

УДК 547.992.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ: ВЛИЯНИЕ pH И ИОННОЙ СИЛЫ СРЕДЫ

Н. Ю. Яценко, И. В. Перминова, В. С. Петросян, Е. М. Филиппова, В. В. Фадеев

(кафедра органической химии)

Определены константы ассоциации гумусовых кислот различного происхождения с полиароматическими углеводородами и изучено их связывание в зависимости от pH и ионной силы среды. В работе использовали 27 препаратов гумусовых кислот, выделенных из различных почв, торфов и природных вод. В качестве модельных ПАУ были выбраны пирен, флуорантен и антрацен. Константы ассоциации определяли методом тушения флуоресценции. Увеличение ионной силы растворов, так же как и возрастание pH, способствовало уменьшению степени связывания всех исследованных гумусовых кислот с модельными ПАУ. На основании полученных результатов высказано предположение о механизме взаимодействия гумусовых кислот с ПАУ.

Гумусовые кислоты (включающие в себя гуминовые и фульвокислоты (ГФК)) представляют собой нерегулярные полимеры природного происхождения. Для их химического строения характерно наличие ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными группами, а также полисахаридно-полипептидной периферии [1]. Присутствие карбоксильных и гидроксильных групп в качестве преобладающих заместителей ароматических колец в структуре ГФК обеспечивает их способность вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия. Кроме того, наличие гидрофобных участков в макромолекулах ГФК создает предпосылки для осуществления гидрофобного связывания с неполярными органическими соединениями. Согласно исследованиям [2–4], именно упомянутые виды взаимодействия (донорно-акцепторное и гидрофобное) обеспечивают высокое сродство ГФК к полиароматическим углеводородам (ПАУ), которые представляют собой один из наиболее опасных классов загрязняющих веществ.

В силу указанного выше обстоятельства взаимодействии с ГФК является важнейшим фактором, определяющим формы существования ПАУ в водных экосистемах. Следовательно, для создания моделей биогеохимических циклов данных экотоксикантов необходимы количественные характеристики их взаимодействия с ГФК. При этом, согласно литературным данным [2, 6–8], сродство ГФК к ПАУ зависит как от источника их происхождения, так и от параметров водной среды, в первую очередь, pH и ионной силы. К сожалению, имеющиеся сведения на этот счет весьма противоречивы.

Так, авторы работ [5, 7, 8] наблюдали уменьшение связывания ГФК с некоторыми ПАУ при увеличении pH и усиление взаимодействия при возрастании ионной силы. В работах [3, 9], напротив, отмечалось ослабление связывания ПАУ с ГФК при увеличении ионной силы, за исключением антрацена, для которого наблюдался обратный эффект. В [10] сообщалось о независимости взаимодействия ГФК с нафталином от pH и ионной силы.

В связи с вышеизложенным целью представленной работы было изучение влияния источника происхождения ГФК, pH и ионной силы на константы ассоциации ГФК различного происхождения с ПАУ.

Экспериментальная часть

Выделение препаратов гумусовых кислот. В работе было использовано 27 препаратов гумусовых кислот, выделенных из природных вод, почв, торфов (табл. 1) по нижеперечисленным методикам.

Все препараты ГФК природных вод (за исключением ФМС) были выделены сорбцией на смоле Амберлит XAD-2 с последующим элюированием 0.1 М NaOH по методике [11]. Препарат ФМС был выделен сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе с последующим элюированием 0.1М NaOH по методике [12].

Препараты ГК и ФК почв извлекали из дерново-подзолистых (П^д), серых лесных (Л) и черноземных (Ч) почв экстракцией 0.1 М NaOH. Подкислением щелочного экстракта до pH 2 были выделены препараты ГК [13]. ФК выделяли из супернатанта сорбцией на XAD-8 с последующим элюированием 0.1 М NaOH [11]. Препарат HBWNd,

*Физический факультет МГУ.

выделенный по описанной выше методике из P^a в районе г. Новгорода, был любезно предоставлен доц. М. И. Макаровым (факультет Почвоведения МГУ). Препарат SEL представлял собой нефракционированную сумму ГК и ФК, извлеченных щелочной экстракцией из черноземной почвы.

