

С.А. Доленко, Е.Ю. Алексеенко, Н.Ф. Кушевская

## СВЯЗЫВАНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*Исследовано взаимодействие анионных ПАВ с водорастворимыми гумусовыми веществами, рассчитаны количественные характеристики этого взаимодействия (константы связывания) и оценено влияние на него различных факторов. Установлено, что связывание анионных ПАВ гумусовыми веществами зависит от продолжительности контакта, температуры окружающей среды, концентрации, природы и размера молекул гумусовых веществ, а также от природы и длины углеводородного радикала молекул анионных ПАВ.*

**Ключевые слова:** анионные ПАВ, гуминовые кислоты, фульвиновые кислоты, константа связывания.

**Введение.** Представленные в данной работе исследования связаны с химией водорастворимых гумусовых веществ (ГВ), в частности гуминовых (ГК) и фульвиновых кислот (ФК). Эта группа соединений образуется в результате разложения растительных и животных организмов и является основной частью органического вещества природных вод. Благодаря своей хорошей растворимости (в диапазоне pH 2 – 10) они присутствуют практически во всех водных объектах окружающей среды и могут существенно влиять на их свойства. Структура и амфолитная природа ГВ обуславливает способность последних связывать загрязняющие вещества, изменяя их равновесную концентрацию в растворе. Это, в свою очередь, может приводить к изменению равновесия между взвешенной и растворенной формами экотоксикантов [1, 2], сопровождаться увеличением их растворимости в воде [3], ускорением фотолиза, изменением биодоступности и мобильности [4]. Осажденные на нерастворимой матрице природных вод гуминовые кислоты, связывая экотоксиканты, уменьшают их подвижность в природных водах, а растворенная часть ГВ – повышает ее, что и является главной причиной распространения экотоксикантов через почву и воду. Поэтому поведение ГК в водных растворах вызывает значительный интерес, особенно с точки зрения того обстоятельства, что они существуют во многих разновидностях в зависимости от возраста и происхождения и их свойства связывать экотоксиканты существенно зависят от других веществ, присутствующих в природе.

Многие исследования посвящены изучению связывания водорастворимыми ГВ различных неорганических [5 – 7] и органических загрязняющих веществ [8 – 10]. Однако взаимодействию ГВ с ПАВ, обладающими солубилизационными свойствами, которые, в свою очередь, могут влиять на поведение ГВ более сильно, чем другие классы экотоксикантов, в литературе уделено мало внимания. Особенно это касается анионных ПАВ (АПАВ), которые имеют самый большой удельный вес среди всех производимых в мире ПАВ и потому наиболее распространены в водных объектах окружающей среды. В немногочисленных работах, посвященных взаимодействию ГВ с АПАВ, отмечается, что последние, в отличие от катионных ПАВ, незначительно связываются ГВ [11]. При этом выявлено, что связывание ПАВ последними происходит как за счет электростатических, так и гидрофобных взаимодействий, и возрастает с увеличением рН и длины углеводородного радикала ПАВ [11, 12]. Кроме того, в работе [13] указывается, что ГВ повышают агрегацию АПАВ.

Цель данной работы – количественно охарактеризовать взаимодействие анионных ПАВ с гумусовыми веществами и оценить влияние различных факторов на данное взаимодействие, что очень важно для расчета форм существования АПАВ в водных экосистемах.

**Методика эксперимента.** Исследование взаимодействий ГВ с АПАВ проводили на примере алкилсульфатов натрия (децилсульфат (ДСН) и додецилсульфат (ДДСН)) и сульфонола, представляющего собой техническую смесь на основе алкиларилсульфонатов натрия, содержащего 40% основного вещества. Выбор модельных АПАВ основывался на различии в структуре и физико-химических свойствах, в первую очередь их гидрофобности, что важно для установления механизма соответствующего взаимодействия. В качестве ДДСН в работе использовали стандартный образец синтетических ПАВ ДСЗУ 163.4-98 (ДДСН, содержащий 99,3% основного вещества). Препарат ДСН квалификации "ч" использовали после дополнительной очистки трехкратной перекристаллизацией из абсолютного этанола; содержание основного вещества, установленное методом двухфазного титрования [14], составляло не менее 99%.

