

УДК 544.723.2:556.114.7

**Лозовик П.А., Мусатова М.В.**

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН  
(г. Петрозаводск)*

**МЕТОДИКА РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
ПРИРОДНЫХ ВОД АДСОРБЦИЕЙ  
НА ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ  
НА АВТОХТОННУЮ И АЛЛОХТОННУЮ СОСТАВЛЯЮЩИЕ**

***P. Lozovik, M. Musatova***

*Northern Water Problems Institute  
Karelian research center of Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk*

**SEPARATION OF ORGANIC MATERIALS OF NATURE WATERS  
INTO AUTOCHTHONOUS AND ALLOCHTHONOUS COMPONENTS  
BY DIETHYLAMINOETHYL-CELLULOSE ADSORPTION**

*Аннотация.* Для разделения органического вещества (ОВ) природных вод на аллохтонную и автохтонную составляющие может быть использована адсорбция на диэтиламиноэтилцеллюлозе. Проведенные исследования с высокогумусной водой, планктоногенным ОВ и их смесью, как и на образцах природной воды, показали, что разделение ОВ в разработанном режиме адсорбции достаточно полное и оно может быть использовано для анализа ОВ природных вод.

*Ключевые слова:* адсорбция, диэтиламиноэтилцеллюлоза, аллохтонное органическое вещество, автохтонное органическое вещество.

*Abstract.* Adsorption on diethylaminoethyl cellulose can be used for separation of organic matter of nature waters on autochthonous and allochthonous components. The experiments with high humic water, planktonic organic matter, their composition and nature water samples indicated that separation of organic matter under developed conditions of adsorption is sufficiently absolute and can be used for analysis of organic matter of nature water.

*Key words:* adsorption, diethylaminoethyl cellulose, allochthonous organic matter, autochthonous organic matter.

Органическое вещество (ОВ) природных вод делится на две группы в зависимости от источника происхождения: автохтонное и аллохтонное ОВ. Первое образуется в самом водоеме в результате протекания продукционно-деструкционных процессов, второе представлено веществами гумусовой природы, поступающих в водоемы с водосборной территории. В настоящее время нет надежных количественных методов оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ, хотя имеется достаточно много качественных. Так, хорошо известно, что аллохтонное ОВ легко окисляется перманганатом калия, а автохтонное – трудно, и по соотношению ПО/ХПК судят о преобладании того или иного вида ОВ [4]. В автохтонном ОВ отношение С:N ниже, чем в аллохтонном. Кроме того, известно, что аллохтонное ОВ биохимически трудноокисляемое, а автохтонное – легкоокисляемое. Аллохтонное ОВ отличается от автохтонного ОВ по интенсивности окраски в видимой области спектра. В этом отношении хорошо известно образное выражение Б.А. Скопинцева: «автохтонное ОВ – это светлый гумус, аллохтонное ОВ – это темный гумус» [5].

Для выделения гумусовых веществ из воды широко используется их адсорбция на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлоза) [3; 5]. Поскольку аллохтонное ОВ представлено

большей частью гумусовыми веществами, то логично попытаться применить эту методику для разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие. В тоже время, в какой мере ее можно использовать для оценки содержания этих групп веществ – остается неясным. Поэтому целью данного исследования является выявление степени адсорбции аллохтонного (гумусовой природы) и автохтонного (планктоногенного) ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе для характеристики их содержания в природных водах.

### Экспериментальная часть

**Подготовка ДЭАЭ-целлюлозы.** Подготовка смолы для опытов проводилась по следующей схеме. Сухую ДЭАЭ-целлюлозу (25 г) помещали в литровый стакан и заливали дистиллированной водой при перемешивании. После осаждения основной массы адсорбента воду над осадком удаляли декантацией. Данная операция проводилась до тех пор, пока вода над адсорбентом не становилась совершенно прозрачной. Затем ДЭАЭ-целлюлозу обрабатывали 250 мл 0,5 М раствора соляной кислоты. Промывку адсорбента осуществляли многократно дистиллированной водой до нейтральной реакции и затем обрабатывали 250 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия (промывку осуществляли многократно дистиллированной водой до нейтральной реакции). Поочередную обработку адсорбента кислотой и щелочью осуществляли 5 раз. По завершении этих операций целлюлозу фильтровали на фильтре Шотта №1. Далее адсорбент промывали 100 мл этилового спирта и дистиллированной водой до полного удаления спирта (полноту удаления спирта контролировали по ХПК промывных вод).

