

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Институт Наук о Земле
Кафедра почвоведения и экологии почв

Крупа Виктория Романовна

**Влияние гуминовых веществ на снижение фитонегативного действия
углеводородов, загрязняющих почвы**

Выпускная бакалаврская работа
по направлению 060402 «Почвоведение»

Научный руководитель:

д.с.-х.н., проф. А.И. Попов

_____ 2018

Заведующий кафедрой:

д.г.х., проф. А.В. Русаков

_____ 2018

Санкт–Петербург

2018

Оглавление

Введение.	3-4
Глава 1. Обзор литературы по поставленной теме	
1.1. Гуминовые вещества	5-10
1.2. Солюбилизация	10-12
1.3. Строение гуминовых веществ	12-15
Глава 2. Объекты и методы исследования	16
Глава 2.1. Объекты исследования	17-18
Глава 2.2. Методы исследования	19-26
Глава 3. Результаты исследования и обсуждение	27-31
Выводы	32
Список литературы	33-35

Введение

Актуальность данной работы была связана с решением такой экологической проблемы, как снижение фитонегативного действия углеводов, загрязняющих почвы.

С ростом антропогенной нагрузки на природные объекты всё больший интерес представляют работы по поиску путей обезвреживания нефтяных углеводов. В связи с этим возрастает потребность в веществах, которые могли бы уменьшить отрицательное воздействие нефтепродуктов на окружающую среду. Одними из экономически оправданных и экологически безопасных сорбентов нефти и нефтепродуктов могут быть сорбенты на основе гуминовых веществ (ГВ).

Гуминовые вещества — тёмно-окрашенные природные высокомолекулярные органические азотсодержащие гетерополимеры арилгликопротеидной природы. Им свойственно отсутствие постоянства химического состава и молекулярной массы. Эти вещества — являются нетоксичными соединениями, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 относятся к IV классу опасности, в живых организмах не кумулируются, местный раздражающий эффект на коже не вызывают, аллергическим и мутагенным действием не обладают.

Гуминовые вещества, как коллоидные системы, обладают всеми основными свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ), это обусловлено гидрофильными и гидрофобными участками в их молекулах. Амфифильность (или дифильность) молекул ГВ способствует образованию структурированных (коллоидных) мицелл. Коллоидные мицеллы ГВ способны сольбилизовать гидрофобные соединения, включая нефть и нефтепродукты, внутри себя.

Сольбилизация — коллоидное растворение, точнее, самопроизвольное и обратимое проникание сольбилизата (какого-либо гидрофобного вещества), внутрь коллоидных мицелл.

Исходя из этого, целью данной работы — являлось оценить влияние ГВ на снижение фитонегативного действия нефтяных углеводов разной концентрации, на всхожесть семян огурца (*Cucumis sativus* L.), сорт Нежинский.

В соответствии заданной цели, были поставлены следующие задачи:

- Получить ассоциаты гуминовых веществ на основе гумусовых кислот, выделенных из низинного торфа.
- Оценить снижение фитонегативного действия нефти разной концентрации с помощью ассоциатов ГВ на всхожесть семян огурца.

По результатам работы имеется две публикации:

Крупа В.Р., Перминова А.В. Гуминовые вещества — молекулярные сорбенты углеводов / Материалы Междунар. науч. конференции XXI Докучаевские молодежные чтения «Почвоведение — мост между науками / Под. ред. Б.Ф. Апарина. — СПб., 2018. С. 50–51.

Перминова А.В., Крупа В.Р. Гуминовые вещества — супрамолекулярные соединения / Материалы Междунар. науч. конференции XXI Докучаевские молодежные чтения «Почвоведение — мост между науками / Под. ред. Б.Ф. Апарина. — СПб., 2018. С. 80–81.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Гуминовые вещества

Как следует из обзора научной литературы, проведённого А.И. Поповым (2004) гуминовые вещества (ГВ) — это особый класс органических темноокрашенных природных высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих соединений, которые являются термодинамически устойчивой формой сохранения органических веществ в биосфере. Основными биосферными функциями гумусовых соединений являются (Орлов 1990): аккумулятивная, транспортная, протекторная и физиологическая. Аккумулятивная функция — ГВ являются своеобразным пулом элементов питания. Важность данной функции, заключается в постепенном переходе элементов питания в растения, сохраняя тем самым потенциальное плодородие почв на протяжении длительного времени. Транспортная функция осуществляется за счет миграционной способности комплексных соединений ГВ. Физиологическая функция — оказывают положительное влияние на рост и развитие растений. Протекторная функция заключается в способности ГВ связывать и изымать из процессов геохимической миграции высокотоксичные и радиоактивные элементы, а так же образовывать прочные комплексы с пестицидами, углеводородами, предотвращая их попадание в смежные природные среды. Можно также выделить трофическую функцию (Попов, Чертов, 1993), в соответствии с которой ГВ поглощаются и ассимилируются зелеными сосудистыми растениями.

По мнению М.И. Дергачевой (2003), основная функциональная роль ГВ — регуляция устойчивости экосистем, а другая важная роль ГВ — меморатная функция. Регуляция устойчивости экосистем — заключается в регулировании таких важных показателей как: тепловой режим почвы, формирование почвенной структуры, участие в процессах ионного обмена между твердой и жидкой фазами почвы, растворение минеральных компонентов и высвобождение труднодоступных элементов, регуляции эмиссии CO₂. Меморатная функция — кодирование в составе и свойствах условий периода своего формирования, а так же обеспечение непрерывности жизнедеятельности организмов на планете (Клёнов, 2004). Уникальной функцией гуминовых веществ, по мнению М.М. Кононовой (1963) является их способность фиксировать в своем составе азот и постепенно освобождать его в виде разнообразных химических соединений.

Гуминовые вещества, представляют собой класс специфических соединений, которые широко распространены в различных естественных объектах, таких как: почва, торфа, угли, сланцы, а так же они встречаются в морских и озёрных отложениях

(Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1974). Исходя из этого, можно сделать вывод, что ГВ выполняют двойственную функцию: с одной стороны они выступают в виде резерва питательных веществ для растений, а с другой стороны являются основой формирования основных свойств почвы, создающих благоприятные для растений условия (Лактионов, 1988).

Гуминовые вещества являются гетерополимерами. Образуюсь в результате спонтанно протекающей полимеризации, ГВ как конечные продукты данного процесса представляют собой разнообразные полимеры, которые имеют различный химический состав (Кононова, 1963; Орлов, 1974; 1990; Александрова, 1980; Swift, 1996; Попов, 2004).

По мнению И.В. Перминовой (2000), гумусовые кислоты, по своей химической природе, представляют собой полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, в структуру которых также входят азотсодержащие и углеводные фрагменты. Гуминовые вещества, относятся к органическим объектам стохастического (иначе случайного) характера. В составе ГВ были распознаны различные соединения, такие как: арены (бензолсодержащие), углеводы, аминоксахара, аминокислоты, жирные кислоты и др. (Кононова, 1963; Орлов, 1974; 1990; Александрова, 1980; Swift, 1996; Попов, 2004).

Основой ГВ являются конденсированные ароматические и гетероциклические кольца бензола, фурана, нафталина, антрацена, пиррола, индола, пиридина, тиофена, хинолина и др. (Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1974; 1990; Веуер, 1996). Как считал Д.С. Орлов (1974), ароматические продукты, которые входят в состав ГВ, подобны фрагментам лигнинов. Кроме ароматических соединений в гидролизатах гумусовых кислот, выделенных из разнообразных биокосных тел и меланинов, идентифицированы продукты распада белковых соединений, амиды и аминокислоты (Тюрин, 1965; Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1974, 1990; Schnitzer, 1978). В химическом отношении ГВ являются нерегулярными гетерополимерами арилгликопротеидной природы (рис. 1.) (Попов, 2004).

