

УДК 543.635.9:(556.114.7:547.992)(28)

*П. Н. Линник¹, Я. С. Иванечко¹, Р. П. Линник²,
В. А. Жежеря¹*

ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ОСОБЕННОСТИ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДИ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ

Рассмотрены результаты исследований гумусовых веществ в разнотипных водных объектах — реках, озерах и водохранилищах. Показано, что наибольшая их концентрация характерна для рек бассейна Припяти. Относительное содержание гумусовых кислот в общей сумме растворенных органических веществ (% $C_{орг}$) исследованных водных объектов составляет в среднем 56,0—82,4%. В составе гумусовых веществ преобладает фракция фульвокислот (81—95%). Приведены данные о молекулярно-массовом распределении и соотношении различных по молекулярной массе фракций гумусовых веществ в зависимости от метода их детектирования. Рассчитаны величины среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы гумусовых веществ и входящих в их состав фракций гуминовых и фульвокислот. Показано, что их среднемассовая молекулярная масса находится в пределах соответственно 2,3—12,2, 6,9—12,2 и 1,8—9,0 кДа.

Ключевые слова: гумусовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, реки, водохранилища, озера, молекулярно-массовое распределение, средняя молекулярная масса.

Растворенные органические вещества (РОВ) поверхностных водных объектов играют чрезвычайно важную роль в формировании качества водной среды, так как участвуют в разнообразных физико-химических и биохимических процессах, направленность и интенсивность которых в значительной степени определяется их составом и содержанием. Они являются источником многих питательных веществ, а также оказывают существенное влияние на биодоступность металлов и биогенных элементов в водных экосистемах.

РОВ природных поверхностных вод — сложная смесь разнообразных органических соединений, относящихся к различным классам и группам, которые характеризуются достаточно широким диапазоном концентрации — от пико- до миллиграммовых в 1 дм³ [9, 14, 19, 24, 28]. Сложность состава РОВ, а также выделения из воды отдельных классов или индивидуальных органических соединений являются одной из причин недостаточной их изученности, а соответственно, и идентификации. В одной из работ [36] приведены данные о компонентном составе РОВ типичной речной воды, в котором около 50% составляют гумусовые вещества (ГВ), из них 40% — фульвокислоты (ФК) и 10% — гуминовые кислоты (ГК), а остальная часть приходится на макромолекулярные гидрофильные кислоты (30%) и низкомолекуляр-

© П. Н. Линник, Я. С. Иванечко, Р. П. Линник, В. А. Жежеря, 2013

ные органические вещества (почти 20%), поддающиеся идентификации. Прежде всего, это простые углеводы (глюкоза, фруктоза и др.), карбоновые и аминокислоты.

Таким образом, ГВ — наиболее распространенная группа РОВ природных поверхностных вод. По оценкам других авторов [28, 29, 37], содержание веществ этой группы достигает 50—75% общего растворенного органического углерода. Последнее не противоречит отмеченному выше, так как в водных объектах с болотным питанием ГВ становятся преобладающей группой в составе РОВ. В этой связи имеются интересные сведения об относительном содержании ФК в водных объектах с различными источниками формирования РОВ [24, 36]. Так, в поверхностных водах, где формирование органических соединений происходит за счет их выщелачивания из почв, а также вегетации растительности на водосборных бассейнах и последующей ее деструкции, содержание ФК составляет 45—65% РОВ, в водах увлажненных территорий их доля увеличивается до 80—90% РОВ. В грунтовых и поверхностных водах с доминированием автохтонных микробиологических источников РОВ относительное содержание ФК значительно ниже и не превышает 10—30% [24]. Не меньший интерес представляют также данные о соотношении ФК и ГК в водных объектах, различающихся цветностью воды. В поверхностных водах с низкой цветностью соотношение ФК и ГК составляет обычно 10 : 1, тогда как в высокоцветных — 5 : 1, а в поровых почвенных растворах — лишь 1 : 3 [24]. ФК — это преимущественно алифатические соединения с повышенным содержанием карбоксильных групп, а ГК, в отличие от них, содержат больше ароматических групп, таких как метоксильные и фенольные [24, 31]. ГВ определяют пути миграции металлов и органических ксенобиотиков и оказывают существенное влияние на их распределение между абиотическими компонентами водных экосистем [6, 8, 10, 11, 17, 30, 33, 37]. Важная функция этих природных органических кислот заключается также в снижении токсичности как неорганических, так и органических экотоксикантов вследствие образования комплексных соединений или аддуктов [6, 17, 24, 27, 37].

ГВ — важный источник органического вещества для водных растений, микроорганизмов и бентосных организмов. Они играют значительную роль в циклах многих биоэлементов, включая азот и фосфор. В то же время, повышенное содержание ГВ в воде может иметь отрицательные последствия. В водоемах с высокими концентрациями ГВ замедляется процесс фотосинтеза из-за повышения цветности воды и уменьшения ее прозрачности. Многие микроэлементы в таких условиях могут быть недоступными для организмов вследствие их связывания ГВ, особенно высокомолекулярными фракциями [28]. Для здоровья человека особую опасность представляют продукты деградации ГВ, в частности их хлорпроизводные, обладающие канцерогенными свойствами. Они образуются на стадии хлорирования природной воды в процессе ее подготовки для питьевых целей [9, 22]. Негативные явления, связанные с высоким содержанием ГВ, могут возникать в водоемах и водотоках вследствие дополнительных расходов растворенного кислорода на их окисление. А это неминуемо ведет к усугублению дефицита O_2 , формированию анаэробных условий, снижению рН и окислительно-восстановительного потенциала и созданию, в конечном итоге, предпосылок для вторичного загрязнения водной среды за счет миграции веществ из донных отложений.

В процессе фракционирования РОВ природных поверхностных вод используются такие важные их характеристики, как растворимость, химическая природа и молекулярная масса. Соответственно, методы фракционирования включают щелочную и кислотную экстракцию, адсорбцию на ионообменнике XAD-8 при pH 2, гель-проникающую хроматографию, ультрафильтрацию и центрифугирование [19, 21, 24]. Разделение ГВ также базируется на различиях в их растворимости. По этому показателю в их составе выделяют три группы: гумины, нерастворимые в воде при любых величинах pH, ГК, нерастворимые в кислой среде (pH < 2,0), но растворимые при больших значениях pH, и ФК, растворимые в воде как в кислой, так и в щелочной среде [7, 14, 17, 24, 28].

Интерес к исследованию ГВ постоянно повышается, что обусловлено, прежде всего, их важной экологической ролью. В этом убеждает возросшее количество публикаций, в том числе монографических и диссертационных работ, посвященных этой проблеме [6, 14, 17, 24, 27, 28, 30—33, 36, 37].