Препараты ГФК торфа были выделены экстракцией 0.1 М NaOH из торфов, предварительно проэкстрагированных смесью этанол–бензол (1:1) [14]. Используемые для выделения образцы торфов были предоставлены Тверским политехническим институтом.

Препарат НТW был выделен из верхового торфа водной экстракцией.

Все препараты были обессолены пропусканием через катионообменные смолы КУ-2-8 в H^+ -форме и выделены в твердом виде упариванием.

Т а б л и ц а 1

Препараты ГФК и источники их происхождения

Гуминовые кислоты (ГК) почв	
Дерново-подзолистые (лес)–Москва	HBW
Дерново-подзолистые (лес)–Новгород	HBWNd
Дерново-подзолистые (пашня)	HBP
Дерново-подзолистые (огород)	HBG
Серые лесные (лес)	HGW
Серые лесные (пашня)	HGP
Чернозем (луговой)	HS
Чернозем (типичный)	HST
Сумма гуминовых и фульвокислот (ГФК) почв	
Чернозем (типичный)	SEL
Фульвокислоты (ФК) почв	
Дерново-подзолистые (лес)	FBW
Дерново-подзолистые (пашня)	FBP
Дерново-подзолистые (огород)	FBG
Серые лесные (лес)	FGW
Чернозем (типичный)	FST
Сумма ГК и ФК торфов (ГФК)	
Верховой фускум-торф	T1
Верховой сфагнум-торф	T4
Верховой торф	T5
Верховой пушицевый торф	T6
Верховой фрезерный торф	T7
Верховой сосново-пушицевый торф	HTL
Низинный древесный торф	TTL
Водный экстракт верхового торфа	HTW
ГФК природных вод	
Река Москва	FMX
Река Москва	FMC
Эстуарные воды (р. Сев. Двина)	WM3X
Болотные воды	SWA
Коммерческие ГК Aldrich	Aldrich

Рабочие растворы ГФК готовили разбавлением исходных растворов, полученных по приведенным выше методикам. Растворы ГК почв готовили растворением точных навесок препаратов в 0.1 М NaOH с последующим разбавлением бидистиллированной водой до точного объема. Полученные растворы имели рН около 6. Содержание органического углерода в препаратах ГФК было рассчитано с использованием данных элементного анализа.

Приготовление растворов ПАУ. В качестве модельных ПАУ были выбраны антрацен (An), флуорантен (Flt) и пирен (Py). Содержание основного вещества в используемых An, Flt и Py составляло 99.9, 97 и 97% соответственно. Для приготовления всех растворов ПАУ использовали бидистиллированную воду.

Водные растворы ПАУ готовили методом солиubilизации. Для этой цели готовили растворы ПАУ в ацетонитриле и отбирали соответствующие аликвотные части таким образом, чтобы концентрация полученных водных растворов не превышала уровня водной растворимости ПАУ. Полученные растворы ПАУ встряхивали не менее часа и хранили в темных, плотно закрытых сосудах. Концентрация приготовленных растворов ПАУ (рассчитанная по содержанию ПАУ во внесенном ацетонитрильном растворе) составляла $1.7 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$ и $6.4 \cdot 10^{-7}$ М для антрацена, пирена и флуорантена соответственно.

Устойчивость водных растворов ПАУ контролировали измерением интенсивности флуоресценции. В случае An было отмечено увеличение интенсивности флуоресценции раствора на 15% через сутки после приготовления раствора. Для Py и Flt такого явления отмечено не было. Дальнейшая регистрация интенсивности флуоресценции раствора An не показала каких-либо изменений по крайней мере в течение 4 сут. Исходя из вышесказанного, эксперименты по определению констант ассоциации ПАУ с ГФК проводили через сутки после приготовления водных растворов модельных ПАУ.

