

В. В. ПОНОМАРЕВА и А. И. ЭТТИНГЕР

## О ПРИРОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРЕННЫХ В НЕВСКОЙ ВОДЕ

(Представлено академиком Л. И. Прасоловым 9 X 1952)

В связи с решением технической задачи обесцвечивания ленинградской водопроводной воды нами исследовалась природа органических веществ, окрашивающих невскую воду в слабо желтый цвет. В качестве методической основы использованы работы В. В. Пономаревой (1-3) по изучению воднорастворимых перегнойных кислот и ряд работ И. В. Тюрина по изучению почвенного перегноя (4-6).

Проба невской воды для анализа была взята 9 VIII 1951 г. на главной водопроводной станции Ленинграда после отстоя и фильтрации через песчаные фильтры. Она имела 35° цветности по хромово-кобальтовой шкале и содержала 8 мг/л органического С, определяемого бихроматным методом, по И. В. Тюрину (4), 0,40 мг/л органического N, определяемого микрохромовым методом, по И. В. Тюрину (4), и 8,50 мг/л O<sub>2</sub> по перманганатной окисляемости. В выделенных из воды отдельных фракциях органических веществ С, N, O<sub>2</sub> определялись теми же методами. В некоторых случаях применялся специальный метод Тюрина (5) для одновременного определения С по угольной кислоте и по окисляемости, позволяющей судить о внутримолекулярной окисленности органических веществ.

Растворенное органическое вещество проточных водоемов имеет преимущественно почвенное происхождение, поэтому законно искать в его составе специфические для почвенных процессов перегнойные кислоты, разделяющиеся по происхождению и по физическим, физико-химическим и химическим свойствам на темноокрашенную группу гуминовых и ульминовых кислот и светлоокрашенную группу креновых и апокреновых кислот (последняя группа объединяется общим названием фульвокислот).

Чтобы иметь возможность разделения органических веществ невской воды на указанные группы перегнойных веществ и проверить их свойства, нам пришлось сконцентрировать упариванием на водяной бане при температуре около 80° 50 л профильтрованной воды до 1 л. В результате упаривания выпал небольшой органоминеральный осадок, который был отфильтрован от прозрачного концентрата через мембранный ультрафильтр и проанализирован по сокращенной схеме Тюрина (6), предложенной для исследования качественного состава почвенного гумуса. Органическая часть осадка оказалась состоящей на 75% из веществ типа фульвокислот (предположительно, креновых) и на 25% из веществ типа гуминовых-ульминовых кислот (см. табл. 1).

Концентрат невской воды, прозрачный и яркой золотисто-желтой окраски, характерной для концентрированных растворов креновых

кислот, делили на две части. Одну часть исследовали непосредственно после отделения осадка, другую после выделения органических веществ в свободном состоянии методом электродиализа (1). Последний применялся с целью прямого исследования химических свойств и элементарного состава органических веществ и с целью разделения их на креновые и апокреновые кислоты путем осаждения избытком барита (2),

Таблица 1

Последовательное растворение	С в мг на 1 л воды	
В 0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (предположительно, креновые кислоты) . . . . .	0,83	
В 0,1 N NaOH {	осаждаемые при подкислении (гуминовые кислоты) . . . . .	0,44
	неосаждаемые (предположительно, креновые кислоты) . . . . .	0,49

каковая реакция дает более определенные результаты в отсутствие минеральных примесей. Электродиализ велся при напряжении постоянного тока около 100 в до отрицательной реакции на ион OH<sup>-</sup> в катодной камере и ионы Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в анодной камере. Так как было замечено, что к концу электродиализа

за анодный раствор окрашивается в слабо желтый цвет, отдельные порции его собирались в общий стакан и упаривались до небольшого объема с целью количественного учета истинно растворенных органических кислот. Вещества, оставшиеся после электродиализа во внутренней камере электродиализатора, можно считать коллоидно растворенными. Результаты приводим в табл. 2.