В настоящей работе обобщены результаты исследований ГВ в разнотипных водных объектах Украины, полученные авторами в последние годы.

Материал и методика исследований. Исследованиями ГВ были охвачены разнотипные водные объекты, в частности озера Шацкой группы, реки бассейна Припяти, Каневское водохранилище (верхний участок), реки Десна (устье), Рось (вблизи г. Белая Церковь), Южный Буг (вблизи г. Хмельницкого), Серет (выше и ниже Тернопольского водохранилища), Горный Тикич (в пределах с. Черная Каменка), Тернопольское водохранилище (верховье), верхний Китаевский пруд (г. Киев). Пробы отбирали в каждом объекте из поверхностного слоя воды на глубине ~ 0,5 м с такой периодичностью, чтобы максимально охватить все сезоны года. Взвешенные вещества отделяли мембранной фильтрацией. Для этого порцию воды объемом 1,0—1,5 дм³ (реже 0,5 дм³) пропускали через мембранный фильтр Suprog (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. В дальнейшем все исследования проводили с фильтрованной водой.

Выделение ГВ из воды достигалось их сорбцией на колонке с анионитом диэтиламиноэтилцеллюзой (ДЭАЭ-целлюзой) производства фирмы «SERVA». Высота колонки — 27,5 см, диаметр — 2,5 см, высота слоя сорбента — около 4,5 см, свободный объем колонки — 12,5 см³. Сорбция ГВ происходит преимущественно на поверхности сорбента, что облегчает последующую их десорбцию. Ее проводили в три стадии с целью обеспечения более полного извлечения ГВ. На первой из них в качестве элюента использовали 0,3 моль/дм³ раствор КОН или NaOH, на второй — 0,02 моль/дм³ раствор H₂SO₄ и на третьей — снова 0,3 моль/дм³ раствор КОН или NaOH. Скорость элюирования составляла около 1 см³/мин. В процессе адсорбции достигалось существенное концентрирование ГВ (чаще всего не менее чем в 25—50 раз в зависимости от объекта исследований и содержания в воде ГВ). В отдельных случаях полученный концентрат ГВ подвергали разделению на фракции ГК и ФК, которое осуществлялось в кислой среде при pH 1,5—2,0 и нагревании до ≈ 50°C в течение нескольких часов. Отстаивание образовавшегося осадка ГК длилось в течение суток. Затем его отделяли центрифугированием. Фракция ФК находилась в подкисленном растворе, pH которого до-

водили до значения, характерного для исходной природной воды. Осадок ГК растворяли в щелочном растворе и после его полного растворения pH доводили до исходного значения.

Концентрацию ГВ определяли с помощью различных методов, в частности спектрофотометрического (СФ) и флуоресцентного (ФЛ), а также фотометрического по реакции азосочетания с диазотированным 4-нитроанилином [18]. Использовали также косвенный метод определения ГВ непосредственно в фильтрате природной воды и во фракциях после гель-хроматографического их разделения, базирующийся на определении цветности воды или растворов с помощью имитационной бихроматно-кобальтовой шкалы [12]. Спектры поглощения и флуоресценции растворов ГВ во фракциях после гель-хроматографического разделения регистрировали с помощью спектрофотометра Unicо UV 2800 и люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55 с ксеноновой импульсной лампой. При СФ- и ФЛ-определении концентрацию ГВ находили по калибровочным графикам «Оптическая плотность при 254 нм — концентрация ГВ, мг/дм³» и «Интенсивность флуоресценции (440 нм) — концентрация ГВ, мг/дм³». При фотометрическом определении по реакции азосочетания концентрацию ГВ находили по калибровочному графику «Оптическая плотность при 540 нм — концентрация ГВ, мг/дм³». Калибровочные графики для определения ГК и ФК строили с использованием их препаратов, выделенных из воды Каневского водохранилища и Шацких озер и очищенных и высушенных в соответствии с методикой [2, 20]. Обессоливание ГК и ФК достигалось многократным упариванием их растворов при слабом нагревании до прекращения выпадения кристаллов солей.

Молекулярно-массовое распределение ГВ и их фракций ГК и ФК исследовали методом гель-проникающей хроматографии с использованием стеклянной колонки, заполненной гелем TOYOPEARL HW-50F (Япония). Параметры колонки: длина — 82 см, диаметр — 2,8 см, высота слоя геля — 62 см, свободный объем колонки (V_0) — 160 см³. Предварительно колонку калибровали с помощью растворов полиэтиленгликолей с молекулярной массой 1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа и глюкозы (0,18 кДа). Концентрация полиэтиленгликолей и глюкозы в растворах составляла 2,0 и 0,5 мг/см³ соответственно. В качестве элюента использовали 0,025 моль/дм³ фосфатный буферный раствор с pH = 7,0. Величину V_0 устанавливали с помощью раствора блюдекстрана (2000 кДа). Молекулярную массу ГВ во фракциях устанавливали по калибровочному графику, построенному в координатах $V_e/V_0 - \lg M$, где V_e — объем выхода вещества с определенной молекулярной массой; V_0 — свободный объем колонки; M — молекулярная масса вещества.

Поскольку ГВ представляют собой полидисперсные соединения [17], они характеризуются молекулярно-массовым распределением, на основании которого рассчитывают среднюю молекулярную массу. Данные о содержании и молекулярной массе ГВ, ГК и ФК в отдельных фракциях после гель-хроматографического разделения были использованы для расчета их среднечисловой (M_n), среднемассовой (M_w) и средней молекулярной массы (M_z) в соответствии с формулами [29, 31]:

$$M_n = \frac{\sum_i^n W_i}{\sum_i^n \frac{W_i}{M_i}} \quad (1), \quad M_w = \frac{\sum_i^n (W_i M_i)}{\sum_i^n W_i} \quad (2), \quad M_z = \frac{\sum_i^n (W_i M_i^2)}{\sum_i^n (W_i M_i)} \quad (3)$$

где W_i — общая масса молекул с молекулярной массой M_i , которая может быть выражена как концентрация вещества через оптическую плотность раствора, интенсивность флуоресценции или содержание углерода органических соединений ($C_{\text{орг}}$).