Приготовление растворов ПАУ–ГФК. Растворы для определения констант ассоциации ПАУ с ГФК готовили добавлением аликвотных частей ГФК в водные растворы с постоянной концентрацией ПАУ с таким расчетом, чтобы диапазон концентраций ГФК составлял в среднем $0-6 \cdot 10^{-6}$ кгС/л. Количество добавленного раствора ГФК не превышало 0.4 мл на 25 мл раствора ПАУ. Так как известно, что равновесие между ПАУ и ГФК устанавливается за 1–5 мин [2, 15], первое измерение проводили в среднем через 5 мин после добавления ГФК.

Нами было показано, что интенсивность флуоресценции растворов ПАУ в присутствии различных концентраций ГФК не изменялась при стоянии растворов по крайней мере в течение суток (табл. 2).

Приготовление растворов ПАУ и ГФК с различной ионной силой и рН. Растворы ПАУ и ГФК готовили по описанным выше методикам. Ионную силу (*I*) создавали добавлением 1 М раствора NaCl в соответствующие вод-

Т а б л и ц а 2

Интенсивность флуоресценции ПАУ (отн. ед.) в присутствии $3 \cdot 10^{-6}$ кгС/л в зависимости от времени экспозиции

Препарат ГФК	Время экспозиции			
	5 мин	6 ч	10 ч	24 ч
Антрацен				
T4	43700	45100	43296	43818
HBP	43390	44568	44519	43208
HTW	56028	57685	56088	55578
T6	45519	46788	45787	46210
Пирен				
T4	9500	–	9684	9120
HBP	9479	–	10000	9890
HTW	9300	–	9650	9420

ные растворы ПАУ и ГФК. Диапазон изменений I составил $1 \cdot 10^{-4}$ – $2.5 \cdot 10^{-1}$ М (I – концентрация низкомолекулярного электролита NaCl). pH устанавливали с помощью конц. HCl и 0.1 М NaOH. Диапазон изменений pH составил 2.1–8.4.

Методика определения констант ассоциации ГФК с ПАУ. Константы ассоциации (K_{acc}) ГФК с ПАУ определяли с помощью метода тушения флуоресценции [3]. Для этой цели измеряли интенсивность флуоресценции (F) соответствующих растворов ПАУ в отсутствие (F_0) и в присутствии (F) различных концентраций ГФК, которые выступали тушителями по отношению к ПАУ.

Полученные данные представляли в виде зависимости F_0/F от концентрации ГФК, как показано на рис. 1. По тангенсу угла наклона графика определяли K_{acc} .

Регистрация спектров флуоресценции. Спектры флуоресценции водных растворов ПАУ и ГФК регистрировали на лазерном спектрометре, собранном на основе азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны возбуждения 337 нм, и оптического многоканального анализатора ОМА-1 (PARC, USA). Лазер обеспечивал мощность в импульсе 3 кВт при длительности лазерного импульса 8 нс и частоте повторения 100 Гц. Спектральный диапазон детектора ОМА составляет 365...800 нм. При измерении флуоресценции пирена, флуорантена и антрацена устанавливали ширину щелей 25, 25 и 100 мкм соответственно. Интенсивность флуоресценции Py, Flt и An измеряли при длине волны испускания 393, 476 и 400 нм соответственно.

Регистрация оптической плотности. Для введения коррекции на «эффект внутреннего фильтра» измеряли оптическую плотность соответствующих растворов ГФК. Измерения проводили с помощью спектрофотометра

«Varian-DMS-100S» (США) при длине волны возбуждения 337 нм и длине волны испускания 393, 476 и 400 нм для Py, Flt и An соответственно.