В работе были использованы коммерческий препарат ГК фирмы "Aldrich", а также препарат ФК, выделенных из Днепра путем сорбции на амберлитовой смоле XAD-2 после осаждения ГК из щелочного экстракта.

Для оценки связывания гидрофобных органических соединений гумусовыми веществами принято использовать константу связывания [15, 16]. В связи с тем, что количество реакционных центров, приходящихся на единицу массы ГВ, неизвестно, то обычно для расчета константы связывания используют не молярную, а массовую концентрацию ГВ, выраженную в кг органического углерода на 1 дм<sup>3</sup> раствора. Таковую констан-

ту обозначают с помощью подстрочного индекса ОС ( $K_{OC}$ ), при этом ее размерность ( $\text{дм}^3/\text{кг С}$ ) совпадает с размерностью константы сорбции [15, 16]. В природных водах, как правило, общая концентрация ГВ намного выше концентрации АПАВ. Поэтому равновесную концентрацию ГВ можно принять равной общей. Тогда выражение константы связывания после соответствующих преобразований принимает следующий вид:

$$K_{OC} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{C_{ГВ}},$$

где  $K_{OC}$  – константа связывания АПАВ гумусовыми веществами в расчете на массовую концентрацию ГВ, выраженную в кг органического углерода на  $1 \text{ дм}^3$  раствора,  $\alpha = [\text{АПАВ}]/C_{\text{АПАВ}}$  – доля свободного АПАВ в растворе.

На анализаторе общего органического углерода (ООУ) ТОС-V<sub>CSN</sub> ("Shimadzu") методом высокотемпературного каталитического окисления органических веществ на платиновом катализаторе установлено соотношение между концентрацией ГК и содержанием в них ООУ. Найдено, что  $1 \text{ мг/дм}^3$  используемых в работе ГК содержит  $0,508$ , а  $1 \text{ мг/дм}^3$  ФК –  $0,535 \text{ мг С/дм}^3$ .

Равновесную концентрацию свободно растворенного АПАВ в присутствии ГВ определяли по стандартной экстракционно-фотометрической методике с применением метиленового синего [17]. Возможность применения данной методики для определения не связанных гумусовыми веществами АПАВ была экспериментально установлена и более подробно описана в работе [18]. Эта методика позволяет определять равновесные концентрации свободной и связанной форм АПАВ без их предварительного разделения.

Значения рН измеряли с помощью рН-метра рН-262, оптическую плотность – на спектрофотометре СФ-26. Мицеллярные свойства ГК и ФК исследовали путем измерения поверхностного натяжения методом втягивающейся пластинки (метод Вильгельми) [14].

**Результаты и их обсуждение.** Исследование мицеллообразующих свойств ГК и ФК позволило установить, что ГК образуют подобно ПАВ мицеллы с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), равной  $\sim 8 \text{ г/дм}^3$  (рис. 1, а). Многие авторы также подтверждают существование мицелл ГК, отмечая, что для ГК разного происхождения величины их ККМ находятся в широком диапазоне концентраций ( $1 - 10 \text{ г/дм}^3$ ) [19 – 21]. Из-за отсутствия достаточного количества ФК определить их ККМ нам не удалось. При этом установлено, что уже относительно небольшие добавки ГК или АПАВ к водным растворам индивидуальных

соединений заметно влияют на коллоидные свойства этих растворов, а именно снижают их ККМ. Так, например, 0,95 г/дм<sup>3</sup> ГК снижает ККМ ДДСН с  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $0,92 \cdot 10^{-3}$  М (см. рис. 1, б, кривые 1, 2). При этом такие же концентрации ФК практически не влияют на величины ККМ АПАВ (кривые 3, 4). Следует отметить, что суммарного эффекта при изучении влияния смеси ГК и ФК на мицеллярные свойства АПАВ не наблюдается. Так, изотермы поверхностного натяжения ДДСН в присутствии ГК (см. рис. 1, б, кривая 2) и смеси ГК и ФК (кривая 4) практически идентичны.