При характеристике средней молекулярной массы ГВ, ГК и ФК чаще всего используют величину M_w . Данные о M_z в настоящей работе не рассматриваются. Общее содержание $C_{\text{орг}}$ рассчитывали на основании результатов определения химического потребления кислорода (ХПК), используя формулу $C_{\text{орг}} = 0,375 \cdot \text{ХПК}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Общее содержание ГВ и соотношение их фракций. Большая часть наших исследований была посвящена определению общего содержания ГВ в указанных выше водных объектах без разделения их на фракции ГК и ФК. Соответственно изучались сезонные изменения их концентрации, а также особенности распределения между фракциями с различной молекулярной массой. Некоторая часть работы была направлена на установление соотношения фракций ГК и ФК в суммарном содержании ГВ отдельных водных объектов, а также на исследование их молекулярно-массового распределения.

Полученные данные о содержании ГВ в исследованных водных объектах свидетельствуют о довольно широком диапазоне их концентраций (табл. 1). Это наблюдается не только в каждом из объектов, но характерно для них в целом. Наибольшие величины содержания ГВ характерны для речных вод бассейна р. Припяти, поскольку их питание происходит в значительной степени за счет болотных вод Полесья, обогащенных этими природными органическими кислотами. Достаточно высокие концентрации ГВ отмечены и для верхних водохранилищ днепровского каскада — Киевского и Каневского, что было установлено ранее [30]. В малых и средних реках, находящихся вне зоны Полесья, содержание ГВ намного ниже ввиду отсутствия заметного влияния болотных вод на формирование органической компоненты их химического состава. Это подтверждают также результаты многолетних исследований, полученные Н. М. Осадчей [14] и приведенные нами в табл. 2 наряду с другими данными для более полного представления о содержании ГК и ФК в различных речных бассейнах Украины. Сравнительная оценка данных таблиц 1 и 2 позволяет убедиться в том, что концентрации ГВ отличаются незначительно. По мере продвижения с севера на юг содержание ГВ заметно снижается, что довольно четко прослеживается на примере водохранилищ Днепровского каскада, а также речных вод отдельных бассейнов (см. табл. 2).

Для природных пресных вод интервал концентрации растворенного $C_{\text{орг}}$ достаточно широк и оценивается в пределах $1,0$ — $60,0$ мг/дм³, однако его содержание от $1,0$ до $5,0$ мг/дм³ часто наиболее характерно [31, 35]. Рассчитан-

1. Содержание ГВ в некоторых водных объектах Украины по результатам исследований в 2010—2012 гг. (СФ-определение при 254 нм)

Объекты исследований	ГВ, мг/дм ³	% C _{орг}
оз. Люцимир	9,5 – 46,3	58,6 – 92,0
	22,6	82,4
оз. Большое Черное	11,9 – 15,8	70,8 – 86,5
	14,0	78,0
р. Припять, с. Сенчицы, июнь 2010 г.	74,5	×
Там же, сентябрь 2010 г.	59,8	×
р. Припять, различные участки, июль 2012 г.	59,3—92,9	73,8—92,6
Там же, октябрь-ноябрь 2012 г.	27,8—35,0	78,3—88,7
Реки бассейна Припяти, июнь 2010 г.*	31,5—122,0	×
Там же, сентябрь 2010 г.*	26,0—75,8	×
Там же, июль 2012 г.**	20,3—126,5	71,0—91,5
Там же, октябрь-ноябрь 2012 г.**	15,5—35,0	67,3—88,6
р. Десна, устье	10,2 – 19,3	67,9 – 88,7
	13,5	79,0
р. Рось, г. Белая Церковь	7,6 – 13,0	48,5 – 84,2
	9,7	66,5
р. Южный Буг, г. Хмельницкий	6,7 – 11,9	51,2 – 88,3
	8,6	71,8
р. Серет, выше Тернопольского вдхр.	1,2 – 7,5	33,3 – 75,0
	3,8	55,9
р. Серет, ниже Тернопольского вдхр.	3,2 – 9,8	53,3 – 77,5
	6,5	67,8
Каневское вдхр., верхний участок	13,4 – 35,6	55,8 – 79,7
	22,3	68,5
Каневское вдхр., рук. Десенка	10,8 – 25,0	70,5 – 89,3
	17,0	80,6
Тернопольское вдхр., верховье	3,2 – 6,2	43,5 – 79,5
	4,6	56,2
Там же, приплотинный участок	6,2 – 10,6	57,0 – 76,7
	8,7	69,4
Верхний Китаевский пруд, г. Киев	8,7 – 13,6	36,3 – 74,8
	10,5	58,0
р. Горный Тикич, с. Черная Каменка	12,2 – 22,0	×
	16,5	

Примечание. Здесь и в табл. 2—5: над чертой — пределы колебаний, под чертой — средние значения; × — расчеты не проводились из-за отсутствия данных о содержании C_{орг}. Реки бассейна Припяти: * — Словечна, Уборть, Ствига, Льва, Горынь, Стырь, Простырь, Стоход; ** — Случь, Цир, Стырь, Стоход.

ные нами величины $C_{орг}$ в исследованных водных объектах не выходят за указанные пределы. С учетом данных о концентрации $C_{орг}$ нами рассчитано относительное содержание ГВ в общей сумме РОВ исследованных водных объектов. Оно составляет в среднем от 56,0 до 82,4% (см. табл. 1), что также близко к приведенным выше данным. Можно констатировать, что ГВ являются преобладающей группой РОВ не только в высокоцветных водных объектах, но и в тех водоемах и водотоках, где их содержание заметно ниже (например, р. Серет, Тернопольское водохранилище, верхний Китаевский пруд).

Как и следовало ожидать, основу ГВ составляют ФК. Их относительное содержание достигает 80,8—94,8% (рис. 1). Примерно такая же доля ФК в составе ГВ (в среднем 91,0—97,0%) характерна и для других водных объектов (см. табл. 2). Низкая концентрация ГК обусловлена меньшей их растворимостью по сравнению с ФК, о чем уже упоминалось выше. Кроме того, они обладают большей молекулярной массой, вследствие чего в большей степени сорбируются частицами взвешенных веществ и донных отложений.

Молекулярно-массовое распределение и средняя молекулярная масса ГВ. Характерная особенность ГВ состоит в том, что они обладают макромолекулярной или супрамолекулярной структурой, обусловленной ассоциацией относительно небольших гетерогенных компонентов и образованием больших и очень больших агрегатов в водных растворах [17, 28]. Полидисперсность ГВ предопределяет нахождение в их составе соединений с широким интервалом молекулярной массы [1, 7, 13, 17, 25, 28]. Имеются разные сведения не только о предельных величинах молекулярной массы ГВ поверхностных вод, но и о том, какие фракции доминируют в их составе [13, 24]. Это зависит от многих факторов, среди которых большое значение имеют источники происхождения ГВ и их концентрация в воде, а также способы выделения и детектирования отдельных фракций ГВ. Например, с помощью метода ультрафильтрации показано, что в речной воде соотношение фракций ГВ было следующим: > 100 кДа — 9,0%, $10—100$ кДа — 15,0, $1—10$ кДа — 63,0 и < 1 кДа — 13,0% [24]. Следовательно, относительное содержание фракции с молекулярной массой $1—10$ кДа оказалось наибольшим.