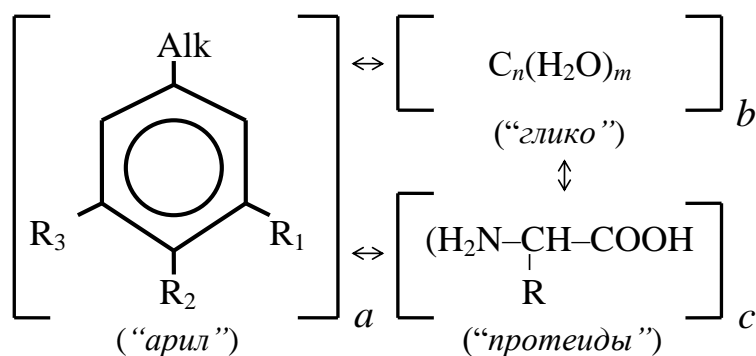


Рисунок 1. Гуминовые вещества — арилгликопротеидные гетерополимеры.

(цит.: по А. И. Попов, 2004): Ar-Alk — бензол-алкильный структурный фрагмент (например, фенил-пропановый структурный фрагмент лигнина), где R₁, R₂, R₃ — заместители; *a*, *b*, *c* — коэффициенты пропорции гетерогенных мономеров.

По мнению В. Фляйги (Flaig, 1988), состав гуминовых веществ может меняться не только от набора молекул, из которых образуются ГВ (например, структурных фрагментов лигнина, состава аминокислот и других органических соединений, синтезированных микробиологически и участвующих в гумификации), но и от условий выделения, а также вследствие влияния неорганических почвенных коллоидов или соединений тяжёлых металлов и т. д. Гуминовые вещества, не содержат какой-либо повторяющейся субъединицы и представляют собой рандомизованные полимеры (Перминова, 2000).

Гуминовые вещества, представляют собой полифункциональные полиамфолиты, которые можно рассматривать как кислотноосновной комплекс с выраженными восстановительными свойствами. Они могут содержать как отрицательно заряженные (например, спиртовые, фенольные, альдегидные, кетонные, карбоксильные, метоксильные, хинонные, гидроксихинонные и др.), так и положительно заряженные (например, аминогруппы, амидные, иминные, пептидные и др.) функциональные группы. Совокупность функциональных групп обуславливает:

- 1) межмолекулярные и внутримолекулярные связи, причем внутримолекулярные связи определяют хелатообразующую способность ГВ;
- 2) образование солей с разнообразными катионами;
- 3) амфотерные свойства;
- 4) участие в окислительно-восстановительных реакциях.

Коллоидные свойства гуминовых веществ.

По мнению Н.И. Горбунова (1967), ГВ — представляют собой коллоидные дисперсные системы, то есть образования, которые состоят из двух или большего числа фаз, с сильно развитой поверхностью раздела между ними. К примеру, площадь поверхности ГВ может составлять от 20 до 800 м²/г (Brady, Weil, 2002), а в отдельных случаях — может достигать 2000 м²/г (Weber, 1988).

Поверхностно-активные свойства гуминовых веществ.

По мнению Ю.Г. Фролова (1988), свойства и площадь поверхности дисперсных систем зависят от природы молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), от их концентрации, а также от формы и размера мицелл. Кинетическими единицами коллоидных дисперсных систем ГВ служат рыхлые, физически и химически неоднородные ассоциаты, называемые глобулами (Лиштван и др., 1976).

Поверхностно-активные свойства гуминовых веществ объясняются тем, что одни участки молекул ГВ могут быть гидрофобными, а другие — гидрофильными. Соотношение данных участков определяет свойства соединения, а так же характер межмолекулярного взаимодействия вещества и среды (Лактионов, 1978, Орлов, 1990). Если молекулы вещества могут активно взаимодействовать со средой (в частности с водной), то можно сделать вывод о гидрофильности данного вещества, если же взаимодействие слабое или отсутствует, то это свидетельствует о его гидрофобности.

Органические вещества амфифильного (иначе амфифильного) характера (то есть те вещества, которые содержат и гидрофильные и гидрофобные части молекул одновременно) способны адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз, при этом, происходит образование мономолекулярного слоя (Фролов, 1988). Из-за данной особенности ГВ Н.И. Лактионов (1978) отнёс их к ПАВ.

Ю.Г. Фроловым (1988) было предложено разделить все коллоидные дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсионной фазы на два класса:

- 1) класс свободнодисперсные (золи);
- 2) класс связнодисперсные (гели).

Как считает Ю.Г. Фролов (1988), изменение условий существования дисперсных систем (например, концентрации или температуры), можно осуществлять обратимые переходы между классами (рис. 2).

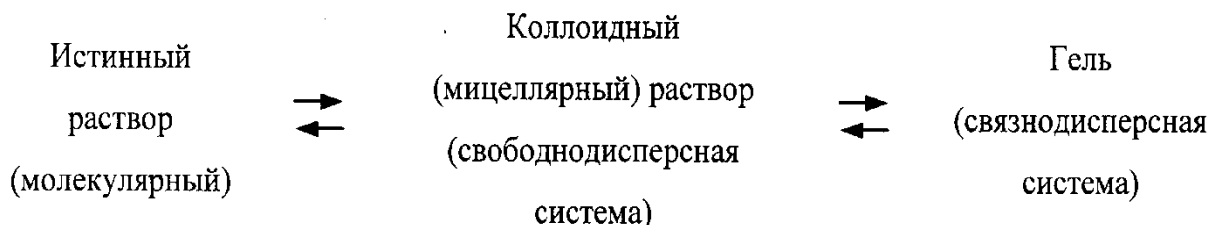


Рисунок 2 – Обратимые переходы между классами дисперсных систем.

С позиций коллоидной химии (Фролов, 1988), растворы, близкие к истинным, образуются при малых концентрациях дифильных молекул. Для описания полимеров в разбавленных растворах можно использовать модель статистического клубка, разработанную Э. Маршеллом (1981). Когда содержание ПАВ приближается к критической концентрации мицеллообразования (ККМ), в дисперсной среде начинает происходить формирование структурированных мицелл. При этом их размеры ограничены, благодаря кулоновским электростатическим силам отталкивания, между соседними полярными, находящимися на периферической части мицеллы.

Чаще всего формируются сферические мицеллы, а дисперсная фаза, которая представлена свободнодисперсной системой характеризуется как ультрамикрорегетерогенная, так как ассоциаты из дифильных молекул образуют новую мицеллярную фазу. При концентрации ПАВ выше определенного значения, в коллоидных растворах за счёт ассоциации структурированных мицелл могут формироваться ориентационно упорядоченные мицеллярные структуры. В данном случае, для коллоидных растворов, возможно лиотропное жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем увеличении содержания дифильных молекул в растворе приведет не только к изменению формы и размеров мицелл, но и активному агрегированию последних. При концентрации ПАВ выше точки гелеобразования система становится связнодисперсной, так как происходит образование сплошной гелеобразной структуры из ассоциированных мицелл (Фридрихсберг, 1984; Фролов, 1988; Слесарев, 2001).

Вещества, находящиеся в коллоидном состоянии, обладают рядом новых свойств. В данном состоянии значительная доля всех молекул находится на поверхности раздела фаз, а так же, молекулы коллоидных дисперсий обладают избыточной свободной энергией (Слесарев, 2001). В связи с этим ГВ, как коллоидные дисперсные системы, должны обладать некоторыми специфическими свойствами, в частности, электроповерхностными и поверхностно-активными (Фридрихсберг, 1984; Фролов, 1988).

По мнению Ю.Г. Фролова (1988), физический смысл поверхностной активности заключается в том, что она представляет собой силу, способную удерживать вещество на поверхности и рассчитывается на единицу гиббсовской адсорбции. Лиофильные части молекул, расположенные на периферии мицеллы и направленные к растворителю, обеспечивают резкое снижение поверхностного натяжения, до значений, меньших критического. На границе между двумя несмешивающимися жидкостями полярные части

молекул ПАВ обращены в водную среду, а неполярные радикалы в органическую (иначе жироподобную).

