

Б. А. СКОПИНЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 VII 1948)

Для качественной характеристики органического вещества природных вод большой интерес представляет выделение определенных соединений или их групп.

При кислотном гидролизе было найдено, что органическое вещество ряда Висконсинских озер может быть разделено на те же группы, какие получают при гидролизе белковых соединений, а также и органического вещества планктонных организмов. Помимо того, из воды были выделены и отдельные аминокислоты (9).

Таким образом возникло представление о том, что азотосодержащая часть органического вещества природных вод может быть отнесена к группе белковых соединений; эта точка зрения получила широкое распространение.

Однако изучение отдельных свойств названных органических веществ и, в частности, их биохимических свойств показывает, что этот «водный белок», так же как и «почвенный белок», отличается от известных животных и растительных белков относительно высокой устойчивостью.

Таким образом, отмеченное выше сходство имеет лишь формальный характер, и потому об азотсодержащей части органического вещества природных вод правильнее говорить как о белковоподобных соединениях.

Безазотистую часть органического вещества природных вод обычно относят к углеводам, так как: 1) отношение водорода к кислороду в них близко к таковому в углеводах и 2) объем углекислоты, выделяющейся при сжигании их, почти равен объему кислорода, затрачиваемого на это сжигание. Однако и для этой группы природных соединений, так же как и для безазотистой части почвенного гумуса, характерна относительно высокая устойчивость. Таким образом, и в данном случае правильнее говорить об углеводоподобных соединениях.

Из безазотистых соединений из природных вод непосредственно выделены фенолсодержащие продукты. Последние найдены в торфяных водах (10), в воде оз. Мичиган (7); их присутствие объясняли наличием таннинов в растительных остатках. Однако вполне очевидно, что источником фенолсодержащих соединений в природных водах, так же как и в разложившихся растительных остатках, могут быть лигнин и гумусовые вещества. Здесь необходимо упомянуть о наблю-

дениях М. Т. Голубевой: последняя, производя дистилляцию чистых природных вод в слабо кислой среде ($\text{pH} = 6,0$), обычно получала положительную реакцию на фенол в тех водах, которые содержали гумусовые вещества. Этот факт, при подтверждении на других водах, может представить большой интерес: действительно, в таком случае фенол может рассматриваться как один из показателей органического вещества гумусового происхождения.

Согласно исследованиям А. П. Виноградова и Е. А. Бойченко (2), клеточные оболочки современных и ископаемых низших растительных организмов в основном состоят из гемицеллюлоз и пектиновых веществ, что, очевидно, обусловлено относительно высокой устойчивостью названных соединений и их производных.

Выделение при кислотном гидролизе почвенного гумуса фурфурола и CO_2 дало основание считать, что в его состав входят пентозаны и гемицеллюлозы типа полиуронидов. Их наличие в гумусе обусловлено внесением с растительными остатками, а также и микробным синтезом (1, 6). Некоторые почвы и торфа содержат также и метилпентозаны.

Вполне естественно было предположить, что данная группа безазотистых соединений входит и в состав органического вещества природных вод. Поэтому в ряде образцов чистых вод в 1946—1948 гг. нами было произведено определение фурфурола по Толленсу; предварительно 500—1000 мл воды концентрировалось путем упаривания на электроплитке до 70 мл*.

Положительная реакция на фурфурол была получена в следующих случаях:

1) В свежесобранных летом и осенью 1946 г. пробах вод из р. Гареетовки, р. Москвы (выше города), р. Волгуши, р. Учи, оз. Белого в Косине и Клязьминского водохранилища (июнь, июль, сентябрь — на поверхности и у дна), Сокольнического пруда и, наконец, в воде Клязьминского водохранилища, куда незадолго до этого был добавлен фитопланктон.

2) В пробах вод озер Белого и Святого, взятых в марте 1946 г. и стоявших 3 мес. в темном месте.

3) В болотно-торфяных водах как свежесобранных, так и длительно (до 2 лет) стоявших в темном месте.

Количество определенного фурфурола в натуральных водах, исключая болотные воды, колебалось от нескольких десятков до 100—150 $\gamma/\text{л}$; после фильтрации проб воды через стеклянную пористую пластину № 4 со слоем BaSO_4 количество выделенного фурфурола убывало. В болотных водах как свежих, так и стоявших, а также в той воде, куда был добавлен фитопланктон, количество выделенного фурфурола достигало 400—600 $\gamma/\text{л}$, а после фильтрации его количество составляло всего 20—40 $\gamma/\text{л}$. Отдельно произведенный кислотный гидролиз свежесобранного и высушенного фитопланктона** также привел к образованию фурфурола.

* Методика выделения и определения фурфурола: к 70 мл концентрата воды добавлялась крепкая HCl в таком количестве, чтобы конечная концентрация кислоты составляла 12%, производилось кипячение и отгонка первых 30 мл дистиллята, в колбу добавляли 30 мл 12% HCl и отгоняли еще 30 мл дистиллята.