В таблице 3 приведены данные о соотношении различных по молекулярной массе фракций в составе ГВ исследованных водных объектов в зависимости от метода их детектирования. Обращает на себя внимание тот факт, что это соотношение отличается при использовании методов СФ- и ФЛ-детектирования ГВ во фракциях после их гель-хроматографического разделения. В первом случае доминирует фракция с большей молекулярной массой ($> 5,0$ кДа), тогда как во втором — с меньшей ($\leq 2,0$ кДа). По результатам СФ-детектирования ГВ фракция с молекулярной массой $> 5,0$ кДа составляет в среднем 43,6—59,6%, а по результатам ФЛ-детектирования — 29,9—41,7%. Соответственно доля фракции с меньшей молекулярной массой ($\leq 2,0$ кДа) ниже в случае СФ-детектирования и гораздо выше в случае ФЛ-детектирования. Более наглядно это представлено на рисунке 2, где приведены усредненные по объектам данные о содержании фракций ГВ с большей ($> 5,0$ кДа, а) и меньшей ($\leq 2,0$ кДа, б) молекулярной массой.

Наибольшие изменения в их содержании наблюдаются для фракций ГВ с молекулярной массой соответственно $20,0—5,0$ кДа и $< 1,0$ кДа (рис. 3). Причины этого явления, как можно предполагать, состоят в следующем.

2. Средние величины концентрации ГК и ФК в водных объектах Украины за многолетний период исследований

Объекты исследований	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	Литературный источник
р. Припять, 1995—2005 гг.	$\frac{0,3 - 8,2}{1,4(6,1) *}$	$\frac{6,3 - 63,2}{21,7(93,9) *}$	[14, 15]
Притоки верхнего Днепра, 1998—1999 гг.:			[3]
р. Припять	$\frac{1,8 - 6,0}{3,5(8,3)}$	$\frac{23,8 - 51,2}{38,8(91,7)}$	
р. Здвиж	$\frac{0,2 - 0,6}{0,3(3,1)}$	$\frac{6,0 - 13,7}{9,3(96,9)}$	
р. Ирпень	$\frac{0,2 - 0,4}{0,3(3,5)}$	$\frac{4,8 - 10,9}{8,2(96,5)}$	
Притоки Припяти (реки Северного Полесья), сентябрь 2006 г.	0,9—13,7	38,5—124,0	[4]
р. Десна, 1994—2010 гг.	$\frac{0,2 - 1,5}{0,6(4,3)}$	$\frac{4,1 - 35,6}{13,2(95,7)}$	[14]
р. Десна, 2011г.	$\frac{0,6 - 1,2}{0,8(5,1)}$	$\frac{7,8 - 25,8}{14,8(94,9)}$	[16]
р. Рось, 1999—2009 гг.	$\frac{0,1 - 0,7}{0,3(6,0)}$	$\frac{1,5 - 10,1}{4,7(94,0)}$	[14]
Реки бассейна Тетерева, 2006—2009 гг.	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2(5,0)}$	$\frac{0,7 - 5,2}{3,8(95,0)}$	[14]
Реки средней части бассейна Днестра, 2006—2009 гг.	$\frac{0,2 - 1,3}{0,5(6,4)}$	$\frac{3,2 - 13,4}{7,3(93,6)}$	[14]
Реки бассейна Днестра	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2(7,1)}$	$\frac{1,8 - 3,8}{2,6(92,9)}$	[14]
р. Южный Буг	$\frac{0,2 - 0,4}{0,3(8,6)}$	$\frac{1,3 - 5,1}{3,2(91,4)}$	[14]
Реки бассейна Северского Донца	$\frac{0,2 - 0,5}{0,3(7,7)}$	$\frac{2,8 - 5,9}{3,6(92,3)}$	[14]
Озера Шацкой группы, август 2008 г.	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2(5,3)}$	$\frac{1,1 - 6,8}{3,6(94,7)}$	[14]
Киевское вдхр., 1990—1995 гг.	$\frac{0,3 - 6,2}{1,3(4,0)}$	$\frac{13,6 - 79,3}{31,3(96,0)}$	[5, 30]
Киевское вдхр., 1995—2005 гг.	$\frac{0,2 - 2,6}{0,8(5,2)}$	$\frac{3,9 - 46,6}{14,6(94,8)}$	[14]

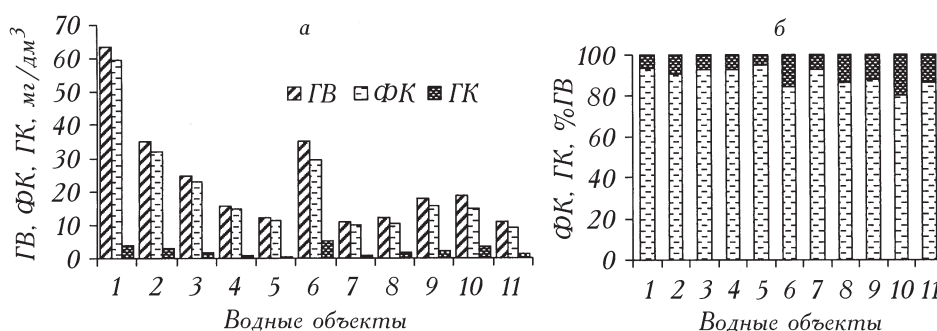
Продолжение табл. 2

Объекты исследований	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	Литературный источник
Каневское вдхр., 1995—2009 гг.	0,3 – 2,3	5,4 – 30,3	[14]
	0,8(5,4)	13,9(95,6)	
Кременчугское вдхр., 1990—1995 гг.	0,2 – 1,1	8,9 – 23,2	[30]
	0,5(3,2)	15,0(96,8)	
Кременчугское вдхр., 1995—2009 гг.	0,2 – 2,3	3,2 – 27,4	[14]
	0,6(5,2)	11,0(94,8)	
Днепродзержинское вдхр., 1995—2009 гг.	0,2 – 1,0	2,7 – 30,9	[14]
	0,4(4,0)	9,6(96,0)	
Днепровское (Запорожское) вдхр., 1995—2009 гг.	0,2 – 0,9	2,6 – 19,4	[14]
	0,4(4,8)	7,9(95,2)	
Каховское вдхр., 1990—1995 гг.	0,2 – 0,8	1,3 – 20,2	[30]
	0,3(2,7)	10,9(97,3)	
Каховское вдхр., 1995—2009 гг.	0,2 – 1,0	3,2 – 15,7	[14]
	0,4(5,3)	7,2(94,7)	

* В скобках под чертой указано среднее относительное содержание ГК и ФК в % к общей концентрации ГВ.