Так же важным свойством коллоидных ПАВ является гидрофильно-липофильный баланс. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) зависит от структуры ПАВ, а так же от их состава. К примеру: от соотношения между гидрофильными фрагментами (в качестве данных объектов могут выступать, полярные группы) и липофильными фрагментами (например, углеводородными радикалами) (Фридрихсберг, 1984; Фролов, 1988).

Каждая структурная единица принимает участие в ГЛБ. К гидрофильным группам относятся, например, $-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$ и $-\text{COOK}$, а липофильными (иначе гидрофобными) являются: $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ и $=\text{C}=\text{}$ (Фролов, 1988).

С позиции коллоидной химии (Фридрихсберг, 1984; Фролов, 1988), к основным свойствам ПАВ, относил:

- 1) высокую поверхностную активность;
- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию;
- 3) высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы;
- 4) способность к солюбилизации.

Самопроизвольное мицеллообразование — это процесс образования лиофильных коллоидных растворов, при концентрации поверхностно-активных веществ выше некоторого определенного значения, то есть критической концентрации мицеллообразования (Фридрихсберг, 1984).

1.2. Солюбилизация

По мнению Ю.Г. Фролова (1988), солюбилизация является фундаментальным свойством растворов поверхностно-активных веществ, которое связано с их мицеллярной структурой. Она представляет собой процесс, в результате которого наблюдается резкое увеличение «растворимости» гидрофобных соединений в растворах поверхностно-активных веществ, в результате их «внедрения» внутрь структурированной мицеллы.

Исходя из представлений Д.А. Фридрихсберга (1984) и Ю.Г. Фролова (1988) различают два вида солюбилизации:

- 1) прямая солюбилизация — наблюдается в водных дисперсиях поверхностно-активных веществ;
- 2) обратная солюбилизация — в углеводородных системах.

В водных мицеллярных системах солюбилизируются вещества, которые нерастворимы в воде (к ним можно отнести: парафины, органические красители, жиры).

Это можно объяснить тем, что ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости. Вещество, которое способно растворяться в растворах поверхностно-активных веществ, принято называть — солюбилизатором, а поверхностно-активное вещество — солюбилизатором (Фридрихсберг, 1984; Фролов, 1988).

Способ включения молекул солюбилизата в коллоидные мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. Ю.Г. Фроловым (1988) было выделено три способа включения:

- 1) внедряясь в мицеллы, неполярные углеводороды, располагаются в углеводородных ядрах мицелл;
- 2) полярные органические вещества встраиваются в мицеллу между молекулами поверхностно-активных веществ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам;
- 3) молекулы солюбилизата, не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности.

Как считают Р.А. Копнина и Е.Ю. Демьянцева (2015), процесс солюбилизации сопровождается равновесным распределением вещества (солюбилизата) между водной фазой и мицеллярной. Исходя из этого, процесс коллоидного растворения в мицеллах поверхностно-активных веществ, можно разделить на следующие стадии:

- 1) растворение солюбилизата в воде;
- 2) диффузия его молекул из объёма раствора в мицеллы поверхностно-активных веществ;
- 3) проникновение и распределение солюбилизата внутри мицелл.

Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Перемешивание и повышение температуры усиливают данный процесс. При интенсивном перемешивании лимитирующей будет стадия проникновения и распределения солюбилизата внутри мицелл, а скорость солюбилизации будет определяться количеством вакантных мест в мицеллах и факторами, влияющими на структуру сольватных оболочек (состоят из более или менее тесно связанных молекул растворителя с оболочкой). Повышение температуры увеличивает истинную растворимость углеводородов в воде, из-за ускорения диффузии и облегчения проникновения солюбилизата в мицеллы, вследствие снижения плотности упаковки мицеллы из-за теплового движения. В растворах поверхностно-активных веществ солюбилизация обусловлена разнообразием факторов, которые зависят как от природы

солюбилизатора, солюбилизата, так и от растворителя, температуры, гидродинамического режима и различных добавок (Демьянцева; Копнина, 2015).

Природа поверхностно-активного вещества. Солюбилизирующая способность разных поверхностно-активных веществ различна. Количество коллоидно-растворенного органического вещества в гомологических рядах поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением длины углеводородного радикала. Поверхностно-активные вещества, которые содержат ~7–8 и менее атомов углерода, считаются неэффективными солюбилизаторами. Это объясняется тем, что при удлинении углеводородного «хвоста» молекулы поверхностно-активного вещества, увеличивается ее гидрофобность, а следовательно и олеофильность образуемых мицелл. Циклизация углеводородного радикала и его разветвление так же снижают олеофильность мицелл, при этом происходит снижение солюбилизирующей способности (Демьянцева; Копнина, 2015).

Концентрация поверхностно-активного вещества. Поскольку солюбилизация проявляется только в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ, важным фактором является концентрация раствора. Чем концентрация раствора будет выше, тем сильнее будет солюбилизирующая способность поверхностно-активного вещества (Демьянцева; Копнина, 2015).

Синергизм в смесях поверхностно-активных веществ. Процесс солюбилизации ярко выражается не только в мицеллах, которые содержат одно поверхностно-активное вещество, но так же и в смешанных агрегатах. Солюбилизация многих неполярных соединений в смешанных мицеллах часто происходит интенсивнее, чем в мицеллах индивидуальных поверхностно-активных веществ (Демьянцева; Копнина, 2015).

Природа солюбилизата. Внутримицеллярная растворимость органических веществ, зависит от их олеофильности, которая обусловлена такими факторами как: длина углеводородной цепи, циклизация, разветвление, наличие полярных групп, кратных связей и др. (Демьянцева; Копнина, 2015).

1.3. Строение гуминовых веществ

По мнению В. Зихмана (1988), модели строения ГВ отражают уровень знаний об их физических и химических свойствах.

Гуминовые вещества — представляют собой биогеополимеры, вещества, которые состоят из набора «сходных частей», отражающих характерное поведение полимера, включая свойства, зависящие от третичной и четверичной структуры. Эти специфические органические соединения, являются составными материалами, как с химической, так и со

структурной точек зрения (А.И. Попов, 2004). В настоящее время вопрос о строении ГВ всё ещё остаётся одним из наиболее актуальных. Существует несколько разных точек зрения строения ГВ.

По мнению ряда авторов (Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1990, 1993), минимальные единицы ГВ представляют собой макромолекулы с упорядоченными конденсированными ядрами и неупорядоченной периферической частью.

Макромолекулярное строение структурных единиц ГВ отражает модель А. И. Морозовой и Е. М. Самойловой (1993). Исходя из данной модели, макромолекула ГВ имеет вид «одуванчика»: вокруг ядра (продукт меланиногенеза грибов) расположены молекулы, которые были образованы при трансформации лигнина, — «лигниновые перья», они химически связаны как с ядром, так и друг с другом. На «лигниновых перьях» также расположены внешние активные центры, они ответственны за агрегацию, химическую активность и связь с минеральными частицами почвы (рис. 3).

По мнению В. Флайга (1988) макромолекулы ГК (как и сами ГВ), представляют собой анионные сферические гетерополимеры. Носителями специфических свойств ГК являются конденсированные ароматические ядра, которые соединены друг с другом цепями. Цепи имеют определенное количество сопряженных углерод-углеродных связей, благодаря которым осуществляется свободное движение делокализованных электронов в пределах всей макромолекулы.

Как считали И. Д. Комиссаров и Л. Ф. Логинов (1971) периферические нерегулярные структурные фрагменты ГВ, являются переменными компонентами, которые могут присутствовать, либо отсутствовать в составе макромолекул. Из-за этого, строение макромолекул нестабильно и подвержено флуктуациям.

