

А. В. ФОТНЕВ

К ПРИРОДЕ ВОДНОГО ГУМУСА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 19 V 1970)

Значительный интерес для познания природы и свойств водного гумуса имеет изучение аллохтонного органического вещества малых рек (болотного питания), впадающих в Рыбинское водохранилище.

Именно здесь происходит начальная стадия формирования аллохтонного органического вещества (водного гумуса) за счет растворения атмосферными осадками органических веществ разлагающейся растительности и животных остатков.

Эти воды, как и атмосферные осадки, фактически не содержат неорганических примесей, имеют кислую реакцию (рН 3,50) и содержат до 300 мг/л аллохтонного органического вещества. В отличие от почв, водный гумус в этих водоемах находится в свободном состоянии, и, чтобы не нарушить его природу, мы отказались от существующих методов его выделения и разделения (выпаривание, действие сильных кислот, щелочей и др.), а предложили более мягкий метод их концентрирования — замораживание⁽¹⁾.

Полученное этим методом воздушно-сухое органическое вещество имело вид темно-фиолетовых игл и полностью растворилось в воде. Высушенное, оно полностью растворялось в 0,05 N щелочи и только на 85% в воде. Элементарный анализ показал, что оно содержит (%): С 49,70, и Н 5,40 и N 1,70, т. е. принадлежит к типу фульвокислот. Зольность препарата 9—11% в основном обязана кремнию и железу.

Хроматографический анализ⁽²⁾ показал, что оно (как и почвенный гумус) образовано тремя фракциями органических веществ различной степени дисперсности: светлой (флуоресцирующей бледно-голубым цветом), желтой (флуоресцирующей зеленовато-желтым) и темной (нефлуоресцирующей). Основную массу органического вещества (80%) составляет желтое вещество, на долю светлой и темной приходится по 10%.

Изучение кривых оптической плотности показало, что они имеют один и тот же характер, монотонно возрастают от длинноволновой к у.-ф. части спектра.

Определяя зависимость между различной концентрацией водных растворов этого вещества и экстинкцией в у.-ф. области 220—320 мμ⁽³⁾, мы нашли постоянную зависимость между удельной экстинкцией и концентрацией органического вещества (мг/л): $\epsilon_{225} / C_{\text{орг. вец.}} = 0,028$. Оптимальной для измерений была выбрана λ 225 мμ, так как в этой области спектра экстинкция не зависит от рН. Формула пригодна для измерения концентрации аллохтонного органического вещества в природной воде в кювете с длиной светового пути 1,00 см против дистиллированной воды. Полученная зависимость была применена для расчета концентрации аллохтонного органического вещества в окрашенных водах. Ниже приводятся результаты определения органического вещества в природных водах и для сравнения — содержания органического углерода, перманганатная окисляемость и цветность.

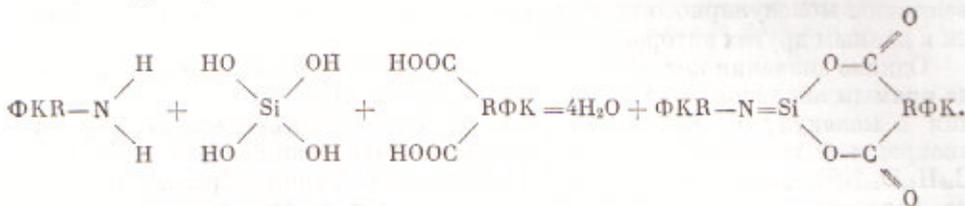
Как видно из табл. 1, содержание органического углерода в воде составляет половину органического вещества или равно перманганатной окис-

Таблица 1

Содержание органического вещества, углерода, перманганатная окисляемость и цветность в исследуемых пробах

Река	Дата	Орг. вещ., мг/л	Сорг. мг/л	Окисляе- мость, мг O ₂ на 1 л	Цвет- ность, град.
Нева	5 VIII 1968 г.	16,0	8,0	7,8	33
"	14 V 1969 г.	15,7	7,5	7,8	35
Москва, истоки	10 V 1968 г.	73,4	—	37,40	330
Молога, с. Пестово	17 V 1969 г.	28,1	14,9	14,40	83
Волга, г. Рыбинск	6 III 1970 г.	21,8	—	10,8	50