Результаты и их обсуждение

Константы ассоциации ГФК различного происхождения с ПАУ. Константы ассоциации, количественно характеризующие химическое взаимодействие ГФК и ПАУ, определяли с помощью метода тушения флуоресценции. Данный метод широко применяется для исследования взаимодействия ГФК с различными ПАУ [2–3, 8, 15, 16], хотя природа и механизмы тушения флуоресценции до сих пор не установлены. Наиболее распространена в научной литературе гипотеза о статическом механизме тушения флуоресценции ПАУ в его классическом определении [17], которая предполагает образование устойчивых нефлуоресцирующих комплексов между молекулами донора и акцептора в основном состоянии. Немногочисленные попытки проверки этой гипотезы [2, 18] показали, что вклад динамического тушения в общее падение интенсивности флуоресценции ПАУ при добавлении ГФК очень незначителен. В связи с этим основной формулой для расчета значений равновесной константы ассоциации является уравнение Штерна–Фольмера [17]:

$$F_0/F = 1 + K_{acc} [\text{ГФК}], \quad (1)$$

где F_0 и F – интенсивность флуоресценции ПАУ в отсутствие и в присутствии различных концентраций ГФК соответственно, $[\text{ГФК}]$ – концентрация ГФК.

Вопрос о величине квантового выхода флуоресценции образующихся комплексов в процессе взаимодействия ПАУ и ГФК до сих пор остается открытым. Это связано с тем, что молекулы ГФК, так же как и ПАУ, обладают способностью поглощать УФ-свет и флуоресцировать (а значит, возможны различные процессы переноса энергии возбуждения между молекулами флуорофора и тушителя), и как следствие механизм взаимодействия ПАУ с ГФК может несколько отличаться от классического статического тушения.

Нами были сделаны первые шаги в изучении этой проблемы, однако их обсуждение выходит за рамки по-

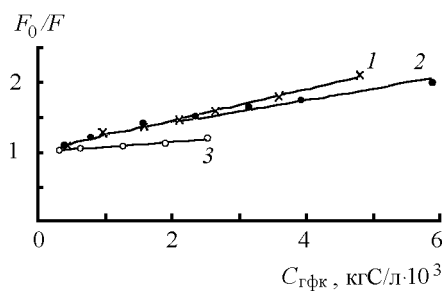


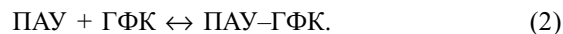
Рис. 1. Зависимости в координатах Штерна–Фольмера для ГК почв (HBP) (2); препарата Aldrich (1) и ГФК природных вод (FMX) (3)

ставленной в данной работе задачи. Более подробному изучению спектрально-флуоресцирующих характеристик растворов ПАУ и ГФК будет посвящена в дальнейшем отдельная работа.

Несмотря на вышесказанное, к неоспоримым достоинствам данного метода относится возможность определения концентрации свободного и связанного с ГФК ПАУ без предварительного разделения. В данном случае исключаются артефакты, вызываемые смещением равновесия в системе ПАУ–ГФК, характерные для таких методов определения, как жидкостная экстракция, обращенно-фазовая жидкостная хроматография, диализ и др. [6, 9]. Однако, как видно из представленных экспериментальных зависимостей (рис. 1), определяемые с помощью данного метода константы ассоциации имеют размерность л/кгС, что типично для констант распределения. Данный факт ограничивает возможность расчета термодинамических величин, таких, как ΔG и ΔS , характеризующих протекание данных реакций. Это связано с невозможностью использования молярных концентраций ГФК для расчета ис-

тинных K_{acc} ГФК–ПАУ в силу того, что макромолекулы ГФК могут содержать не один, а несколько реакционных центров, способных связывать молекулы ПАУ.

Определяемые с помощью метода тушения флуоресценции K_{acc} предполагают, вероятнее всего, взаимодействие одной молекулы ПАУ с одним реакционным центром ГФК по реакции

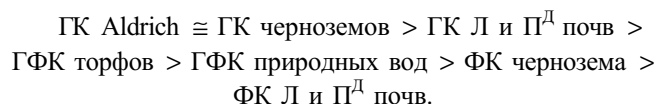


Получение дополнительной информации о количестве реакционных центров в молекулах ГФК позволило бы перейти к рассмотрению протекания вышеописанных процессов на молекулярном уровне.

Тем не менее полученные значения констант ассоциации удобны для оценки степени взаимодействия ГФК с ПАУ в зависимости от источника происхождения ГФК и параметров водной среды.