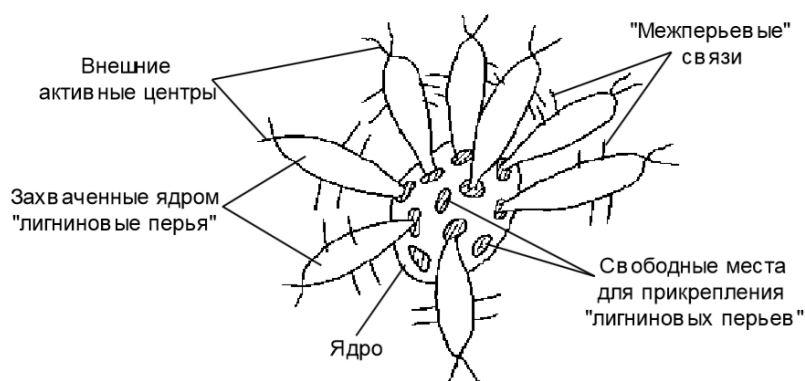


Рисунок 3 — «Идеограмма» молекулы гуминовых веществ (по: А.И. Морозов; Е.М. Самойлова, 1993)

По мнению Р. С. Свифта (1989), макромолекулы ГВ имеют хаотично свернутую структуру. Данное строение ГВ объясняет беспорядочную химическую структуру, растворимость и сольватационные свойства, а также характеристики заряда этих соединений. Важную позицию в отношении строения ГВ занимают исследователи, которые считали, что ГВ образуют квазимакромолекулы. Данные молекулы, представляют собой ассоциированные (структурированные) мицеллы, которые состоят из относительно небольших структурных единиц ГВ (Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1990). То есть, гумусовые кислоты, представляют собой сложную смесь коллоидных макромолекулярных образований, а так же обладают дискретной молекулярной структурой.

Если рассматривать ГВ с точки зрения коллоидной химии, то это дисперсные системы, которые обладают большой площадью поверхности, электроповерхностными и поверхностно — активными свойствами (Попов, 2004). Гуминовые вещества, могут быть описаны как мицеллы, глобулы, агрегаты, везикулы (Лиштван, 1976; Фролов, 1988; Слесарев, 200; Попов, 2004).

По мнению А.И. Попова (2004), в ассоциированных коллоидных мицеллах ГВ, которые представлены сфероидными образованиями можно выделить — «ядро» и «периферическую часть» (рис. 4.). В связи с тем, что функциональные группы распределены по всей длине структурных единиц ГВ (Swift, 1996), в ядерной части и на периферических участках ассоциатов ГВ находятся способные к диссоциации кислотные и основные функциональные группы, именно они придают данным соединениям свойства полиэлектролитов.

Так как кислородсодержащие функциональные группы органических соединений обуславливают гидрофильные свойства молекул, они сосредоточены в периферической части ГВ. Функциональные группы, вокруг полимера, обеспечивают высокую связывающую способность с полярными соединениями (цит. по: Веуер, 1996). При помощи функциональных групп, структурные фрагменты ГВ могут связываться между собой металлическими мостиками (рис. 4), в результате чего, сфероидные структуры ГВ приобретают определённую жёсткость.

В результате гибкости молекул (структурные единицы) ГВ и их микроброуновского движения (непрерывное хаотичное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, может продолжаться неограниченно долго) отдельные мозаичные участки ассоциатов могут быть определенным образом ориентированы. Это

происходит благодаря тому, что структурные единицы ГВ могут соединяться друг с другом посредством ионов многовалентных металлов (например, железа и алюминия), а также за счёт образования водородных и других, более прочных связей. В результате, структурные молекулы ГВ, способны образовывать упорядоченные области с признаками микрогетерогенности (Лиштван и др., 1976).

Такие ассоциаты представляют собой молекулярные комплексы фракций гумусовых кислот, соединенных донорно-акцепторной связью. В целом такой ассоциат проницаем для молекул воды и растворенных ионов, данное свойство обуславливает объёмный, а не поверхностный характер процессов ионного обмена и гидратирования (Лиштван и др., 1976).

Дисперсная фаза свобододисперсных систем представляет собой золи, а связнодисперсных систем – гели или студни (Слесарев, 2001). В поровом пространстве, по мнению Ю.Г. Фролова (1988), может происходить солюбилизация гидрофобных соединений (например, пестицидов и других органических загрязнителей). Результирующий отрицательный заряд молекул гуминовых веществ приводит к образованию катион обменных (активных) центров и обуславливает многочисленные интра- и интермолекулярные зарядные взаимодействия.

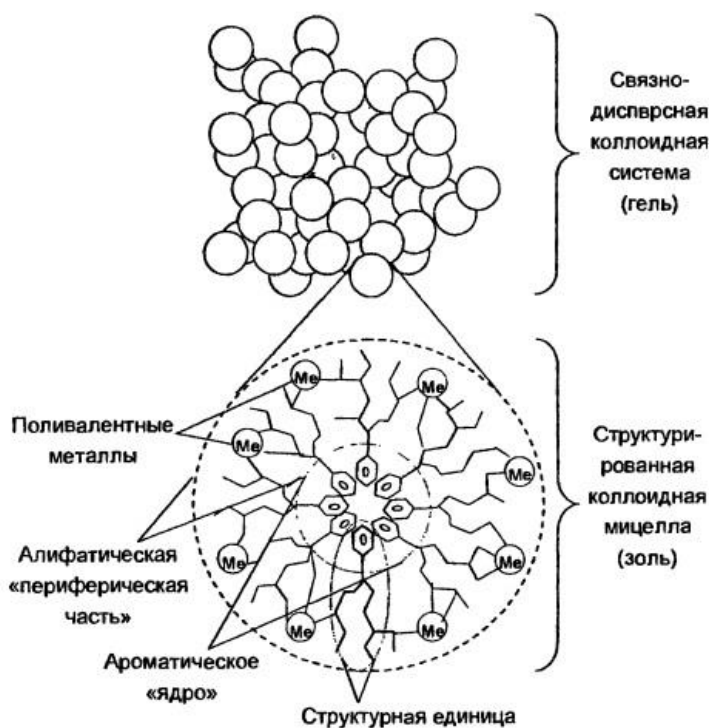


Рисунок 4 — Структура структурированной мицеллы гуминовых веществ (цит. по: А.И. Попов, 2004).

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны гуминовые вещества, выделенные из низинного торфа.

В качестве объекта для оценки снижения фитонегативного действия были выбраны семена огурца (*Cucumis sativus* L.), сорт Нежинский.

Испытания проводились на загрязненных нефтью гумусовых горизонтах миграционно-мицелярного чернозёма и серой почвы. Образцы, используемой для анализа почвы, были отобраны в Белгородской области.

2.1. Объекты исследования

Описание почвенных разрезов

1. Чернозём миграционно-мицелярный среднесуглинистый на карбонатных лессовидных суглинках.

Пункт заложения: Белгородская область, заповедник «Белогорье», участок «Острасьевы яры», Юго-западный склон Среднерусской возвышенности, останец плакора, на поверхности кочки от выбросов слепышей	
Растительность: разнотравно-кострицовая-олуговелая степь (<i>Bromopsis inermis</i> , <i>Festuca protensis</i> , <i>F. valensica</i> , <i>Poa angustifolia</i> , <i>Bupleurum falcatum</i> , <i>Agrimonia eupatoria</i> , <i>Salvia nutens</i> , <i>Falcoria vulgaris</i>).	
Морфологическое описание разреза	
Горизонт, см	Описание горизонта
AU1 (0-17)	свежий, темно-серый, заметно уплотнен за счет корней, зернисто-комковатый, средний суглинок, обильно пронизан корнями, потрескивает от HCl, переход ясный по обилию корней, граница слабоволнистая.
AU2 (17-50)	свежий, темно-серый, светлее предыдущего, к нижней части интенсивность окраски уменьшается до серо-палевого, уплотнен, каштаново-ореховатый, средний суглинок, в нижней части с 45 см вскипает от HCl, с 18-33 см обратная кротовина диаметром до 20 см, переход заметный по цвету, граница слабоволнистая.
BCAmc (50-95)	свежий, серый, с большими палевыми и серо-палевыми пятнами, уплотнен, непрочнокомковатый, средний суглинок, тонкие корни, по граням структурных отдельностей и корням карбонатные новообразования в виде псевдомицелия, с 82-96 см обратная кротовина диаметром 13см, интенсивная реакция с HCl, переход постепенный.
BCsa (95-170)	свежий, неоднородно окрашен, в верхней части светло-серый с серо-палевыми пятнами, палевые пятна увеличиваются к низу горизонта, уплотнен, непрочно-мелкокомковатый, средний суглинок, вскипает от HCl, по всей толще отдельные прожилки от CaCO ₃ , переход постепенный.
Csa (170-195)	свежий, палевый с белесыми прожилками, уплотнен, средний суглинок, бесструктурный

2. Серая маломощная легкосуглинистая на бескарбонатном лессовидном суглинке.