ляемости, что хорошо согласуется с опубликованными данными (4, 4). Если полученная нами зависимость между содержанием органического вещества в воде и экстинкцией справедлива в отношении органической части водного гумуса, то она должна быть справедливой и в отношении ее минеральной составляющей, в частности кремния. Действительно, исходя из формулы $C_{\text{орг. вещ.}} = \epsilon_{225} / 0,028$, предположим, что при удельной экстинкции 0,028 одна весовая единица органического вещества соответствует 0,028 вес. ед. кремния, тогда на один атом кремния придется 1000 вес. ед. водного гумуса. В кислой среде, какой является исходная болотная вода, кремний присутствует в виде монокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Реакция между силикатами и фульвокислотами (водным гумусом) может идти по двум направлениям: с одной стороны, по линии простого солеобразования внутрикомплексных солей; с другой стороны — между гидроксильными группами силиката и амидными группами фульвокислот. Напишем уравнение взаимодействия между монокремниевой кислотой и фульвокислотой по следующей гипотетической схеме:



Из уравнения видно, что 1 атом кремния связывает 2 молекулы фульвокислоты (1000 вес. ед.). Следовательно на 1 молекулу фульвокислоты приходится 500 вес. ед., т. е. молекулярный вес фульвокислоты равен 500. Зная молекулярный вес и имея данные по элементарному составу (исходного гумуса, креновой и апокреновой кислоты), мы рассчитали эмпирическую формулу и молекулярный вес этих соединений.

Как видно из табл. 2, молекулярный вес креновой кислоты равен ~ 500. Молекула апокреновой кислоты сложнее, и ее молекулярный вес в два раза больше, чем креновой, что, очевидно, связано с полимеризацией молекул. Наблюдается хорошее совпадение молекулярного веса креновой и апокреновой кислот по определениям Пономаревой (5) и автора (2). Молекулярные веса креновой и апокреновой кислот по Мульдеру (13) имеют обратное соотношение по сравнению с полученным Пономаревой и автором. Обращает на себя внимание большое сходство молекулярного веса креновой и апокреновой кислот из разных объектов (вода и почва). Исходный водный гумус состоит из более сложных молекул апокреновой кислоты, а водный гумус р. Невы состоит из менее сложных молекул креновой кислоты, что подтверждается работами Пономаревой (5). Из литературных данных известно, что до сих пор нет ясного представления о молекулярном весе

гуминовых и фульвокислот. Оден (6) считает молекулярный вес гуминовых кислот равным 1350. Последующие определения при помощи криоскопии, кондуктометрии и других методов не привели к однозначным величинам. На основании данных, полученных различными методами, Вельте (7, 8) пришел к заключению, что молекулярный вес гуминовых кислот лежит в пределах 1000—1500. По данными Тюрина и Пономаревой (9), эквивалентный вес фульвокислот колеблется от 309 до 317. Шапиро (9) при помощи метода изотермической дистилляции установил, что средний молекулярный вес окрашенного вещества равен 456. Полученные нами

Таблица 2

Элементарный состав, эмпирическая формула и молекулярный вес фульвокислот

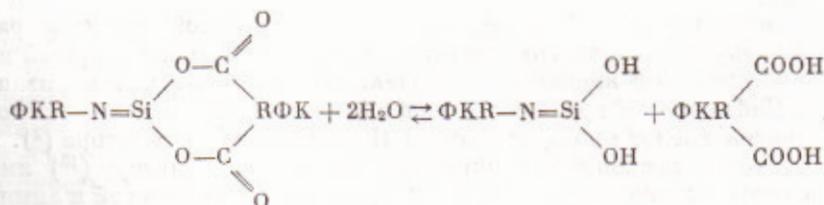
Кислоты	Элементарный состав, %				Эмпирическая формула	Молекулярный вес
	C	H	N	O*		
Креновая кислота (13)	44,8	5,3	1,9	47,9	C ₂₈ H ₁₂ O ₃₂ N	1002
» » (5)	48,0	6,0	3,0	43,0	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₃ N	492
» » (2)	40,0	7,2	2,55	50,3	C ₁₇ H ₃₂ O ₁₆ N	510
Апокреповая кислота (13)	48,8	4,0	2,5	44,6	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ N	498
» » (5)	43,0	5,0	1,5	48,5	C ₂₈ H ₅₀ O ₃₀ N	1000
» » (2)	47,5	4,40	1,59	46,5	C ₂₈ H ₄₄ O ₃₀ N	994
Фульвокислоты Рыбинского водохранилища (2)	49,7	5,4	1,7	43,1	C ₁₀ H ₅₄ O ₂₈ N	996
То же р. Невы (5)	49,7	8,3	2,3	39,7	C ₂₀ H ₄₁ O ₁₂ N	487