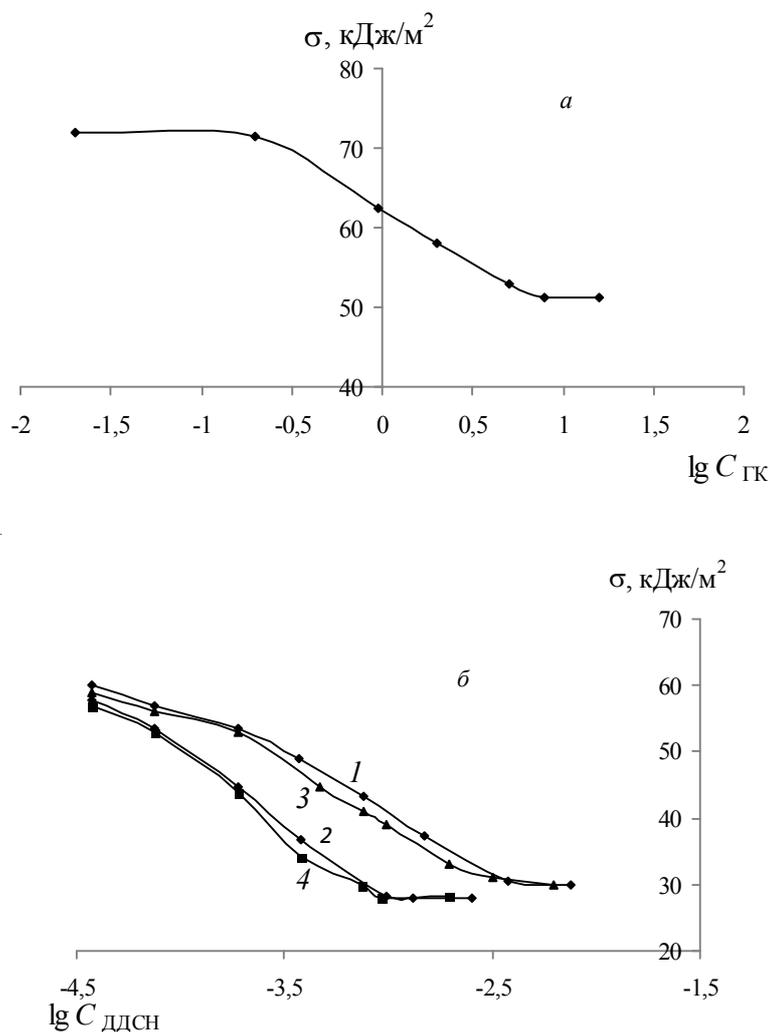


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения гуминовых кислот (а) и додецилсульфата натрия (б) при различных добавках гумусовых веществ.  $C_{ГК}$ : 0 (1); 0,95 г/дм<sup>3</sup> (2, 4),  $C_{ФК}$  – 0,26 г/дм<sup>3</sup> (3, 4).  $T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$

При исследовании водных растворов ГК спектрофотометрическим методом установлено, что резкое изменение спектральных свойств этих растворов происходит при концентрациях, значительно ниже их ККМ (рис. 2). Кривая 1 на рис. 2 позволяет выделить два различных интервала концентраций ГК: 0 – 5 и 10 – 50 мг/дм<sup>3</sup>, в пределах которых ГК характеризуется однородными свойствами. Однородность свойств подтверждает постоянство массовых коэффициентов светопоглощения в отмеченных концентрационных интервалах (см. рис. 2, кривая 2). Такие спектральные изменения принято связывать с изменением агрегатного состояния вещества. Из данного рисунка видно, что изменения, связанные с самоассоциацией молекул ГК, заметны уже при концентрации 5 мг/дм<sup>3</sup>, а завершение данной стадии агрегирования происходит при концентрации ~ 10 мг/дм<sup>3</sup>, которую принято считать критической концентрацией агрегирования ГК. Агрегирование в растворах ГК при концентрациях 10 – 30 мг/дм<sup>3</sup> отмечено и в работах [22, 23].