<p>Пункт заложения: Белгородская область, заповедник «Белогорье», VI квартал участка «Лес на Ворскле», 51В-17, Юго-западный склон Среднерусской возвышенности. Склон южной экспозиции крутизной 2°; 200 м до водораздела; порои кабанов, повышения и понижения амплитудой до 10 см.</p>	
<p>Растительность: листопадный лес (дуб, клен, липа, лещина), мертвопокровный, наземный покров представлен крапивой, гравилатом, копытнем, снытью, ясноткой.</p>	
<p>Морфологическое описание разреза</p>	
Горизонт, см	Описание горизонта
О 0-(+1)	листовые пластинки на поверхности
АУ (0-15(20))	увлажненный, темно-серый со слабым бурым оттенком, легкий суглинок, комковатая структура, уплотненный, рыхлый в верхней части из-за пороев кабанов; НО: отмытые зерна кварца; обильные включения корней. Переход в нижележащий горизонт ясный по цвету; характер границы – волнистая.
АЕL (15(20)-35(38))	увлажненный, темно-серый, темнее предыдущего, средний суглинок, комковатая структура с тенденцией к горизонтальной делимости, уплотненный, плотнее предыдущего; НО: более обильные отбеленные зерна кварца; включения грибного мицелия и корней (обильные). Переход в нижележащий горизонт ясный по структуре и плотности; характер границы – волнистая.
ВЕL (35(38)-47)	увлажненный, неоднородная окраска: бурые, темно-серые пятна с белесовато присыпкой, средний суглинок, ореховатая структура, уплотненный; НО: гумусово-глинистые кутаны, отмытые зерна кварца; включения: корни крупнее, чем в предыдущем горизонте. Переход в нижележащий горизонт четкий по плотности, структуре и цвету; характер границы – слабоволнистая.
ВТ1 (47-72)	увлажненный, неоднородная окраска: бурые, темно-серые, белесоватые пятна, ВПМ бурая с желтоватым оттенком; средний-тяжелый суглинок, ореховато-призматическая, многопорядковая структура, плотный; НО: гумусово-глинистые кутаны и скелетаны; включения: корни. Переход в нижележащий горизонт постепенный.
ВТ2 (72-120)	увлажненный, неоднородная окраска: бурые, темно-бурые, белесоватые пятна, ВПМ желтовато-бурая; средний суглинок, крупно-призматическая, делится на агрегаты с ореховатой структурой, очень плотный; НО: глинистые кутаны и скелетаны; включения: корни. Переход в нижележащий горизонт постепенный.
ВСth (120-132)	увлажненный, желто-палевый с бурыми и белесыми пятнами; средний суглинок, призматическая структура, очень плотный; НО: по трещинам глинистые кутаны и силтаны; включения: единичные корни.

2.2. Методы исследования.

В ходе выполнения работы для составления физико–химической характеристики используемых образцов почв, перед началом исследования, были проведены такие аналитические анализы как:

- Гранулометрический состав – пипет-методом по Качинскому;
- Значения pH_{H_2O} и pH_{KCl} – потенциометрически;
- Величина суммы обменных оснований – по Каппену;
- Гидролитическая кислотность – титрометрически;
- Содержание гигроскопической влаги – термостатным методом (при $105^\circ C$);
- Содержание углерода органических соединений – по Тюрину;
- Групповой состав гумуса – по Кононовой-Бельчиковой;
- Углерод органического вещества в водных растворах — по Цыплёнку – Попову;
- Потери при прокаливании – прокаливаем в муфеле при $900^\circ C$.

Описание хода выполнения аналитических анализов:

Гранулометрический состав – пипет-методом по Качинскому

При выполнении анализа пипет-методом по Качинскому, основу измерений составляет расчёт распределения по размерам частиц с учётом удельной массы. Частицы одного и того же размера могут иметь разную удельную массу, в связи с этим гранулометрический состав почвы определяется с пренебрежением внутрифракционного распределения удельной массы.

Ход анализа:

- 1) из почвы, пропущенной через сито в 1 мм, отбирали и взвешивали 10 г;
- 2) взвешенную почву переносили в фарфоровую чашку и смачивали 4% раствором пирофосфата натрия до тестообразного состояния;
- 3) оставшийся раствор пирофосфата натрия добавляли в почву, затем приливали дистиллированную воду;
- 4) тщательно перемешивали и переносили в цилиндр (объем 1 литр) через сито с отверстиями 0,25 мм, которое было вставлено в стеклянную воронку;
- 5) объем суспензии в цилиндре доводили до 1 л и анализировали методом пипетки;
- 6) пробы из цилиндра брали специальной пипеткой с разной глубины и через разные промежутки времени.
- 7) взятые пробы выпаривали на электроплите до полного высыхания;

8) далее пробы ставили в термостат ($t = 105^{\circ}\text{C}$) и доводили до постоянной массы, взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Значения $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и pH_{KCl} – потенциметрически

Приготовление водной суспензии:

Суспензию готовили при соотношении почва:вода (1:2,5).

- 1) почву взвешивали на технических весах (8 г);
- 2) взвешенную почву помещали в стакан и добавляли 20 мл дистиллированной воды;
- 3) измерение pH проводили на pH -метре (электрод помещали в стакан с почвенной взвесью и снимали показания с прибора).

Приготовление солевой вытяжки:

- 1) почву взвешивали на технических весах (8 г);
- 2) взвешенную почву помещали в стакан и добавляли 50 мл 1 н. раствора KCl ;
- 3) раствор взбалтывали и оставляли на сутки (для вытеснения обменного H^+ — иона ионами. K);
- 4) измерение pH проводили на pH -метре (электрод помещали в стакан с почвенной взвесью и снимали показания с прибора).

Величина суммы обменных оснований – по Каппену

Метод Каппена основан на вытеснении поглощенных оснований (Ca и Mg) ионом водорода, при титровании соляной кислотой. Количество обменных оснований определяется по уменьшению количества водородных ионов в растворе.

Ход анализа:

- 1) на технических весах отбирали 20 г почвы, пропущенной через сито в 1 мм;
- 2) отобранную почву, помещали в коническую колбу и пипеткой приливали 100 мл 0,1 н. раствора HCl ;
- 3) раствор взбалтывали в течение часа и оставляли на сутки в темном месте;
- 4) через сутки, раствор фильтровали через складчатый фильтр;
- 5) фильтрат помещали в пять колб, и титровали с добавлением 3 капель фенолфталеина, 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски;
- 6) так же были отобраны холостые пробы, титрование проводилось, как и в рабочих.
- 7) по полученным данным производили расчет.

Гидролитическая кислотность

Гидролитическая кислотность – такая кислотность, которая обусловлена взаимодействием почвы с раствором гидролитически щелочной соли (рН 8,2).

Ход анализа:

- 1) на технических весах отбирали 20 г почвы, пропущенной через сито в 1 мм, добавляли 100 мл 1 н. раствора CH_3COONa , взболтали и оставили на ночь;
- 2) отстоявшийся раствор фильтровали через складчатый фильтр;
- 3) фильтрат помещали в пять колб, и титровали 0,1 н. раствором NaOH , с добавлением фенолфталеина, до слабо-розовой окраски;
- 4) так же были отобраны холостые пробы, титрование проводилось, как и в рабочих.
- 5) по полученным данным производили расчет

Содержание гигроскопической влаги – термостатным методом (при 105°С)

Определение содержания гигроскопической влаги проводится термостатным методом (при 105° С). Вода, адсорбционно – поглощённая почвой из воздуха, выделяется из нее в процессе высушивания при t 105° С.