* По разности.

величины молекулярного веса креновой и апокреповой кислот очень близки к данным других авторов.

Однако значения количества кислорода в исследуемых пробах получены не прямым анализом, а расчетом — по разности. Поэтому с учетом вхождения в молекулу фульвокислот атома кремния, эмпирическую формулу апокреповой и креновой кислот следует писать: апокреповая кислота — C₁₆H₃₄O₂₃NSi, креновая кислота — C₂₀H₂₈O₁₄NSi. Таким образом, кремний не является механической примесью, а входит в состав фульвокислот. Впервые эту связь кремния с фульвокислотами обнаружил Берцелиус (10). Он показал, что креновая (ключевая) кислота образует с кремневой кислотой растворенные соединения, после чего креновая кислота не может быть вся экстрагирована щелочью.

Можно предположить, что при взаимодействии апокреповой кислоты с водой (гидролиз) или щелочью происходит следующая гипотетическая реакция:



В результате реакции образуется молекула креновой кислоты, связанная с кремневой кислотой, и молекула свободной креновой кислоты. Последняя в присутствии силикатов дает соль креновой кислоты и свободную кремневую кислоту. В итоге, зольность (по кремнию) увеличивается вдвое, за счет связанной креновой кислоты и свободной кремневой кислоты.

Это предположение подтверждается работами автора по характеристике водного гумуса болотных ⁽¹⁾ и грунтовых вод ⁽²⁾, а также экспериментальными данными Маурер ⁽¹²⁾. Последняя, экстрагируя органические вещества из маломинерализованных вод Западного Зауралья органическими растворителями и определяя кремний весовым методом до экстракции и после, нашла, что содержание кремния увеличивается после экстракции почти вдвое. Вероятно, при экстрагировании органическими растворителями связь креновой кислоты с кремнием в силу большего сродства ее к этим растворителям, чем к кремнию, ослабевает и кремний переходит в водный раствор. Итак, водный гумус является сложным кремнийорганическим соединением (типа креновой кислоты), напоминающим фермент, в котором, однако, носителем является силикатная, а не белковая основа. Аналогично ферментам нельзя выделить минеральную или органическую часть водного гумуса, не нарушив каждую из них. В отдельности же и минеральная, и органическая части более активны, чем комплекс в целом.

Институт биологии внутренних вод
Академии наук СССР
г. Борок, Ярославской обл.

Поступило
8 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Фотиев, Почвоведение, № 12, 443 (1964). ² А. В. Фотиев, ДАН, 179, № 2, 443, 446 (1968). ³ А. В. Фотиев, II совещ. по вопросам круговорота веществ и энергии в озерных водоемах, ч. I, 1969, стр. 101. ⁴ В. А. Скопинцев, ДАН, 58, № 9 (1947). ⁵ В. В. Пономарева, Теория почвообразовательного процесса, 1964. ⁶ S. Oden, Die Huminsäuren. Kolloidchemische Beihefte, 2, 1919. ⁷ E. Welte, Zs. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 56, № 1, 101 (1952). ⁸ E. Welte, Zs. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 57, (102), № 2, 142 (1952). ⁹ I. Shapiro, Limnol. oceanogr., 3, 161 (1957). ¹⁰ I. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Dresden — Leipzig, 1839. ¹¹ А. В. Фотиев, Почвоведение, № 11, 115 (1966). ¹² В. И. Маурер, Матер. к совещ. по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах, 1969, стр. 84. ¹³ G. J. Mulder, Die Chemie der Ackerkrume, Berlin, 1861—1862.