Полученные значения констант ассоциации ГФК различного происхождения с Pu , Flt и An приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, высокие значения K_{acc} наблюдаются для наиболее гидрофобных углеводов ($\log K_{ow} \sim 5$) – Pu и Flt . Существенно ниже K_{acc} в случае взаимодействия менее гидрофобного ($\log K_{ow} \sim 4.4$) An с ГФК.

Закономерное изменение значений K_{acc} ГФК–ПАУ в зависимости от происхождения ГФК, характерное для всех используемых ПАУ, позволяет расположить препараты гумусовых кислот по силе их ассоциации с ПАУ в следующем порядке:



При этом наибольшее связывание ПАУ было зафиксировано для ГК, выделенных из черноземов. ГК дерново-подзолистых и серых лесных почв также характеризовались достаточно высокими значениями K_{acc} , но в среднем они были на 20% ниже по сравнению с ГК черноземов. Для торфяных ГФК значения K_{acc} были ниже в среднем на 30–40% по сравнению с ГК почв. Относительно низкими константами ассоциации характеризовалось взаимодействие водных ГФК с модельными ПАУ. Так, в случае An не было зафиксировано какого-либо связывания ни с одним из водных препаратов, в то время как для Pu и Flt связывание наблюдалось только для препаратов WM3X, FMX и SWA. ФК почв практически не проявляли способности взаимодействовать с ПАУ. Исключение составили ФК, выделенные из чернозема типичного.

По-видимому, характер взаимодействия ГФК с ПАУ во многом определяется соотношением $C_{ГК}/C_{ФК}$. Так, ФК вносят основной вклад в ГФК природных вод, и в этом случае степень связывания с пиреном и флуорантеном наименьшая. Более низкие значения K_{acc} для торфяных ГФК по сравнению с ГК, выделенными из почв, также,

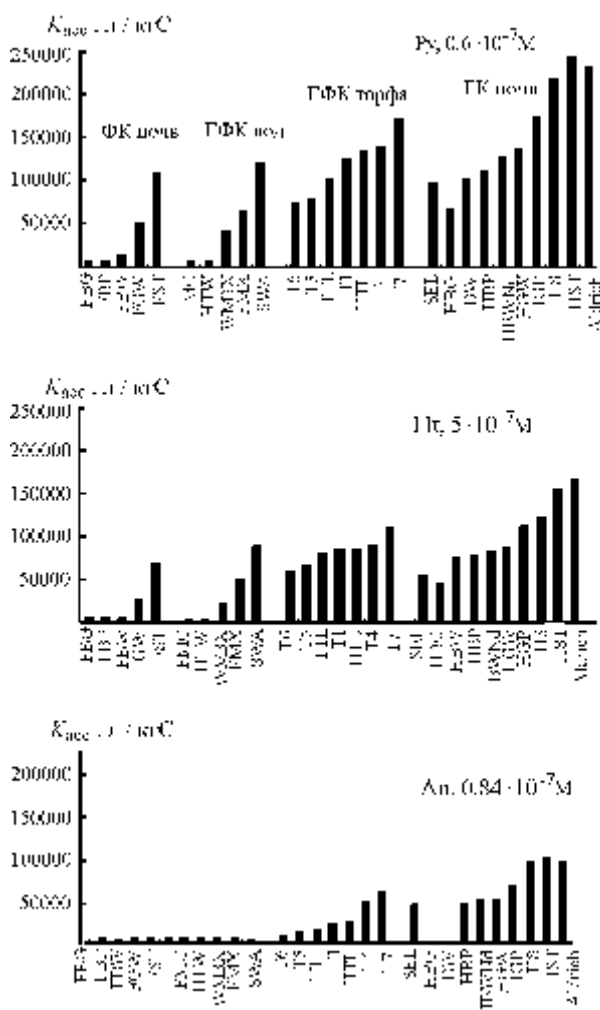


Рис. 2. Константы ассоциации ГФК различного происхождения с ПАУ

по-видимому, связаны с присутствием ФК в торфяных препаратах. Можно предположить, что наблюдаемые уменьшения K_{acc} ГФК с ПАУ обусловлены наличием ФК, которые характеризуются более высокой плотностью заряда в силу их обогащенности ионогенными функциональными группами.