Во-первых, разные по молекулярной массе фракции ГВ обладают различными флуоресцентными свойствами. Вероятней всего, большая интенсивность флуоресценции свойственна фракциям с меньшей молекулярной массой, что было отмечено также в работе [23]. Во-вторых, интенсивность флуоресценции ГВ зависит от наличия металлов в их составе, поскольку известно, что связывание ионов металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и др.) в комплексы часто сопровождается гашением флуоресценции ГВ [26]. Выделенные нами из природных вод ГВ содержали металлы, что оказывало влияние на их флуоресцентные свойства. По нашему мнению, ФЛ-метод вполне приемлем для определения концентрации ГВ в концентратах или фракциях после гель-хроматографического их разделения. В то же время вряд ли корректно проводить сравнительную оценку соотношения фракций ГВ по результатам их СФ- и ФЛ-детектирования. В процессе исследований оказалось, что различия были не только в соотношении фракций ГВ с разной молекулярной массой, но и в величинах средней молекулярной массы ГВ, что будет показано ниже.

Результаты исследования молекулярно-массового распределения неразделенных ГВ и входящих в их состав фракций ГК и ФК были использованы для определения их средней молекулярной массы (табл. 4, 5). Можно убедиться в достаточно широком интервале значений этих характеристик. Так, величина M_n ГВ исследованных объектов с учетом СФ-определения их концентрации изменяются в пределах 0,6—4,1 кДа. В то же время интервал средних значений M_n ГВ намного уже и составляет 0,9—1,4 кДа (см. табл. 4).



1. Абсолютное (а) и относительное (б) содержание ГК и ФК в некоторых водных объектах: 1 — р. Припять (04.07.2012); 2 — оз. Люцимир (16.02.2011); 3, 4 — Каневское вдхр., рук. Десенка (01.06.2011 и 01.11.2011); 5 — р. Десна (12.07.2011); 6 — Каневское вдхр., Оболонский зал. (29.05.2012); 7, 8 — верхний Китаевский пруд (24.06.2012 и 27.09.2012); 9 — р. Дунай, Килийский рукав (15.11.2012); 10 — р. Горный Тикич, с. Черная Каменка (30.09.2012); 11 — Тернопольское вдхр. (16.10.2012).

Характерно, что примерно такие же величины M_n указаны для пресноводных РОВ и ФК [37]. Пределы колебания величин M_w ГВ также широки — 2,3—12,2 кДа, а средние значения составляют 4,6—7,4 кДа. Как и следовало ожидать, величины M_w оказались выше, чем M_n , а отношение M_w/M_n позволяет оценить полидисперсность ГВ. Показатели указанных характеристик, полученные с учетом ФЛ-определения концентрации ГВ, оказались несколько ниже. Так, M_n и M_w находились в пределах соответственно 0,4—2,3 и 1,6—9,8 кДа, а интервалы их средних значений составили 0,5—0,9 и 3,0—4,1 кДа. Эти различия связаны с изменениями в содержании отдельных фракций ГВ при определении их концентрации СФ- и ФЛ-методами, о чем уже было сказано выше.

По результатам СФ-измерений полидисперсность ГВ с учетом каждого из исследованных объектов составила в среднем 4,3—6,9, а по результатам ФЛ-измерений — 4,3—8,4. Чем больше значение M_w/M_n , тем выше полидисперсность веществ. Для сравнения, полидисперсность ГВ поверхностных вод ниже, чем таковая ГВ почв или торфяников [17].

Средняя молекулярная масса ГВ меняется посезонно, что свидетельствует о непостоянстве их состава. Однако четко выраженной закономерности этих изменений для всех исследованных объектов установить не удалось. Увеличение M_w ГВ для одних из них было выявлено в осенне-зимний период (рис. 4), тогда как для других оно проявлялось в разные сезоны года (рис. 5). По всей вероятности, это обусловлено тем, что в природном водном объекте на формирование ГВ оказывает влияние несколько факторов, в частности, важными среди них могут быть увеличение поступления ГВ с водосборной площади, образование их за счет внутриводоемных процессов и др.

Ранее уже говорилось о том, что в отдельных случаях нами проводилось разделение ГВ на фракции ГК и ФК и исследовалось их молекулярно-массовое распределение, что также позволило рассчитать средние величины их молекулярной массы (см. табл. 5). Соотношение полученных величин M_n и M_w оказалось примерно таким же, как и в случае нефракционированных ГВ. Значения средней молекулярной массы ФК были ниже, чем ГК, что согласо-

3. Относительное содержание различных по молекулярной массе фракций в составе ГВ исследованных водных объектов в зависимости от метода определения их концентрации (СФ или ФЛ)

Объекты исследований	Молекулярная масса фракций, кДа	Относительное содержание фракций, %	
		СФ	ФЛ
оз. Люцимир	> 20,0	$\frac{0,0 - 3,6}{1,2}$	$\frac{0,0 - 4,1}{1,4}$
	20,0—5,0	$\frac{41,0 - 66,5}{52,6}$	$\frac{22,0 - 47,0}{32,5}$
	2,0—1,0	$\frac{13,2 - 33,8}{20,7}$	$\frac{16,1 - 23,7}{20,5}$
	< 1,0	$\frac{18,7 - 39,6}{25,5}$	$\frac{32,6 - 54,6}{45,6}$
оз. Большое Черное	> 20,0	$\frac{0,0 - 2,2}{1,2}$	$\frac{0,0 - 5,9}{2,1}$
	20,0—5,0	$\frac{48,3 - 69,0}{58,4}$	$\frac{26,9 - 48,0}{39,1}$
	2,0—1,0	$\frac{4,5 - 29,3}{19,8}$	$\frac{11,6 - 24,1}{19,7}$
	< 1,0	$\frac{16,0 - 27,8}{20,6}$	$\frac{31,2 - 48,5}{39,1}$
р. Десна, устье	> 20,0	$\frac{0,0 - 4,4}{1,7}$	$\frac{0,0 - 8,1}{2,3}$
	20,0—5,0	$\frac{26,7 - 61,8}{49,4}$	$\frac{19,6 - 39,9}{32,4}$
	2,0—1,0	$\frac{18,6 - 34,8}{26,4}$	$\frac{11,2 - 37,6}{24,0}$
	< 1,0	$\frac{7,8 - 40,7}{22,5}$	$\frac{24,5 - 52,1}{41,4}$
р. Рось, г. Белая Церковь	> 20,0	$\frac{0,0 - 17,8}{3,9}$	$\frac{0,0 - 10,7}{3,1}$
	20,0—5,0	$\frac{42,8 - 55,8}{49,9}$	$\frac{22,0 - 49,0}{34,1}$
	2,0—1,0	$\frac{12,9 - 37,1}{23,4}$	$\frac{15,2 - 36,6}{24,4}$
	< 1,0	$\frac{13,2 - 31,0}{22,8}$	$\frac{3,7 - 50,4}{38,4}$