Гигроскопическую влагу используют для пересчета результатов анализа воздушно – сухой почвы на сухую почву.

Содержание гигроскопической влаги зависит от:

- 1) условий хранения образца;
- 2) свойств и состава почв.

Ход анализа:

- 1) в стеклянный бюкс помещали 2 г воздушно – сухой почвы, которая предварительно была пропущена через сито 1 мм;
- 2) бюкс с почвой, ставили в термостат (t = 105°С, на 3 ч);
- 3) по истечению 3 часов, бюкс с почвой доставали и помещали на 20 минут в эксикатор;
- 4) остывший бюкс взвешивали;
- 5) исследуемую пробу доводили до постоянного веса и повторно взвешивали;
- 6) по разнице масс проводили расчеты.

Содержание углерода органических соединений – по Тюрину

Метод Тюрина основан на окислении углерода дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

Ход анализа:

- 1) из пробы брали навеску почвы массой 0,1 г, пропущенную через сито 0,25 мм;
- 2) почву помещали в колбы и прибавляли 10 мл хромовой смеси (0,4 н раствор K_2Cr_2O на H_2SO_4 1:1);
- 3) закрытые “слезками” колбы помещали в термостат ($t = 150$ °С) на 20 минут, происходило изменение окраски проб, от оранжево-бурой до изумрудной;
- 4) колбы охлаждали и омывали “слезки”;
- 5) в остывшие колбы добавляли 5 капель 0,2% раствора фенилантраниловой кислоты;
- 6) титровали 0,2 н раствором соли Мора до перехода окраски в изумрудно-зеленую;
- 7) параллельно производилось определение контроля соли Мора (в колбу помещали 10 мл соли Мора, приливали 50 мл дистиллированной воды и 1 мл H_2SO_4 , титровали 0,1 н раствором $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски);
- 8) по полученным данным производили расчет.

Групповой состав гумуса – по Кононовой-Бельчиковой

Суть данного метода заключается в извлечении гумусовых веществ смесью растворов пиродифосфата натрия и щелочи. Применение данного метода позволяет ускорить выделение гумусовых веществ из почвы.

Ход анализа:

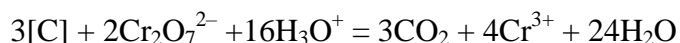
- 1) навеску почвы 10 г помещали в колбу и заливали 200 мл 0,1 н. раствора пиродифосфата натрия;
- 2) колбу закрывали и оставляют на ночь;
- 3) далее в колбу добавляли 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 (для коагуляции илистых частиц и ускорения фильтрации);
- 4) затем определяли общее содержание органического углерода;
- 5) для этого в пиродифосфатную вытяжку добавляли 1н. раствор H_2SO_4 и доводили рН до 1,3–1,5;
- 6) полученный в колбах раствор нагревали до 80 °С;

7) образовавшийся при нагревании хлопьевидный осадок гуминовых кислот отфильтровывали через фильтр (белая лента), затем его растворяли горячим раствором 0,1 н. NaOH;

8) полученный раствор гуминовых кислот охлаждали и доводили до объема 100 мл в мерной колбе, из данного раствора брали по 25 мл на определение углерода гуминовых кислот.

Углерод органического вещества в водных растворах — по Цыплёнку – Попову

Окисление POV осуществляется раствором-окислителем ($K_2Cr_2O_7$):



- 1) в пробирки добавляли по 200 мг измельчённого дихромата калия;
 - 2) приливали 5 мл исследуемого раствора и 1 каплю концентрированной серной кислоты;
 - 3) после растворения дихромата калия приливали 5 мл концентрированной серной кислоты;
 - 4) пробирки выдерживали в термостате ($t=100^\circ C$), в течении 1 часа;
 - 5) пробирки вынимали из термостата, охлаждали и в каждую добавляли 40 мл холодной дистиллированной воды, перемешивали;
- б) далее растворы фотометрировали, используя кюветы с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения, используя оранжево-красный светофильтр с диапазоном пропускания — 560–600 нм.

Потери при прокаливании

Потери при прокаливании (ППП) – изменение массы почвы при прогревании ее до $t = 900^\circ C$. При ППП теряется гигроскопическая влага, химически связанная вода, органические вещества, CO_2 , адсорбированные газы, хлориды.

Ход анализа:

- 1) в доведенном до постоянной массы тигле взвешивали 1 г почвы;
- 2) тигель с почвой ставили в муфель и постепенно повышали температуру до $900^\circ C$, выдерживали в течении часа;
- 3) прокаленный тигель вынимали из муфеля и ставили в эксикатор (до комнатной температуры);
- 4) остывший тигель взвешивали;
- 5) по разнице масс проводили расчеты.

Таблица 1. Физико-химические и физические свойства объектов исследования (чернозем миграционно-мицеллярный и серая почва).

Объект исследования	рН		Нг	S	ЕКО	V, %
	Н ₂ О	КСl	мэкв./100 г почвы			
AU1 (0-17) , чернозём миграционно-мицеллярный на лёссовидном суглинке	6,8	6,0	1,2	44,2	45,4	97,4
AУ (0-15(20)) , серая маломощная легкосуглинистая на бескарбонатном лёссовидном суглинке	6,5	5,8	5,7	22,2	27,9	83,2

Таблица 1 (продолжение). Физико-химические и физические свойства объектов исследования (чернозем миграционно-мицеллярный и серая почва).

Объект исследования	Содержание фракции < 0,01 мм, %	ГВ, %	ППП, %	C _{общ.} , %	C _{ГК} /C _{ФК}
AU1 (0-17) , чернозём миграционно-мицеллярный на лёссовидном суглинке	37	5,01	10,21	3,76	1,41
AУ (0-15(20)) , серая маломощная легкосуглинистая на бескарбонатном лёссовидном суглинке	28	4,09	8,76	3,69	1,23

Полученные в ходе анализов данные, соответствуют опубликованным данным выбранных для исследования почв.

Таблица 2. Характеристика низинного торфа

Зольность, %	ППП, %	Влажность, %	рН		Нг	S	V, %
			H ₂ O	KCl	мэкв./100 г сухой массы торфа		
7,2	92,8	65	6,4	5,5	35,1	26,2	42,7

Так как рН солевой вытяжки было 5,5, то данный торф считался слабокислым.

Получение ассоциатов ГВ на основе гумусовых кислот, выделенных из низинного торфа:

1) Выделение гумусовых кислот (смеси гуминовых кислот и фульвокислот) из низинного торфа щелочным раствором пиррофосфатом натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) — методом Кононовой-Бельчиковой.

2) Полученный щелочной раствор гумусовых кислот был нейтрализован 10 % раствором серной кислоты (H_2SO_4) до рН ~ 7.

3) Затем к нейтрализованному раствору гумусовых кислот был добавлен 10 % раствор хлорида железа окисного (FeCl_3), что привело к образованию ассоциатов ГВ.

4) После чего смесь порционно центрифугировали для отделения ассоциатов ГВ от водного раствора.

5) Полученные таким образом ассоциаты ГВ 5 раз промывали дистиллированной водой, до отрицательной реакции на хлорид-ион с помощью 1 % раствора азотнокислого серебра (AgNO_3).