Таким образом, как видно из представленных данных, сродство ГФК к ПАУ во многом определяется как источником происхождения, так и соотношением $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$.

Влияние pH и ионной силы водной среды на константы ассоциации ГФК–ПАУ. Влияние ионной силы и pH растворов на взаимодействие ГФК с модельными ПАУ исследовали для восьми препаратов ГФК различного происхождения. Зависимости K_{acc} ГФК различного происхождения с ПАУ от логарифма ионной силы среды приведены на рис. 3. Результаты представлены в координатах зависимости K_{acc} от отрицательного значения pI .

Как видно из представленных зависимостей, для всех исследованных препаратов ГФК наблюдается уменьшение константы ассоциации по мере возрастания ионной силы. При этом наиболее значимое различие было характерно для препаратов с высоким сродством к ПАУ–ГК Aldrich и ГК чернозема. Следует отметить, что наиболее значи-

тельное уменьшение K_{acc} происходило в интервале концентраций электролита $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl до 0.25 М практически не влияло на степень связывания ГФК с Ру и Flt. В то же время для антрацена наблюдалось снижение K_{acc} вплоть до 0.25 М.

Математическое моделирование полученных значений K_{acc} Ру, Flt и An с ГФК в зависимости от ионной силы раствора позволило получить следующее аналитическое выражение:

$$K_{\text{acc}}^{\text{I}} = (1 - b)K_{\text{acc}}^{\text{I}=0} \cdot \exp(-c \cdot \text{I} + b),$$

где b , c – рассчитанные эмпирические коэффициенты,

для Ру: $b = 0.75$; $c = 184$; $R^2 = 0.83$,

для Flt: $b = 0.70$; $c = 102$; $R^2 = 0.88$,

для An: $b = 0.32$; $c = 38$; $R^2 = 0.92$.

В связи с тем что в литературе имеются данные о возможности тушения ПАУ галогенид-ионами, нами была исследована зависимость интенсивности флуоресценции ПАУ при постоянстве их концентрации в растворе от концентрации фонового электролита (NaCl). Результаты измерений показали, что интенсивность флуоресценции не изменялась во всем диапазоне изменения ионной силы от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2.5 \cdot 10^{-1}$ М. Данный факт может свидетельствовать об отсутствии эффекта тушения флуоресценции хлорид-ионами в выбранных условиях эксперимента.

Зависимость K_{acc} ГФК–ПАУ от pH среды приведены на рис. 4. Как видно из представленных данных, K_{acc} ГФК с ПАУ уменьшались с увеличением pH среды. В наибольшей степени данный эффект был выражен для Ру и Flt, в меньшей – для An. Максимальное изменение K_{acc} наблюдалось для препаратов ГК Aldrich и чернозема: для Ру и Flt значения соответствующих констант связывания уменьшались более чем в два раза при увеличении pH от 2.1 до 8.4. В меньшей степени эффект был выражен для ГК дерново-подзолистых и серых лесных почв. K_{acc} ГФК природных вод с ПАУ, характеризующиеся минимальными величинами, практически не зависели от pH среды. В случае антрацена наиболее существенное уменьшение K_{acc} наблюдалось при изменении pH от 6.4 до 8.0. Исключение составили ГК Aldrich, для которых K_{acc} уменьшались при увеличении pH от 2.1 до 8.4.

Математическое моделирование полученных pH-зависимостей K_{acc} ГФК–ПАУ позволило получить следующее аналитическое выражение:

$$K_{\text{acc}}^{\text{pH}} = K_{\text{acc}}^0 \cdot ((1 - b) \cdot (\text{pH}^0/\text{pH})^c + b),$$

где b , c – рассчитанные эмпирические коэффициенты,

для Ру: $b = -0.30$; $c = 0.47$; $R^2 = 0.92$,

для Flt: $b = 0.20$; $c = 1.24$; $R^2 = 0.95$,

для An: $b = -453$; $c = 0.0009$; $R^2 = 0.76$.