Таблица 2

Состав концентрата невской воды

	До электродиализа	После электродиализа		
		колл. раствор. орг. в-ва	истинно раствор. орг. в-ва	
Окисляемость перманганатом в O <sub>2</sub> . . . . .	6,08	3,48	—	
С объемно-весовым методом по Тюрину {	С CO <sub>2</sub> . . . . .	5,04	3,08	—
	С O <sub>2</sub> . . . . .	5,46	3,34	1,92
Степень окисленности . . . . .	-8,33	-8,44	—	
С редуцирующих сахаров после гидролиза . . . . .	нет	нет	—	
С органических веществ, осаждаемых при подкислении (типа гуминовых-ульминовых кислот) . . . . .	"	"	—	
С органических веществ, осаждаемых Al . . . . .	3,48	2,24	0,83	
С органических веществ, осаждаемых избытком Ba(OH) <sub>2</sub> (типа апокреновых кислот) . . . . .	—	0,32	—	
N . . . . .	0,26	0,14	—	
C : N . . . . .	21,0	23,8	—	
Сухой остаток . . . . .	—	6,60	—	
Потери от прокаливании . . . . .	—	6,20	—	

Наиболее интересной общей особенностью органических веществ концентрата невской воды является их очень низкая степень внутри-

молекулярной окисленности, о чем свидетельствует более высокое содержание С, найденное по окисляемости, чем найденное по угольной кислоте. Важно отметить далее, что они не способны после гидролиза восстанавливать феллингову жидкость и не содержат в своем составе перегнойных веществ типа гуминовых-ульминовых кислот. На долю веществ типа апокреновых кислот, осаждаемых избытком барита, приходится по С лишь 10% от электродиализованного препарата.

Вычисленный на основании данных одновременного определения С весовым методом и по окисляемости элементарный состав электродиализованного концентрата невской воды в целом свидетельствует о близости составляющих его веществ к природным перегнойным веществам типа креновых кислот (см. табл. 3). От элементарного состава последних (2) наш препарат отличается, однако, более высоким содержанием водорода и более низким кислорода, т. е. очень низкой степенью окисленности. Последнее может являться одной из причин устойчивости данных органических соединений к микробиологическому разложению в почвенных и водных условиях.

Таблица 3

	С. %	Н. %	О. %	Н. %	О/Н
Креновые кислоты из почв по данным Пономаревой . . . . .	48,0	6,0	43,0	3,0	7,2
Креновые кислоты невской воды	49,7	8,3	39,7	2,3	4,8

Для подтверждения кислотной химической природы растворенных органических веществ невской воды мы определили титровальную кислотность (потенциметрически до рН 7,0) и рН растворов электродиализованного препарата при разной степени разбавления. Выразив абсолютные значения концентрации водородных ионов в процентах к водороду общей титровальной кислотности, мы получили показатели «силы» или условной степени диссоциации исследуемых веществ. На основании данных титровальной кислотности и содержания в растворе весового количества органического вещества вычислена емкость связывания оснований при рН 7,0. Цифры, приведенные в табл. 4, не оставляют сомнений в ярко выраженной кислотной природе растворенных органических веществ невской воды. Для них характерны: низкий рН в концентрированных растворах, высокая емкость связывания оснований, высокая условная степень диссоциации.

Таблица 4

Содерж. орг. в-ва в г на 1 л раствора	Титров. кислотность в м-эquiv. на 1 л раствора	рН	Усл. степень диссоциации в %	Емкость связывания оснований в м-эquiv. на 100 г орг. в-ва
0,8	5,6	2,86	24,8	700
0,4	2,8	3,07	30,4	700
0,2	1,4	3,32	34,1	700
0,1	0,7	3,58	37,6	700
0,08	0,56	3,64	40,9	700

Итоговый качественный состав растворенных органических веществ невской воды, с учетом веществ, выпавших при упаривании воды в оса-

док, и веществ, перешедших при электродиализе в анодную камеру (предположительно, истинно растворенных креновых кислот), приводим в табл. 5.

Таблица 5

	Содержание С	
	в мг на 1 л воды	в %
Гуминовые-ульминовые к-ты . . . . .	0,44	6,1
Апокреновые к-ты . . . . .	0,32	4,4
Креновые к-ты . . . . .	6,46	89,5

Из изложенного и данных табл. 5 следует, что растворенное органическое вещество невской воды состоит в основном (на 90%) из прошедших длительное природное испытание на устойчивость к осаждению и биологическому разрушению очень низко окисленных и высокодисперсных фракций креновых кислот, наличия которых, повидимому, можно ожидать и в водоемах морского типа.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
26 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Пономарева, Почвоведение, 12, 714 (1947). <sup>2</sup> В. В. Пономарева, там же, 11, 638 (1949). <sup>3</sup> В. В. Пономарева, Вестн. Ленингр. ун-та, 7, 58 (1950). <sup>4</sup> И. В. Тюрин, Органическое вещество почвы, 1947. <sup>5</sup> И. В. Тюрин, В. В. Пономарева, Пробл. сов. почвовед., 4, 129 (1937). <sup>6</sup> И. В. Тюрин, Тр. Почв ин-та, 38, 6 (1951).