Продолжение табл. 3

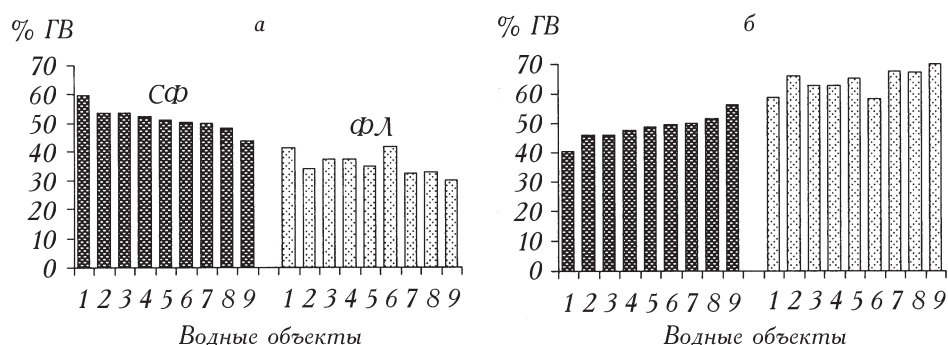
Объекты исследований	Молекулярная масса фракций, кДа	Относительное содержание фракций, %	
		СФ	ФЛ
Каневское вдхр., рук. Десенка	> 20,0	$\frac{1,9 - 7,0}{4,5}$	$\frac{0,0 - 6,2}{2,9}$
	20,0—5,0	$\frac{37,3 - 55,6}{45,9}$	$\frac{19,7 - 61,8}{38,8}$
	2,0—1,0	$\frac{11,8 - 19,6}{16,1}$	$\frac{6,5 - 18,7}{14,3}$
	< 1,0	$\frac{28,1 - 39,8}{33,5}$	$\frac{16,5 - 61,6}{44,0}$
Каневское вдхр., верхний участок	> 20,0	$\frac{0,0 - 16,3}{7,5}$	×
	20,0—5,0	$\frac{34,8 - 79,4}{57,4}$	×
	2,0—1,0	$\frac{11,7 - 22,3}{17,2}$	×
	< 1,0	$\frac{6,3 - 33,8}{18,0}$	×
р. Южный Буг, г. Хмельницкий	> 20,0	$\frac{0,0 - 10,3}{5,0}$	$\frac{0,0 - 4,5}{1,8}$
	20,0—5,0	$\frac{36,9 - 66,1}{47,5}$	$\frac{22,9 - 62,5}{35,4}$
	2,0—1,0	$\frac{14,9 - 31,7}{22,9}$	$\frac{5,3 - 38,2}{22,0}$
	< 1,0	$\frac{12,0 - 32,4}{24,6}$	$\frac{15,2 - 60,1}{40,8}$
Верхний Китаев- ский пруд, г. Киев	> 20,0	$\frac{1,3 - 11,0}{3,6}$	$\frac{0,0 - 8,4}{2,8}$
	20,0—5,0	$\frac{32,5 - 63,3}{46,4}$	$\frac{16,5 - 54,6}{29,6}$
	2,0—1,0	$\frac{20,3 - 30,7}{26,0}$	$\frac{18,1 - 28,8}{22,6}$
	< 1,0	$\frac{5,1 - 35,2}{24,0}$	$\frac{17,1 - 63,2}{45,0}$
р. Серет, выше Тернопольского вдхр.	> 20,0	$\frac{0,2 - 4,9}{2,1}$	$\frac{0,1 - 1,2}{0,3}$

Продолжение табл. 3

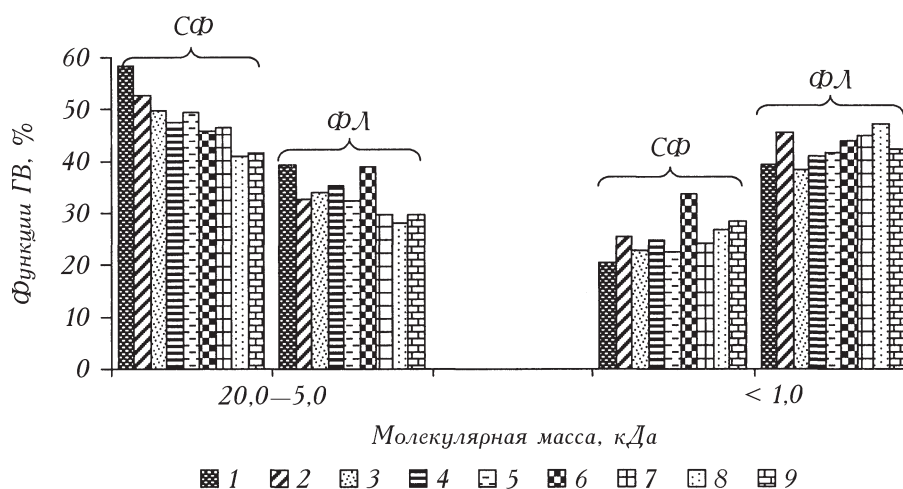
Объекты исследований	Молекулярная масса фракций, кДа	Относительное содержание фракций, %	
		СФ	ФЛ
Тернопольское вдхр., верховье	20,0—5,0	23,8 – 48,6	14,2 – 36,8
		41,5	29,6
	2,0—1,0	16,3 – 36,4	13,8 – 35,8
		27,9	28,0
	< 1,0	14,8 – 42,8	34,0 – 50,0
		28,5	42,1
	> 20,0	0,0 – 24,3	0,0 – 15,3
		7,4	4,8
	20,0—5,0	24,8 – 53,8	22,1 – 33,4
		41,0	28,1
	2,0—1,0	15,7 – 47,2	15,2 – 29,4
		25,0	20,1
< 1,0	14,9 – 43,1	39,5 – 54,5	
	26,6	47,0	