Схема эксперимента

Объект	Добавлено нефти г/кг почвы					
	0 (контроль)		50		100	
	Добавлены ассоциаты ГВ					
	0	1:10	0	1:10	0	1:10
АУ (0–20), чернозём миграционно-мицелярный	+	+	+	+	+	+
АУ (0–15), серая почва	+	+	+	+	+	+

Определение всхожести семян огурца (*Cucumis sativus* L.), сорт Нежинский

На дно чашки Петри помещали двойную прокладку фильтровальной бумаги, которую смачивали дистиллированной водой и насыпали почву, увлажненную до 60 % от полной влагоемкости (ПВ). В чашки высевали по 20 семян огурца, предварительно обработанных слабым раствором перманганата калия в течение 30 мин. Чашки Петри с семенами выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре. Через 3 суток от начала опыта определяли всхожесть семян. Расчеты изменения показателей проводили в процентах к контрольным всходам, повторность пятикратная. Выбор культуры был обусловлен требованиями ГОСТа Р 54221-2010.

Глава 3. Результаты исследования и обсуждение

В наши дни загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является актуальной экологической проблемой. Особо остро данная проблема проявляется в регионах добычи и переработки нефти. В настоящее время для десорбции и солюбилизации нефтяных углеводородов широко используют ПАВ. Однако применяемые с этой целью синтетические ПАВ представляют собой достаточно токсичные вещества.

Гуминовые вещества, по отношению к нефтепродуктам, могут выступать в роли активных солюбилизаторов. При этом ГВ способны снижать токсичность эмульсий нефтей и нефтепродуктов, а также индивидуальных углеводородов нефти (Дагуров, 2004). Из-за данной особенности применение ГВ для очистки нефтезагрязненных природных экосистем считается выгодным не только с экономической точки зрения, они достаточно дешевы в производстве, но и с экологической, так как являются нетоксическими соединениями. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, они относятся к IV классу опасности, в живых организмах не кумулируются, местный раздражающий эффект на коже не вызывают, аллергическим и мутагенным действием не обладают.

Имеются некоторые данные о возможности снижения ГВ токсического действия некоторых загрязнителей на организмы. Так, А.В. Дагуров (2004) показал, что в некоторых случаях ГВ могут снижать токсичность, как тяжелых металлов, так и отдельных органических соединений. Не смотря на то, что в наши дни, загрязнение почвы нефтепродуктами считается актуальной проблемой и многие ученые ищут способ безопасной очистки почвы от данных загрязнений, роль ГВ в изменении биологической активности разнообразных химических веществ, загрязняющих окружающую среду, до сих пор, остается недостаточно изучена.

Дальнейшие исследования помогли бы выяснить механизм антидотного действия гуматов по отношению к нефтяным углеводородам и на его основе разработать научные основы практического применения ГВ для ликвидации нефтяного загрязнения и рекультивации, загрязненных углеводородами нефти сред.

Как следовало из результатов исследования, при большей концентрации нефти наблюдался наибольший эффект от применения сорбентов на основе ГВ, по всей видимости, за счёт солюбилизации нефтяных углеводородов ассоциатами ГВ (рис. 5, 6). Как в случае чернозема, так и в случае серой почвы при большей концентрации нефти наблюдался наибольший эффект от применения сорбентов на основе ГВ.

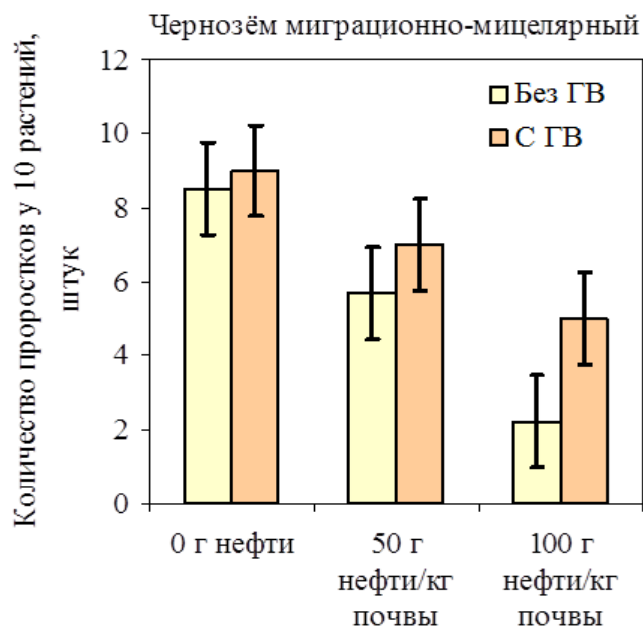


Рисунок 5 — проращаемость семян огурца (опыт с миграционно-мицелярным чернозёмом).

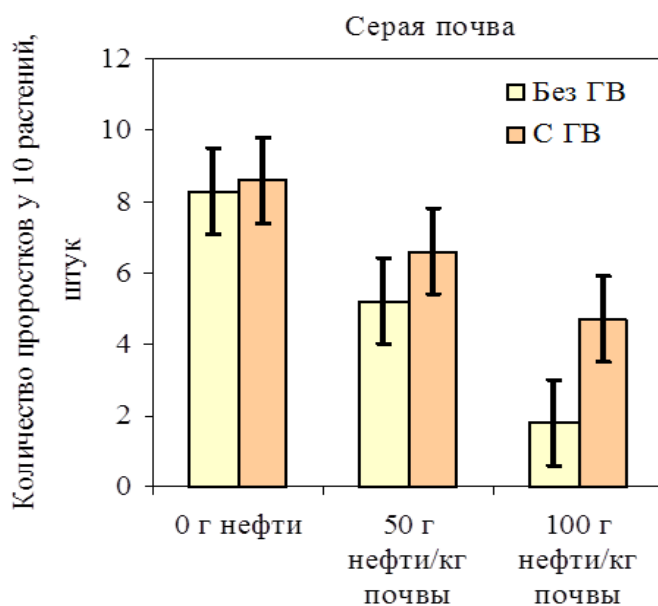


Рисунок 6 — проращаемость семян огурца (опыт с серой почвой).

Структурированные коллоидные мицеллы ГВ, способны солубилизировать гидрофобные составляющие нефтяной пленки. В отличие от мицелл ГВ, находящихся в почве, искусственно полученные мицеллы ГВ имеют «свободное» пространство в гидрофобном ядре, что и позволило им поглотить часть нефти и тем самым снизить фитонегативный эффект.

Как известно (Милановский, 2009), молекула ГВ является дифильной, то есть одна часть молекулы гидрофильна, а другая — гидрофобна (липофильна). Амфифильные блок-сополимеры являются одним из типов самоорганизующихся систем. Основным принципом самоорганизации блок-сополимеров является мультисекционность, то есть наличие в пределах одной частицы нескольких доменов различной химической природы, отличающихся полярностью и свойствами. В простейшем случае наблюдается образование мицелл со структурой «ядро-корона» (Кулебякина, 2010). Амфифильные молекулы, содержащие одновременно растворимые гидрофильные и гидрофобные блоки, склонны к образованию мицелл. Ядро таких сферических мицелл формируется из гидрофобных блоков, а растворимые блоки образуют ее корону. Если гидрофильные звенья являются ионогенными, например, ГВ, то это придает мицеллам полиэлектролитные свойства (Venev et al., 2010). Мицеллы ионогенных ПАВ обычно заряжены, электрический заряд зависит от кислотно-основных свойств функциональной группы ПАВ и от условий среды: pH, наличие электролитов, температуры и др. (Фролов, 1982; Ланге, 2005).

Ядро может использоваться для солюбилизации различных липофильных соединений, а корона — для адгезии и направленного транспорта мицелл (Forester S., Plantenberg, 2002). Смешанные мицеллы с блочным распределением заряженных и гидрофобных звеньев в короне демонстрируют монотонное изменение структуры и свойств с изменением состава короны, что выражается в значительном росте степени агрегации, радиуса ядра и размеров короны мицеллы с уменьшением доли заряженных звеньев в короне (Кулебякина, 2010). Конформационные переходы в короне мицеллы аналогичны коллапсу полимерного геля и переходу клубок-глобула для одиночной цепи, при этом изменения в короне сопровождаются изменением агрегационного числа и других параметров мицелл (Khokhlov, Kramarenko E.Yu., 1994; Kramarenko, 2002).