На последнем этапе ДЭАЭ-целлюлозу снова обрабатывали 250 мл 0,5М раствора гидроксида натрия и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученную суспензию адсорбента переносили в колбу и перед использованием всякий раз взбалтывали. Указанная выше процедура подготовки смолы, в отличие от принятой ускоренной

обработки путем фильтрации растворов через смолу под вакуумом, позволила получить высококачественный адсорбент, который не влиял на характеристики воды (при добавлении 1 мл суспензии к 100 мл дистиллированной воды ХПК было меньше 1 мгО/л,  $\text{NH}_4^+ < 0,02 \text{ мгN/л}$ ).

**Методика разделения.** Адсорбция осуществлялась путем добавления 1 мл водной суспензии ДЭАЭ-целлюлозы (50 мг/мл) к 100 мл воды и пропусканием полученного раствора через фильтр Шотта №1. Повторную адсорбцию проводили с фильтратом и таким образом удавалось получить фильтраты воды, отвечающие разному количеству суспензии адсорбента (1 мл, 1+1, 1+1+1, 1+1+1+1 мл). Всякий раз пробу фильтровали через один и тот же фильтр Шотта с наличием на нем адсорбента от предыдущей адсорбции. За эффектом адсорбции следили по ХПК исходной воды ( $\text{ХПК}_{\text{исх}}$ ), воды после центрифугирования ( $\text{ХПК}_{\text{центр}}$ ) и после адсорбции ( $\text{ХПК}_{\text{после адс}}$ ), а также по перманганатной окисляемости и содержанию  $\text{N}_{\text{орг}}$ . Химическое потребление кислорода устанавливали окислением органических веществ дихроматом калия в сернокислой среде. Азот органический рассчитывали по разности общего и неорганического азота. Общий азот определяли персульфатным окислением в щелочной среде всех форм азота до нитратов, аммоний – индофенольным методом, сумму нитритов и нитратов – восстановлением на медно-кадмиевом редуторе [2]. Центрифугирование проб воды для удаления взвеси осуществляли при 3500 тыс. об./мин. в течение 15 минут.

### Результаты и их обсуждение

Основной задачей исследования было подобрать оптимальное количество адсорбента для максимально эффективного разделения ОВ. Если добавить слишком мало адсорбента, то часть аллохтонного ОВ не будет адсорбирована, а если слишком много, то начнет адсорбироваться автохтонное ОВ. Для решения этой проблемы были проведены опыты с различными добавками адсорбента к образ-

цам воды разного генезиса. При определении степени адсорбции аллохтонного ОВ брали высокогумусную воду из природного объекта с цветностью около 200 град, автохтонного ОВ – воду с планктоногенным ОВ, полученным в лабораторных условиях при цветении хлореллы. Аналогично проводили анализ смеси высокогумусной воды и планктоногенного ОВ (1:1 по объему).