ется с многочисленными данными, касающимися их исследования в водных объектах из других регионов. Так, в работах [31, 34] приведены данные о M_n и M_w для ГК и ФК в некоторых водных объектах, которые составили соответственно 1,1—9,6 и 3,1—25,2 кДа (ГК) и 1,0—6,4 и 2,2—10,8 кДа (ФК). Соответствующие величины M_n и M_w для ГК и ФК в исследованных нами водных объектах в ряде случаев близки к приведенным выше. Значения средней молекулярной массы нефракционированных ГВ были ниже, чем ГК и выше, чем ФК. Несмотря на то, что ГК характеризуются большими величинами молекулярной массы, они не оказывают существенного влияния на значение молекулярной массы нефракционированных ГВ, поскольку в составе последних их содержание незначительно (см. рис. 1). В ряде случаев величины M_w нефракционированных ГВ и входящих в их состав ФК мало отличались (см. табл. 5). Это служит подтверждением того, что именно ФК, преобладающие в составе ГВ, определяют их среднюю молекулярную массу. В то же время, в отдельных случаях различие в значениях M_w для нефракционированных ГВ и ФК, входящих в их состав, было довольно существенным (см. табл. 5). Можно было предположить, что причина этого явления обусловлена достаточно жесткими условиями обработки ГВ с целью их разделения на фракции ГК и ФК в кислой среде при нагревании, в результате чего происходит разрыв связей в ассоциатах и появление большего количества мономеров. В результате этого средняя молекулярная масса ФК должна уменьшаться. Однако во всех случаях указанная обработка проводилась примерно в одинаковых условиях, а полученные данные, как оказалось, различаются, что требует дополнительных исследований для установления причины этих различий.

Обращает на себя внимание тот факт, что M_w ФК оказалась довольно высокой и составляла, по результатам СФ-определения, от 1,8 до 9,0 кДа, а по



2. Средние величины содержания различных по молекулярной массе фракций ГВ (*a* — > 5,0 кДа; *b* — ≤ 2,0 кДа) в исследованных водных объектах в зависимости от метода их детектирования после гель-хроматографического разделения. Здесь и на рис. 3: 1 — оз. Большое Черное; 2 — оз. Люцимир; 3 — р. Рось; 4 — р. Южный Буг; 5 — р. Десна; 6 — Каневское вдхр., рук. Десенка; 7 — верхний Китаевский пруд; 8 — Тернопольское вдхр.; 9 — р. Серет. Здесь и на рис. 3—5: *СФ* и *ФЛ* — соответственно спектрофотометрический и флуоресцентный методы.



3. Соотношение фракций ГВ с различной молекулярной массой в воде исследованных водных объектов в зависимости от методов их детектирования после гель-хроматографического разделения.

результатам ФЛ-определения — от 0,9 до 7,1 кДа (см. табл. 5). Имеются сведения, что ФК обладают намного меньшей молекулярной массой [21, 37, 38, 39], хотя в ряде работ [7, 17, 34] было показано, что она может достигать и больших значений — 4,8—16,7 кДа. По данным Г. М. Варшал с соавторами [1], M_w ассоциатов ФК при pH 7,0 и 9,0 составляла 4,5 и 8,1 кДа. Поэтому можно утверждать, что в нашем случае исследовались ассоциаты ФК.

На величину средней молекулярной массы ГВ влияет не только метод определения их концентрации, но и другие факторы, в частности разнообразные гели, используемые для их фракционирования, а также стандартные

4. Среднечисловая (M_n) и среднемассовая (M_w) молекулярная масса ГВ в водных объектах Украины, 2011—2012 гг.

Объекты исследований	Средняя молекулярная масса ГВ, кДа			
	M_n (СФ)	M_w (СФ)	M_n (ФЛ)	M_w (ФЛ)
оз. Люцимир	0,7 – 1,7	3,4 – 7,0	0,5 – 1,0	1,6 – 4,5
	1,2	5,2	0,7	3,0
оз. Большое Черное	0,7 – 1,5	4,0 – 9,1	0,6 – 1,2	2,8 – 9,8
	1,2	6,0	0,8	4,8
р. Десна, устье	1,2 – 1,7	4,2 – 8,5	0,6 – 1,2	2,4 – 6,5
	1,4	6,2	0,8	4,0
р. Рось, г. Белая Церковь	0,9 – 1,7	3,8 – 11,0	0,5 – 2,3	2,1 – 9,3
	1,1	5,9	0,9	4,7
р. Южный Буг, г. Хмельницкий	0,9 – 1,4	3,9 – 9,1	0,5 – 1,2	2,1 – 7,2
	1,0	6,2	0,7	4,1
р. Серет, выше Тернопольского вдхр.	0,6 – 1,2	2,3 – 6,7	0,5 – 0,7	1,6 – 4,2
	1,0	4,6	0,6	3,0
р. Серет, ниже Тернопольского вдхр.	0,7 – 1,3	4,2 – 7,7	×	×
	1,0	6,1		
Каневское вдхр., верхний участок	0,7 – 4,1	4,3 – 10,9	×	×
	1,4	7,4		
Каневское вдхр., рук. Десенка	0,6 – 1,3	4,0 – 9,2	0,4 – 0,7	2,0 – 5,9
	1,0	6,9	0,5	4,2
Тернопольское вдхр., верховье	0,7 – 1,3	3,3 – 8,3	0,5 – 0,7	2,0 – 7,1
	1,0	6,0	0,6	4,0
Там же, приплотинный участок	0,7 – 1,7	3,3 – 8,3	×	×
	0,9	5,9		
Верхний Китаевский пруд, г. Киев	0,7 – 1,6	3,3 – 9,7	0,4 – 1,2	1,9 – 7,7
	1,0	5,5	0,6	3,7
р. Дунай, дельта; май 2012 г.	3,4	12,2	0,9	7,5
р. Дунай, г. Вилково; ноябрь 2012 г.	1,7	7,2	×	×
р. Горный Тикич, с. Черная Каменка; сентябрь 2012 г.	2,5	10,2	0,8	6,9
Там же, октябрь 2012 г.	1,7	6,4	×	×
Там же, ноябрь 2012 г.	1,8	10,1	1,4	8,6

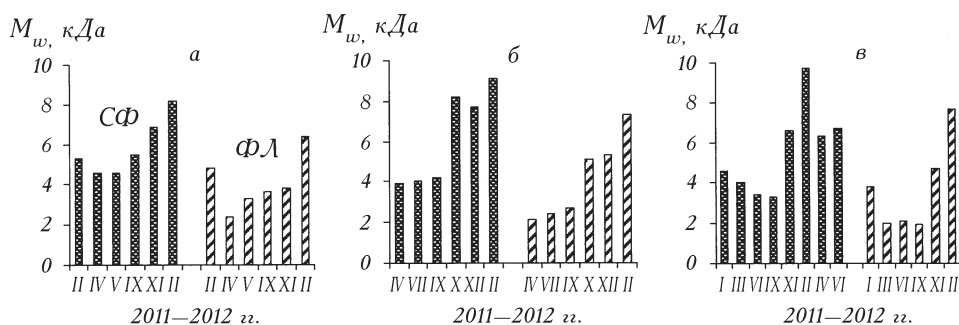
Примечание. «х» — определения не проводились.