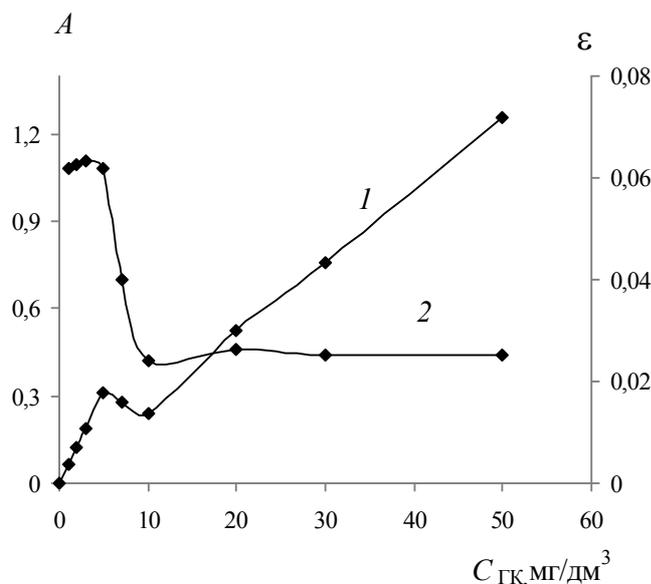


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала (1) и массового коэффициента светопоглощения (2) гуминовых кислот от их концентрации.  $T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ;  $pH\ 6$

Исследование зависимости констант связывания АПАВ гумусовыми веществами от концентрации последних (рис. 3) позволило установить, что ГК способны связывать АПАВ при концентрациях, которые значительно ниже их ККМ. Как видно из рис. 3, при концентрации ГК ~ 1 мг/дм<sup>3</sup> уже наблюдается заметное связывание АПАВ. При этом следует отметить, что с ростом концентрации ГК в исследованном интервале концен-

траций происходит монотонный рост  $K_{oc}$  АПАВ, достигающий насыщения при  $C_{ГК} \sim 5$  мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, способностью связывать АПАВ обладают агрегаты молекул гуминовых кислот или же, как их принято называть [24], супрамолекулярные ассоциаты. Строение таких ассоциатов подобно мицеллам ПАВ: внутренняя область ассоциатов содержит гидрофобные участки ГК, отделяющиеся от водной среды внешними гидрофильными частями. Из-за существующих значительных вариаций в размерах и составе молекул ГК строение псевдомицелл ГК менее изучено, чем ПАВ, однако эффект подобный.

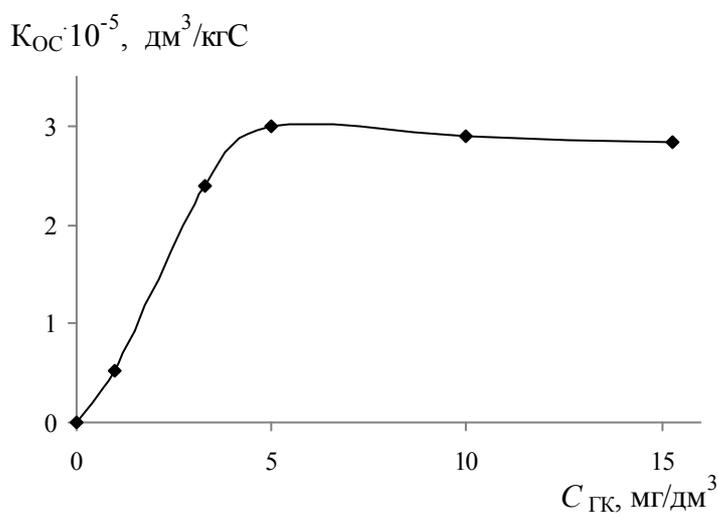


Рис. 3. Зависимость константы связывания додецилсульфата натрия гуминовыми кислотами от их концентрации.  $T = (18 \pm 1)^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{АПАВ}} = 14,4$  мкг;  $pH$  6

