 1976.- 264 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии.-М.: Химия, 1975.- 512с.
4. Воларович М. П., Лишван И. И., Чураев Н. В. Исследование иммобилизации дисперсионной среды под влиянием структурообразующих добавок // ДАН СССР.- 1962.- Т. 143, № 5 - С. 1135-1138.
5. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв.- М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974.-334 с.
6. Коганоевский А. Аф., Ровинская Т. М. Исследование сорбции коллоидов. III. Влияние электролитов на сорбцию золя гуминовой кислоты порошком графита // Коллоид, журн.— 1955.-Т. 17, № 2 - С. 81-89.
7. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения.- М.: Изд-во АН СССР, 1951.- 306 с.
8. Возбуцкая А. Е. Химия почвы.- М.: Высшая школа, 1968.- 430с.
9. Flaig W., Beutelspacher Я., Riets B. Chemical composition and physical properties of humic substances.- Berlin: Springer Verlag, 1975.-482 p.
10. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов: Сб. науч. тр.— Рига: Знание, 1967-603 с.
11. Драгунов С. С., Высоцкая П. Н. Химические исследования гумусовых веществ некоторых почв // Почвоведение.- 1953.-№4.-С. 61-65.
12. Гамаюнов Н. И., Геращенко О. А. Определение электрического потенциала гуминовых кислот торфа электрофоретическим методом // Химия твердого топлива.— 1972.— №6.-С. 114-118.
13. Очаренко Ф. Д., Алексеев О. Л. Ионный обмен и электрокинетические свойства глинистых минералов // Укр. хим. журн.- 1963.- Т. 29, № 4.- С. 372-376.
14. Ovcsharenko F. D., Gordienko Sz. A., Glucsenko T. F. A humin-savak diszociacios allandojanak meghatarozasa potenciometrikus es spektrofotometrikus modszerrel // Agrokem. es talaj.— 1971.- V. 20, № 1-2- Sz. 23-30.
15. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии.— М.: Наука, 1965.— 320 с.
16. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. Эволюция почв: Пер. с франц.- М.: Прогресс, 1970.- 354 с.
17. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения.- М.: Изд-во АН СССР, 1963.-314 с.
18. Flaig W. Organic compounds in soil// Soil Sci- 1971.- V. 111, № 1.-P. 25-37.
19. Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach.- New York: Ellis Horwood Limited, 1988.- 692 p.
20. Белицина Г. Д., Василевская В. Д., Гришина Л. А. Почвоведение.- М.: Высшая школа, 1988.- 400 с.
21. Filip Z., Alberts I. Humic substances isolated from spartina alterniflora following longterm decomposition in sea water // Sci. Total Environ.- 1989.- V. 83, № 3- P. 273-285.
22. Маларенко В. В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде // Химия и технология воды.— 1994.— Т. 16, № 6.- С. 592—606.
23. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации.- Л.: Наука, 1980.- 288 с.
24. Thurman E. M., Malcolm R. L. Nitrogen and amino acids in fulvic and humic acids from the Suwannee River // US Geol. Surv. Water - Supply Pap- 1994.- № 2373.- P. 55-66.
25. Shigemitsu A., Kumada K. An interpretation of the conductometric titration curve of humic acid // Ibid.- 1977.- V. 9, № 1.-P. 76-81.
26. Драгунов С. С., Желуховцева Н. Н., Стрелкова Е. И. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот // Почвоведение.- 1948.- № 7.- С. 43-47.
27. Кухаренко А. Т. Гуминовые кислоты и изменение их химической природы в процессе образования ископаемых углей.- Автореферат дисс. ... докт. хим. наук.- М., 1951.- 34с.
28. Schnitzer M. Soil Organic Matter.- Amsterdam: Elsevier, 1978.- 374 p.
29. Линник П. Н., Васильчук Т. А., Болелая Н. В. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн.- 1995.-Т. 31, № 2- С. 74-81.
30. Chen Y., Schnitzer M. Scanning electron microscopy clay complexes // Soil Sci. Soc. Amer. J.- 1976.- V. 40, № 5.- P. 682-686.

V. Stelmazuk, L. Savchyna, N. Antoniuk

BEHAVIOR OF HUMIC SUBSTANCES IN WATER SOLUTIONS AND ON PHASE-DIVIDING SURFACES

This query is devoted to the analysis of colloid-chemical properties, structure and mode of humic substance molecules in water solutions.