К 5 мл дистиллята добавлялось 0,5 мл анилина, 4 мл ледяной уксусной кислоты и дистиллированной воды до 10 мл; после 15-минутного стояния производилось определение в микроколориметре путем сравнения с обработанным таким же образом стандартным раствором фурфурола, содержащим в 5 мл 50 γ фурфурола (4). Определение фурфурола в дистилляте должно производиться в тот же день, так как при стоянии количество его уменьшается;

** Преобладающие формы фитопланктона: в одном случае *Aphanizomenon*, в другом *Oscillatoria*.

Эти определения показывают, что в состав органического вещества исследованных вод, так же как и в состав фитопланктона, входят такие соединения, при гидролизе которых образуется фурфурол. Это могут быть: пентозаны, уроновые кислоты и такие соединения, как пектиновые вещества.

Совершенно другие результаты были получены в параллельных пробах вод, перечисленных в пункте 1, которые после их взятия хранились при частом встряхивании в темном месте в течение 1—2—3 мес. Определение фурфурола после гидролиза дистиллята указанных фильтрованных проб воды дало отрицательные результаты — розово-красного окрашивания с уксуснокислым анилином не наступало. В то же время появлялось золотистое окрашивание, позже принимавшее оранжевый оттенок.

Цвет таких растворов устойчиво сохранялся в течение длительного времени; однако по мере стояния дистиллята интенсивность окраски, образующейся при добавлении уксуснокислого анилина, ослабевала.

Особенно значительной была окраска в той пробе воды Клязьминского водохранилища, куда в начале опыта был добавлен фитопланктон. То же было найдено и в трех других пробах речной воды, куда в 1944 и 1945 гг. был внесен планктон (преобладающие формы — *Aphanizomen*, *Oscillatoria*). Отдельно произведенный кислотный гидролиз высушенных остатков фитопланктона (после их разложения) дал те же результаты. Для имитации цвета растворов был приготовлен стандарт, состоящий из смеси 0,08 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (3,5%), 1,60 мл $CoSO_4$ (5%) и 3,30 мл дистиллированной воды. Если в обычных водах цвет обработанного дистиллята отвечал нескольким десяткам единиц указанного стандарта, то в воде с планктоном это были уже сотни единиц.

Согласно литературным указаниям (^{5, 8, 11}), желтое окрашивание с уксуснокислым анилином дает метилфурфурол. Для контроля в дистиллятах были проведены другие реакции на метилфурфурол с резорцином и с флороглюцином (^{8, 11}); получалось в первом случае розово-красное и во втором — сперва желтое, затем малиново-красное окрашивание в тех дистиллятах, которые с уксуснокислым анилином окрашивались в желтый цвет. Прибавка к обработанному таким образом дистилляту слабого раствора фурфурола соответственно вызывала синевато-фиолетовое и зеленое окрашивание.

Таким образом, очевидно, что исчезновение в хранившейся воде с планктоном и в самом планктоне веществ, дающих при гидролизе фурфурол, и образование веществ, дающих при гидролизе метилфурфурол, связано с процессом распада отмершего фитопланктона. Это явление не наблюдалось в зимних озерных водах и в летних болотных водах, где в результате гидролиза обычно образовывался фурфурол.

Образование метилфурфурола обычно объясняют гидролизом имеющих в объекте метилпентозан (^{6, 8}); последние широко распространены в природе и, в частности, в морских водорослях, но условия их образования неясны (⁵). Метилпентозаны также найдены и в почвах, где их количество со временем мало меняется (³).

Образование в наших опытах метилфурфурола (метилпентозан), очевидно, связанное с разложением и трансформацией органического вещества отмершего планктона, а также, вероятно, и бактерий, представляет общий интерес для познания постоянно протекающих в природе:

- а) процессов разложения и превращения неустойчивого органического вещества и
- б) процессов образования устойчивой его формы.

Приношу глубокую благодарность проф. С. В. Бруевичу за предоставление возможности провести данную работу в лаборатории химии моря ВНИРО.

Институт геохимии и
аналитической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Ваксман, Гумус, М., 1937.
- ² А. П. Виноградов и Е. А. Бойченко, ДАН, **39**, № 9 (1943).
- ³ В. Г. Дубов, Почвоведение, № 5—6 (1932).
- ⁴ А. Р. Кизель, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1934.
- ⁵ Толленс-Эльснер, Краткий справочник по химии углеводов, М., 1938.
- ⁶ И. В. Тюрин, Органическое вещество почв, М., 1937.
- ⁷ J. Baylis, J. Am. Water Works Assoc., **19**, 547 (1928).
- ⁸ Beilstein's Handb. d. org. Chem., **17** (1933).
- ⁹ V. Domogalla, C. Juday and W. Peterson, J. Biol. Chem., **63**, No. 2 (1925).
- ¹⁰ J. J. Fox and A. Gauge, J. Soc. Chem. Ind., **41**, No. 11, 173 T (1922).
- ¹¹ G. Klein, Handb. d. Pflanzenanalysen, **2**, 1932.