Установлено, что связывание АПАВ гуминовыми кислотами зависит от продолжительности контакта (рис. 4, 5). Как видно из указанных рисунков, ГК ощутимо связывают АПАВ по истечении достаточно длительного промежутка времени, а именно через одну – две недели. При этом следует отметить, что температура также играет значительную и непредсказуемую роль в связывающей способности ГК. Повышение температуры от 18 до 25°C заметно ускоряет процесс связывания АПАВ гуминовыми кислотами (см. рис. 4, кривые 1, 2). Это может быть обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается гидратация гидрофильных участков молекул ГК, в результате чего их ассоциация в растворе возрастает. То есть при повышении температуры раствора ГК более стремятся к агрегации и, вследствие этого, более склонны связывать АПАВ.

Также обнаружено, что природа гуминовых веществ, размер молекул и их гибкость являются важными характеристиками при изучении связывающих свойств этих веществ. Кроме того, низкая гидрофобность и высокий отрицательный заряд ФК в сравнении с ГК не в состоянии удержать вместе ассоциат за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей, т. е. ФК имеют низкую тенденцию к агрегации и обладают сравнительно плохими солубилизационными свойствами. Константа связывания АПАВ фульвиновыми кислотами приблизительно на четыре порядка ниже соответствующей константы для ГК (см. рис. 4, кривые 2, 3) и, например, через 7 сут при 25°C составляет 81  $\text{дм}^3/\text{кгС}$ , в то время как для ГК эта величина достигает 503000  $\text{дм}^3/\text{кгС}$ .

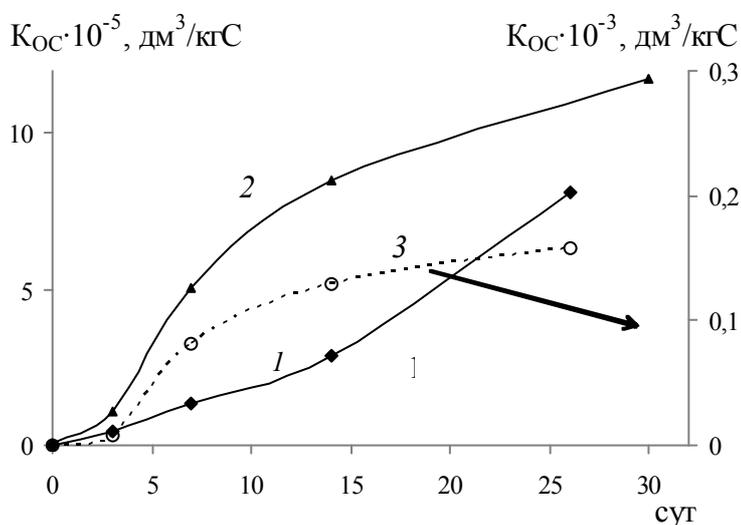


Рис. 4. Зависимость константы связывания додецилсульфата натрия гуминовыми (1,2) и фульвокислотами (3) от продолжительности их контакта.  $C_{\text{АПАВ}} = 0,5 \text{ мкМ}$ ;  $C_{\text{ГК}} = 5$  (1,2),  $C_{\text{ФК}} = 120 \text{ мг/дм}^3$  (3).  $T, ^\circ\text{C}$ :  $(18 \pm 1)$  (1),  $(25 \pm 1)$  (2,3)

В лабораторных условиях проведено УФ-облучение растворов, содержащих 4  $\text{мг/дм}^3$  ГК, и оценена их способность после облучения связывать АПАВ. Облучение проводили при 22°C в течение 45 мин с помощью ртутно-кварцевой лампы высокого давления (СВД-120), установленной на расстоянии 24 см от поверхности раствора, толщина слоя которого составляла 1 см. При этом величина константы связывания АПАВ молекулами ГК после УФ-облучения последних уменьшилась в условиях эксперимента с 628899 (ГК до УФ-облучения) до 189560  $\text{дм}^3/\text{кгС}$  (после УФ-облучения), т. е. более чем в три раза. Таким образом, уменьшение размеров молекул ГК приводит к снижению их способности связывать АПАВ.