В опыте с высокогумусной водой заметен интенсивный рост адсорбции (до 78%) при последовательном увеличении количества адсорбента (до 4 мл). Меньший эффект адсорбции наблюдается для планктоногенного ОВ, где уже, начиная со второй порции адсорбента, процент адсорбции достигает 26%, который слабо возрастает при дальнейшем увеличении добавок ДЭАЭ-целлюлозы. Для смеси высокогумусной воды и воды с планктоногенным ОВ получен почти линейный рост адсорбции. Кривая адсорбции находится между кривой для высокогумусной воды и планктоногенного ОВ, что указывает на эффективное разделение ОВ (рис. 1а). Анализируя полученные данные, следует отметить, что при использовании адсорбции в таком режиме («по типу экстракции») на ДЭАЭ-целлюлозе удается разделить ОВ природных вод на аллохтонную и автохтонную состав-

ляющие, но это разделение неполное. Если сравнить адсорбцию после пропускания образцов воды через слой адсорбента различной толщины (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 см) в колонках диаметром 1 см (рис. 1б), то видно, что такого четкого разделения как в первом случае, не имеется, и разделить ОВ на составляющие в таком режиме адсорбции не представляется возможным. В тоже время чаще всего используется именно такой вид адсорбции для выделения гумусовых веществ из воды.

Для установления зависимости степени адсорбции от концентрации аллохтонного и автохтонного ОВ были дополнительно проведены опыты по адсорбции ОВ из образцов высокогумусной воды, разбавленной в 2 и 4 раза, а также опыты с планктоногенным ОВ с разным его содержанием. Для анализа экспериментальных данных использовалось классическое уравнение Ленгмюра в его линейной форме. За величину адсорбции принималась разность концентрации ОВ в исходной воде до и после адсорбции. Полученные результаты представлены на рис. 2, 3. Как видно из рисунков, наблюдается высокая степень корреляции между  $1/\Gamma$  и  $1/C$ . Из этих данных следует, что степень адсорбции аллохтонного ОВ выше в 1,6 раза, чем автохтонного ОВ.

Другое обстоятельство, которое имеет

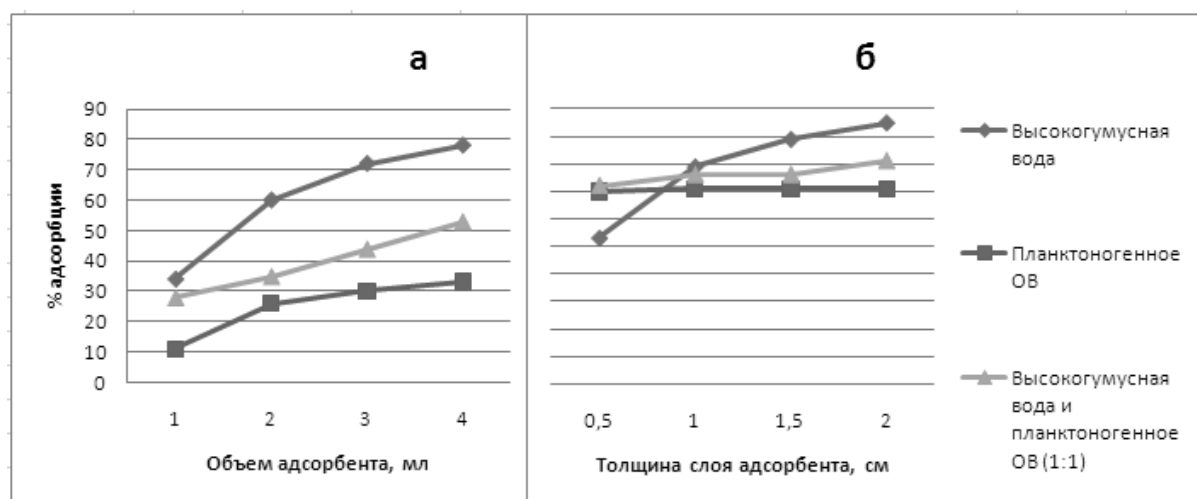


Рис. 1. Зависимость процента адсорбции от общего количества добавляемого адсорбента (а) и от толщины слоя адсорбента в колонке (б).

значение – это наличие взвешенных веществ. При их присутствии степень адсорбции растворенного планктоногенного ОВ уменьшается (табл. 1). Так, после добавления 2, 3 и 4 порций адсорбента ХПК воды после адсорбции близки к ХПК растворенного ОВ. Взвешенное планктоногенное ОВ блокирует часть

активных центров адсорбента, его эффективность уменьшается, что не позволяет в полной мере адсорбироваться растворенному автохтонному ОВ (см. рис. 1).