Ход полученных зависимостей изменения K_{acc} от pH и ионной силы среды позволяет сделать некоторые предположения о возможном механизме взаимодействия ГФК–ПАУ. Как уже упоминалось ранее, связывание ГФК с

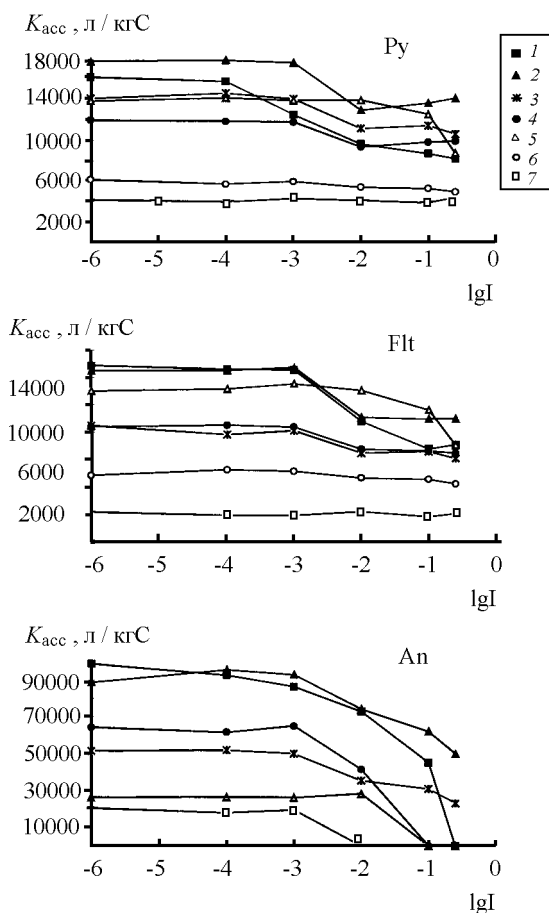


Рис. 3. Зависимость констант ассоциации ГФК–ПАУ от ионной силы растворов

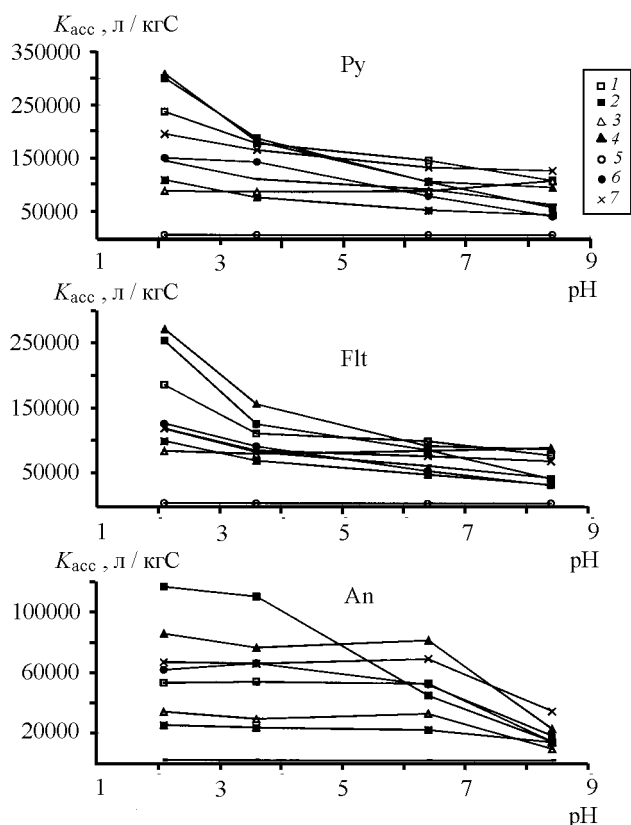


Рис. 4. Зависимость констант ассоциации ГФК–ПАУ от рН

ПАУ может быть следствием гидрофобного взаимодействия реагентов или образования комплексов с переносом заряда. При этом в настоящее время подавляющее большинство исследователей [2, 8, 18] придерживаются концепции гидрофобного связывания как единственной движущей силы взаимодействия ГФК–ПАУ. Основанием для такой интерпретации, как правило, служит наличие положительной корреляции между K_{acc} ГФК–ПАУ с величиной $\log K_{ow}$ соответствующего ПАУ [6] и характеристиками гидрофобности ГФК, к которым относят молекулярную массу, отношение Н/С и др. [7, 19–21].