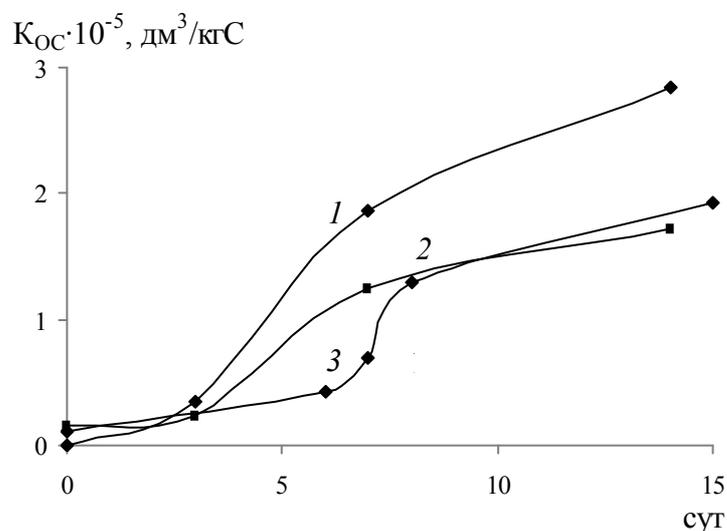


Рис. 5. Зависимость константы связывания гуминовыми кислотами додецилсульфата (1) и децилсульфата натрия (2), а также сульфонола (3) от продолжительности их контакта.  $C_{\text{АПAB}} = 0,5 \text{ мкМ}$ ;  $C_{\text{ГК}} = 3,3 \text{ мг/дм}^3$ .  $T = (18 \pm 1)^\circ\text{C}$

Установлено, что константа связывания АПАВ гуминовыми кислотами также зависит от природы и длины углеводородного радикала АПАВ. С увеличением длины углеводородного радикала  $K_{\text{OC}}$  АПАВ возрастает (см. рис. 5, кривые 1, 2) и составляет, например, через 7 сут при  $18^\circ\text{C}$  для ДДСН  $\sim 124000$ , а для ДДСН –  $\sim 186000 \text{ дм}^3/\text{кгС}$ . При этом для сульфонола появление ароматической группы в молекуле АПАВ ведет к уменьшению  $K_{\text{OC}}$  до  $70000 \text{ дм}^3/\text{кгС}$  (кривая 3).

**Выводы.** Показано, что молекулы ГК агрегируют в водных растворах при относительно малых концентрациях ( $\sim 5 - 10 \text{ мг/дм}^3$ ) и образуют мицеллы подобно ПАВ с критической концентрацией мицеллообразования, равной  $\sim 8 \text{ г/дм}^3$ . ГК связывают АПАВ при концентрациях значительно ниже их ККМ. Установлено, что способностью связывать АПАВ обладают агрегаты молекул ГК или же, как их принято называть, супрамолекулярные ассоциаты, которые являются аналогами мицелл ПАВ. Выявлено, что связывание АПАВ гуминовыми веществами зависит от продолжительности контакта, температуры окружающей среды, концентрации, природы и размера молекул этих веществ, а также от природы и длины углеводородного радикала молекулы АПАВ.

**Резюме.** Вивчено взаємодію аніонних ПАР з водорозчинними гумусовими сполуками, розраховані кількісні характеристики цієї взаємодії (константи зв'язування) та оцінено вплив різних факторів на дану взаємодію. Встановлено, що зв'язування аніонних ПАР гумусовими сполуками залежить від тривалості контакту, температури навколишнього середовища, концентрації, природи та розміру молекул гумусових сполук, а також від природи та довжини вуглеводневого радикалу молекул аніонних ПАР.