Последнее обстоятельство удалось установить при исследовании содержания автохтонного и аллохтонного ОВ на 9 разно-

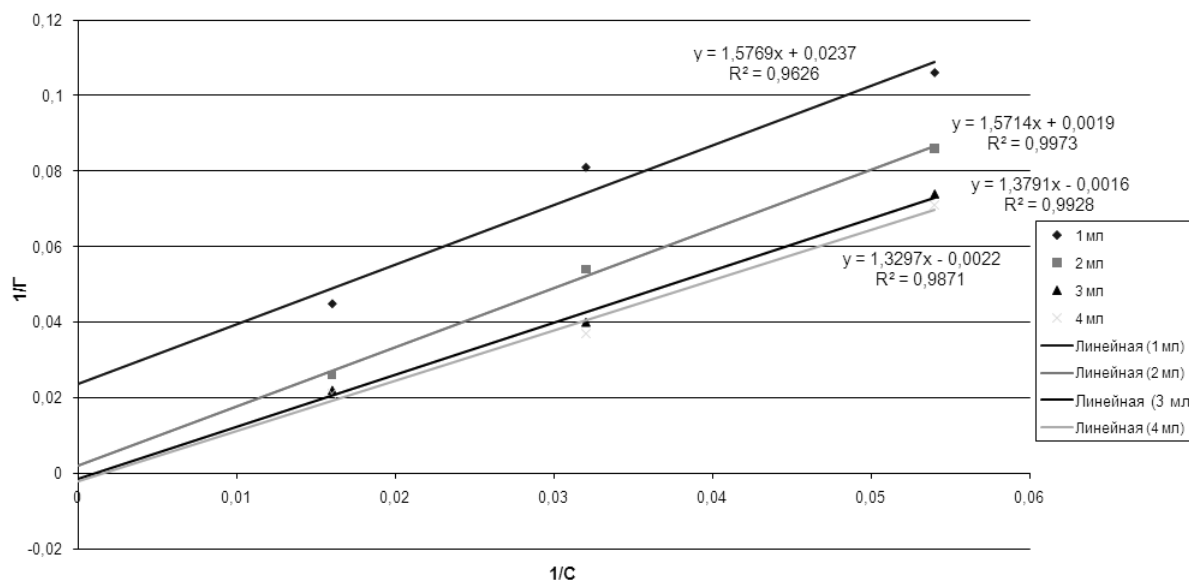


Рис. 2. Зависимость  $1/\Gamma$  от  $1/C$  для высокогумусного ОВ

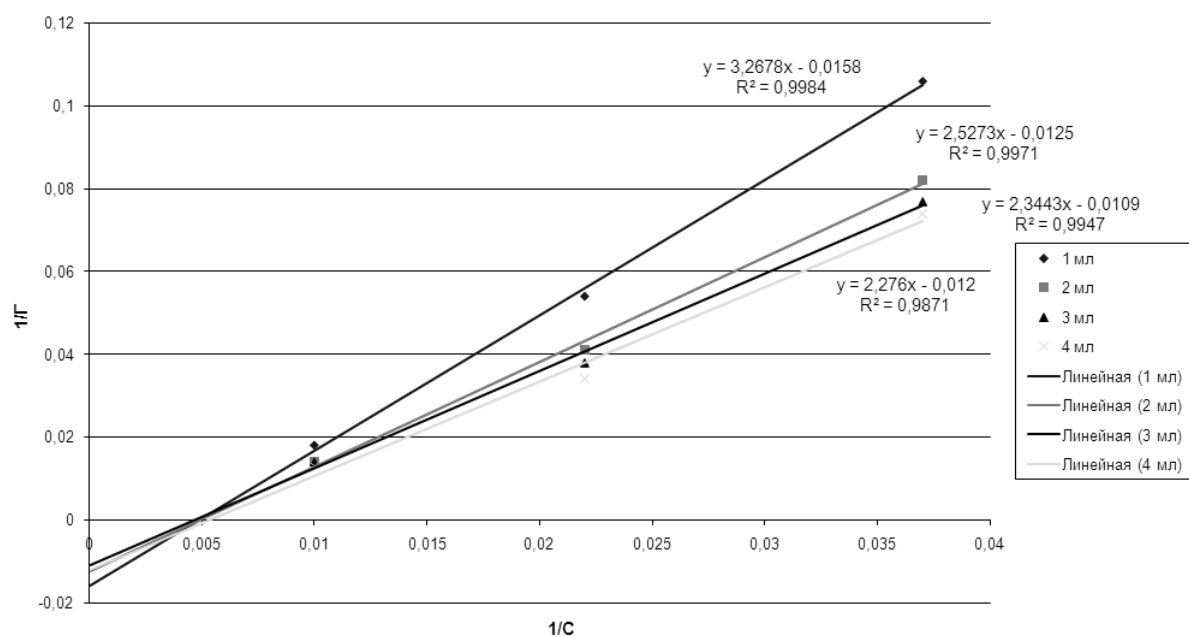


Рис. 3. Зависимость  $1/\Gamma$  от  $1/C$  для планктоногенного ОВ

Таблица 1

## Величины ХПК (мгО/л) воды с планктоногенным ОВ до и после адсорбции

Образец воды	Кол-во адсорбента, мл	Время от начала постановки опыта, сутки			
		6	12	24	30
Исходная (ХПК <sub>исх</sub> )	-	26,8	42,5	48,8	99,7
Центрифугированная (ХПК <sub>центр</sub> )	-	19,6	20,8	22,8	30,6
После адсорбции (ХПК <sub>после адс.</sub> )	1	17,4	22,6	30,8	44,6
	2	14,4	20,3	23,2	30,3
	3	13,8	16,8	18,0	27,8
	4	13,2	14,8	16,1	21,9

типных озерах Карелии в различные сезоны года. Для оценки содержания отдельных составляющих ОВ природных вод на основе адсорбции использовались 2 мл адсорбента (1+1 мл) для олиго- и мезогумусных вод, 3 мл (1 + 1 + 1 мл) – для мезополигумусных и 4 мл (1 + 1 + 1 + 1 мл) – для высокогумусных (табл. 2). В первом приближении будем считать, что доля адсорбции растворенного ОВ ( $(\rho_{\text{адс}})_{\text{раств}}$ ) равна доле содержания растворенного аллохтонного ОВ ( $(\rho_{\text{авт}})_{\text{раств}}$ ). Непосредственно расчет показателей содержания автохтонного и аллохтонного ОВ выполнялся по следующим формулам:

$$(\rho_{\text{адс}})_{\text{раств}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{центр}} - \text{ХПК}_{\text{после адс.}}}{\text{ХПК}_{\text{центр}}}; (\rho_{\text{адс}})_{\text{раств}} = (\rho_{\text{алл}})_{\text{раств}};$$

$$(\rho_{\text{авт}})_{\text{раств}} = 1 - (\rho_{\text{адс}})_{\text{раств}}; (\text{ХПК}_{\text{авт}})_{\text{раств}} = \text{ХПК}_{\text{центр}} \cdot (\rho_{\text{авт}})_{\text{раств}};$$

$$\text{ХПК}_{\text{авт}} = (\text{ХПК}_{\text{авт}})_{\text{раств}} + \text{ХПК}_{\text{взв}};$$

$$\rho_{\text{авт}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{авт}}}{\text{ХПК}_{\text{исх}}} \text{ (для периода открытой воды);}$$

$$\rho_{\text{авт}} = \frac{(\text{ХПК}_{\text{авт}})_{\text{раств}}}{\text{ХПК}_{\text{исх}}} \text{ (для зимнего периода),}$$

где: ХПК<sub>после адс</sub> – ХПК после адсорбции,  $(\rho_{\text{алл}})_{\text{раств}}$  – доля растворенного аллохтонного ОВ,  $(\text{ХПК}_{\text{авт}})_{\text{раств}}$  – ХПК растворенного автох-

тонного ОВ, ХПК<sub>авт</sub> – ХПК автохтонного ОВ, ХПК<sub>взв</sub> – ХПК взвеси.