Полученные нами результаты свидетельствуют о существенно более сложном характере взаимодействий ГФК–ПАУ в водной среде.

Так, в силу полиэлектролитного характера ГФК рН и ионная сила являются основными факторами, влияющими на гидрофобность их макромолекул. При этом увеличению гидрофобности ГФК будет способствовать снижение рН в результате протонирования карбоксильных групп ГФК и увеличение ионной силы за счет компенсации заряда полианиона. В силу изложенных причин при осуществлении гидрофобного связывания следовало бы ожидать возрастания сродства ГФК к ПАУ (увеличение K_{acc}) по мере снижения рН и возрастания ионной силы. В то же время полученные экспериментальные зависимо-

сти показывают справедливость первой тенденции (рис. 4) и несоблюдение второй (рис. 3).

Данное противоречие, по-видимому, связано с недоучетом вклада донорно-акцепторного взаимодействия в связывание ГФК с ПАУ, осуществляемого посредством образования комплексов с переносом заряда. В таких комплексах в качестве доноров выступают электронообогатенные π -системы ПАУ, а в качестве акцепторных центров — карбоксилзамещенные ароматические кольца ГФК. Акцепторные свойства последних будут усиливаться по мере уменьшения рН. При этом увеличение ионной силы, способствующее сворачиванию макромолекул, что приводит к уменьшению доступности акцепторных центров ГФК, будет сопровождаться снижением их сродства к связыванию с ПАУ.

Таким образом, на основании полученных результатов можно высказать предположение о комплексном характере взаимодействия ГФК–ПАУ, включающем в себя как гидрофобное связывание, так и образование комплексов с переносом заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992. С. 259.
2. Schlautman M.A., Morgan J.J. // Environ. Sci. Technol. 1993. **27**. P. 961.
3. Gauthier T.D., Shane E.C. // Environ. Sci. Technol. 1986. **20**. P. 1162.
4. Choudhry G.G. // Toxicol. Environ. Chem. 1983. **6**. P. 127.
5. Whitehouse B. // Estuar. Coast. Shelf Sci. 1985. **20**. P. 393.
6. Landrum P.F. // Environ. Sci. Technol. 1984. **18**. P. 87.
7. Paolis F.D., Kukkonen J. // Chemosphere. 1997. **34**. P. 1693.
8. Schlautman M.A., Morgan J.J. // Environ. Sci. Technol. 1993. **27**. P. 2523.
9. Engebretson R.R., Wandruszka R.V. // Environ. Sci. Technol. 1994. **28**. P. 1934.
10. Traina S.J., Spontak D.A., Logan T.J. // J. Environ. Qual. 1989. **18**. P. 221.
11. Aiken G.R., Thurman E.M. // Analyt. Chem. 1979. **51**. P. 1799.
12. Першина И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. С. 143.
13. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. С. 325.
14. Данченко Н.Н. Дис.... канд. хим. наук. М., 1997. С. 103.
15. Chen S., Inskeep W.P., Williams S.A. // Environ. Sci. Technol. 1994. **28**. P. 1582.
16. Danielsen K.M., Chin Y.P. // Environ. Sci. Technol. 1995. **29**. P. 2162.
17. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. С. 461.
18. Morra M.J., Corapcioglu M.O. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1990. **54**. P. 1283.
19. Carter C.W., Suffet I.H. // Environ. Sci. Technol. 1984. **18**. P. 192.
20. Gauthier T.D., Seitz W.R., Grant C.L. // Environ. Sci. Technol. 1987. **21**. P. 243.
21. McCarthy J.F., Roberson L.E. // Chemosphere. 1989. **19**. P. 1911.