При концентрациях ПАВ в водном растворе, несколько превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), согласно представлениям Гартли образуются сферические мицеллы. Эти мицеллы обычно называют мицеллами Гартли. Внутренняя часть мицелл Гартли состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу. Диаметр таких мицелл равен удвоенной длине молекул ПАВ. Число молекул в мицелле быстро растет в пределах узкого интервала концентраций, а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется, а увеличивается число мицелл. Сферические мицеллы могут

содержать от 20 до 100 молекул и более. Размер мицелл ионогенных ПАВ постепенно уменьшается с повышением температуры (Фролов, 1982; Ланге, 2005).

При увеличении концентрации ПАВ мицеллярная система проходит ряд равновесных состояний, различающихся по числам ассоциации, размерам и форме мицелл. При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что способствует их деформации. При концентрациях примерно в 10–50 раз больше ККМ мицеллярная структура многих ПАВ резко изменяется. Молекулы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя способны образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем удалении воды из системы является образование гелеобразной структуры и твёрдого кристаллического ПАВ (Фролов, 1982; Ланге, 2005).

Способ включения молекул солюбилирата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются в углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ. Возможен и третий способ включения солюбилирата в мицеллы, особенно характерный для неионогенных ПАВ (Фролов, 1982; Ланге, 2005).

При солюбилизации неполярных углеводородов в ядрах мицелл углеводородные цепи раздвигаются, в результате размер мицелл увеличивается. Способность коллоидных ПАВ солюбилизировать углеводороды возрастает с ростом концентрации ПАВ. Солюбилизация в водных растворах ПАВ обычно увеличивается с повышением гидрофобности ПАВ и гидрофильности солюбилирата (Фролов, 1982; Ланге, 2005).

Для подтверждения солюбилизации был поставлен демонстрационный эксперимент. Так, была взята суспензия, содержащая структурированные мицеллы ГВ (1), к ней была добавлена нефть (2), после чего содержимое пробирки перемешивалось встряхиванием (3), затем для подтверждения солюбилизации нефти (4) мицеллами ГВ добавлялась лимонная кислота (рис. 7). Получено, после перемешивания встряхиванием суспензии мицелл ГВ и нефти, наблюдалось образование однородной взвеси. В следствии солюбилизации нефти мицеллами ГВ удельная масса полученного образования почти снизилась, что и привело к плавающей взвеси. Добавление к смеси лимонной кислоты привело к удалению «мостиков» в виде ионов железа, скрепляющих между собой

мономеров ГВ, в результате произошла «разборка» структурированных мицелл ГВ, нефть высвободилась и всплыла, а сам раствор приобрел коричнево-бурую окраску, соответствующую раствору гуминовых веществ.

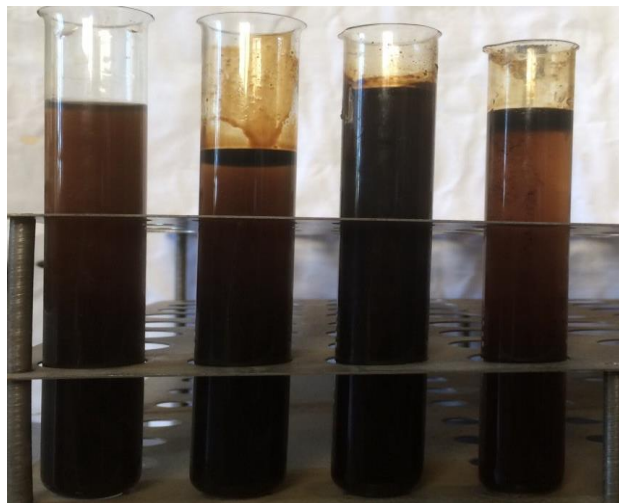


Рисунок 7. Демонстрационный эксперимент:

- 1 — суспензия, содержащая мицеллы ГВ; 2 — смесь суспензии мицелл ГВ и нефти;
3 — солубилизация мицеллами ГВ нефти; 4 — «разборка» мицелл ГВ (удаление металлических «мостиков» лимонной кислотой) и выделение нефти.

Таким образом, проведённые нами предварительные исследования подтвердили способность коллоидных структурированных мицелл гуминовых веществ снижать фитонегативное действие углеводов. Следует заметить, что необходимо провести более расширенные и тщательные исследования, связанные с данным вопросом.

Выводы

- 1) ассоциаты ГВ снижали фитонегативное действие нефтяных углеводородов разной концентрации на всхожесть семян огурца (*Cucumis sativus* L.), сорт Нежинский;
- 2) при большей концентрации углеводородов нефти наблюдался наибольший эффект от применения ассоциатов ГВ за счёт солубилизации нефти;
- 3) после очистки почвы от нефтяных углеводородов сорбентами на основе ГВ можно химически «разобрать» ассоциатов ГВ и выделить нефть.

Список литературы

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980.
2. Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды и их значение для плодородия. М., 1967.
3. Демьянцева Е.Ю., Копнина Р.А. Учебно - методическое пособие. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ Санкт-Петербург 2015.
4. Дергачева М. И. Экологические функции гумуса/ Гуминовые вещества в биосфере/ Тез. докл. 2-й Междунар. конф. М.; СПб., 2003.
5. Клёнов Б. М. К вопросу экологического функционирования гумуса автоморфных почв Западной Сибири// Гуминовые вещества в биосфере/ Труды 2-й Междунар. конф. (Москва, 3–6 февраля 2003 г.). — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004.
6. Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. К вопросу о молекулярной массе гуминовых кислот// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971
7. Кононова М. М., Бельчикова Н. П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв// Почвоведение. 1963. № 10.
8. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., 1963.
9. Кулебякина А. И. Полимерные мицеллы с гидрофобным ядром и ионогенной амфифильной короной / Автореф. дисс. ... канд. химич. наук. М., 2010. 16 с.
10. Лактионов Н. И. Гумус как природное коллоидное поверхностно-активное вещество. Харьков, 1978.
11. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ и применение / Перевод с англ. под ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2005, 240 с.
12. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-хими-ческая механика гуминовых веществ. Минск, 1976.
13. Маршелл Э. Биофизическая химия. Принципы, техника и приложения. В 2 т. Т. 1/ Пер. с англ. М., 1981.
14. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

15. Морозов А. И., Самойлова Е. М. О методах математического моделирования динамики гумуса// Почвоведение. 1993. № 6.
16. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.
17. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974.
18. Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ// Гуминовые вещества в биосфере.
19. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра химич. наук. М., 2000
20. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004.
21. Попов А. К., Чертов О. Г. О трофической функции органического вещества почв// Вестн. С.-Петербур. ун-та. 1993. Сер. биол. Вып. 3. № 17
22. Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого. СПб., 2001.
23. Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М., 1965.
24. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., 1984.
25. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988.
26. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982.
27. Beyer L. The chemical composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples a review// Z. Pflanzenernahr. Bodenk. 1996. Bd 159
28. Brady N. C., Weil R. R. The Nature and Properties of Soils. New Jersey, 2002.
29. Flaig W. Generation of Model Chemical Precursors// Humic Substances and Their Role in the Environment: S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.
30. Forester S., Plantenberg T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. // Angew Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 5. P. 688–714.
31. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. Polyelectrolyte/ionomer behavior in polymer gel collapse // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. P. 45–59, 1996.
32. Schnitzer M. Humus Substances: Chemistry and Reactions// Soil Organic Matter/ Eds M. Schnitzer, S. U. Khan/ Development of Soil Science. N 8. Ottawa, 1978.
33. Swift R. S. Organic Matter Characterization// Methods of Soil Analysis/ Part 3. Chemical

34. Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R.Christman. Dahlem, 1988.
35. Weber J. H. Binding and Transport of Metals by Humic Materials// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R.F. Christman. Dahlem, 1988.
36. Ziechmann W. Evolution of Structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties// Humic Substances and Their Role in the Environ-ment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.