Данные табл. 2 наглядно свидетельствуют, что доля растворенного аллохтонного ОВ, получаемая по адсорбции, близка к расчетной по эмпирической формуле  $\rho_{\text{авт}} = 0,62 \text{ХПК}_{\text{центр}} / \text{Hum} - 0,35$ , где Hum – гумусность воды ( $\sqrt{\text{ПО} \cdot \text{ЦВ}}$ ) [1]. Наибольшие отличия отмечены для высокогумусных (Вегарусъярви и Салонъярви) и низкогумусных озер (Урос и Урозеро), что, по-видимому, связано с неполным осаждением гумусовых веществ на ДЭ-АЭ-целлюлозе для первых двух озер и с погрешностью расчета  $\rho_{\text{авт}}$  для двух последних.

Анализ данных по отношению ПО/ХПК и С:N для образцов исходной воды и после адсорбции гумусовых веществ на ДЭАЭ-целлюлозе показал, что в результате адсорбции в воде уменьшается отношение ПО/ХПК и С:N. Так, средние значения ПО/ХПК в исследованных образцах воды составили 0,40, а С:N – 17, а после адсорбции они стали 0,27 и 7,0 соответственно, значения которых соответствуют этим показателям для автохтонного ОВ [4]. Полученные данные свидетельствуют, что, действительно, применяя адсорбцию ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе «по типу экстракции», можно в определенной степени разделить ОВ природных вод на две составляющие – автохтонную и аллохтонную.

Таблица 2

**Средние значения ХПК (мгО/л) в центрифугированной воде  
и после адсорбции ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе в различных озерах**

Озеро	ХПК <sub>исх</sub>	ХПК <sub>центр</sub>	ХПК <sub>после</sub> адс.	( $\rho_{\text{адс}}$ ) раств	$\rho_{\text{алл}}$ *	$\rho_{\text{авт}}$ **	(ХПК <sub>авт</sub> ) раств
Урос	11,5	10,6	4,6	0,57	0,32	0,56	5,9
Вендюрское	18,5	16,0	5,7	0,64	0,61	0,37	5,9
Вегарус	39,6	37,0	10,0	0,73	0,84	0,22	8,1
Салонъярви	48,2	46,3	11,9	0,74	0,89	0,19	8,8
Крошозеро	33,5	30,2	11,2	0,63	0,69	0,34	10,3
Святозеро	23,1	16,1	8,0	0,50	0,50	0,50	8,1
Валгомозеро	20,4	18,0	9,8	0,46	0,39	0,58	10,2
Яндомозеро	26,7	21,5	11,2	0,48	0,52	0,50	10,8
Урозеро	8,7	6,8	4,8	0,29	0,37	0,67	4,6

Примечание. \* – расчетное значение по ХПК и гумусности воды, \*\* – среднее значение по адсорбции и гумусности.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод // Гидрохим. материалы. – 1973. – Т. 59. – С. 143–151.
2. Лозовик П.А. Alloхтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии / П.А. Лозовик, А.К. Морозов, М.Б. Зобков и др. // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34 (№ 2). – С. 225–237.
3. РД 52.24.40–87. Методические указания. Определение гумусовых веществ в природных водах. – Ростов н/Д.: ГХИ, 1987. – 12 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / под ред. Л. В. Боевой. – Ростов-на-Дону: НОК, 2009. – 1044 с.
5. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л.: Гидрометеоздат, 1987. – С. 95–117.