*S.A. Dolenko, E.U. Alexeenco, N.F. Kushevskay*

## **BINDING OF ANIONIC SURFACTANTS WITH WATER-SOLUBLE HUMIC ACIDS**

### Summary

The interaction of anionic surfactants with water-soluble humic acids was investigated, the quantitative characteristics of this interaction (the binding constants) were calculated and influence of different factors on this interaction was evaluated. It has been established that binding of anionic surfactants with water-soluble humic acids depends on contact time, the ambient temperature, concentrations, nature and size of the molecules of humic materials as well as on the nature and length of hydrocarbon radical of the anionic surfactant molecule.

1. *Landrum P.F., Dupuis W.S., Kukkonen J.* // Environ. Toxic. Chem. – 1994. – **13**. – P. 1769 – 1780.
2. *Nam K., Chung N., Alexander M.* // Environ. Sci. and Technol. – 1998. – **32**. – P. 3785 – 3788.
3. *Chiou C.T., Kile D.E., Brinton T.I. et al.* // Ibid. – 1987. – **21**. – P. 1231–1234.
4. *Guna S., Jaffe P.R., Peters C.A.* // Ibid. – 1998. – **32**. – P. 2317 – 2324.
5. *Town R.M., Powell H.K.J.* // Anal. Chim. Acta. – 1993. – **279**. – P. 221 – 233.
6. *Vermeer A.P.W., Mc Culloch J.K., Van Riemsdijk W.H. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 1999. – **33**. – P. 3892 – 3897.
7. *Жилин Д.М., Перминова И.В., Петросян В.С.* // Экол. химия. – 1996. – **5**, № 2. – С. 131 – 137.
8. *Maruya K.A., Risebrough R.W., Horne A.J.* // Environ. Toxic. Chem. – 1997. – **16**. – P. 1087 – 1097.
9. *Stangroom S.L., Lester J.N., Collins C.D.* // Environ. Technol. – 2000. – **21**. – P. 845 – 851.
10. *Laor Y., Rebhun M.* // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – **36**. – P. 955 – 959.

11. *Koopal L.K., Goloub T.P., Davis T.A.* // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – **275**. – P. 360 – 367.
12. *Traina S.J., McAvoy D.C., Versteeg D.J.* // Environ. Sci. and Technol. – 1996. – **30**. – P. 1300 – 1307.
13. *Otto W.H., Britten D.J., Larive C.K.* // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – **261**. – P. 508 – 513.
14. *Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов / Под ред. А.А. Абрамзона.* – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
15. *Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S.* // Environ. Sci. and Technol. – 1999. – **33**. – P. 3781 – 3787.
16. *Gauthier T.D., Shane E.C., Guerin W.F.* // Ibid. – 1986. – **20**. – P.1162 –1166.
17. *ISO 7875-1:1996 (E,) ISO 7875-1:1996 / Cor 1:2003. Water quality – Determination of surfactants. P. 1: Methods for determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS).*
18. *Доленко С.А., Алексеенко Е.Ю., Кущевская Н.Ф.* // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, №3. – С. 313 –319.
19. *Hayase K., Tsubota H.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1983. – **47**. – P. 947 – 952.
20. *Engebretson R.R., von Wandruszka R.* // Environ. Sci. and Technol. – 1994. – **28**. – P. 1934 – 1941.
21. *Guetzlo T.F., Rice J.A.* // Sci. Total Environ. – 1994. – **152**. – P. 31 – 35
22. *Reid P.M., Wilkinson A.E., Tipping E. et al.* // Eur. J. Soil Sci. – 1991. – **42**, N2. – P. 259 – 270.
23. *Palmer N.E., von Wandruszka R.* // Fresenius' J. Anal. Chem. – 2001. – **371**, N7. – P. 951 – 954.
24. *Von Wandruszka R.* // Soil Sci. – 1998. – **163**. – P. 921 – 930.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 13.11.2010