вещества, применяемые для калибровки колонок в методе эксклюзионной гель-хроматографии [17, 29, 32]. Даже использование колонок с гелями, из-

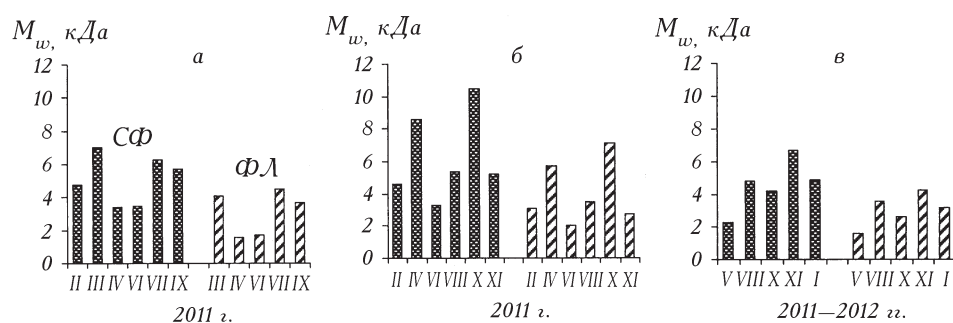
5. Среднечисловая (M_n) и среднемассовая (M_w) молекулярная масса ГВ (неразделенных) и входящих в их состав фракций ГК и ФК с учетом результатов определения их концентрации СФ- и ФЛ-методами

Объекты исследований	СФ						ФЛ					
	M_n , кДа			M_w , кДа			M_n , кДа			M_w , кДа		
	ГВ	ГК	ФК	ГВ	ГК	ФК	ГВ	ГК	ФК	ГВ	ГК	ФК
оз. Люцимир, 16.02.2011 г.	0,8	3,5	0,7	5,2	10,6	4,2	0,5	0,6	0,5	4,6	4,3	3,1
р. Десна, устье, 09.02.2012 г.	1,9	0,6	1,0	8,2	6,9	7,0	0,8	×	0,6	6,5	×	4,3
Каневское вдхр., рук. Десенка, 02.11.2011 г.	1,2	1,6	1,1	8,8	8,1	7,3	0,7	0,6	0,6	5,9	4,0	4,0
Каневское вдхр., Оболонский зал., 23.05.2012 г.	×	1,4	1,4	×	8,7	9,0	×	0,8	1,0	×	4,6	7,1
Тернопольское вдхр., приплотинный участок, 16.10.2012 г.	1,0	1,7	0,5	8,2	9,3	4,1	×	×	×	×	×	×
р. Дунай, Килийский рук., г. Вилково, 14.11.2012 г.	1,7	1,7	0,5	7,2	8,9	2,5	×	×	×	×	×	×
р. Горный Тикич, с. Черная Каменка, 30.09.2012 г.	2,5	0,7	0,6	10,2	8,3	2,7	0,8	0,4	0,6	6,9	2,7	2,0
Верхний Китаевский пруд, г. Киев, 24.06.2012 г.	1,0	4,3	0,7	6,7	12,2	4,8	×	×	×	×	×	×
Верхний Китаевский пруд, г. Киев, 27.09.2012 г.	×	3,4	0,5	×	9,6	2,9	×	×	×	×	×	×
р. Лососинка, г. Петрозаводск (Российская Федерация), 13.09.2012 г.	2,4	2,3	0,3	7,2	11,9	1,8	0,9	0,8	0,3	4,5	4,3	0,9

Примечание. «×» — определения не проводились.

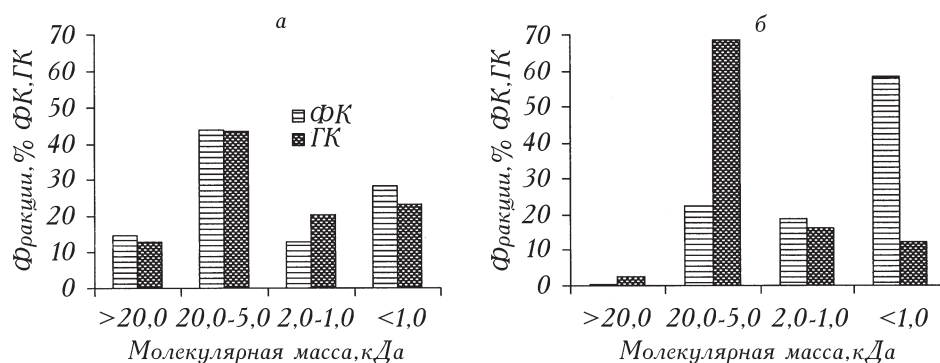


4. Сезонные изменения M_w ГВ, выделенных из воды рек Десны (а), Южного Буга (б) и верхнего Китаевского пруда (в).



5. Сезонные изменения M_w ГВ, выделенных из воды оз. Люцимир (а), Тернопольского водохранилища (б) и р. Серет (в).

готовленными из одного и того же материала, но обладающими различными пределами фракционирования, может быть причиной различий в средней молекулярной массе ГВ. Так, использование гелей HW-40F и HW-50F для исследования молекулярно-массового распределения ГВ из воды р. Десны позволило получить совершенно разные данные о величине M_w . В первом случае она составляла 1,4 кДа, а во втором — 5,3 кДа. Подобная ситуация наблюдалась и при исследовании молекулярно-массового распределения ФК, выделенных из воды Каневского водохранилища (Оболонский зал.). В их составе преобладали высокомолекулярные соединения. Несмотря на это, соответствующие значения M_w оказались равными 1,5 и 7,3 кДа. Это обусловлено тем, что почти 50% ГВ и более 60% ФК не фракционировались на колонке с гелем HW-40F, а при расчете M_w учитывались данные гель-хроматограмм лишь той части ГВ или ФК, которая подверглась фракционированию. Следовательно, молекулярная масса высокомолекулярной фракции ГВ не была учтена, что и обусловило такие различия в значениях M_w . Следует учесть также и то обстоятельство, что разделение ГВ на фракции ГК и ФК проводилось нами в тех случаях, когда их концентрации были максимальными в данном водном объекте. А увеличение концентрации может быть причиной укрупнения агрегатов ФК и, как следствие, увеличения их молекулярной массы. Степень концентрирования ГВ при их извлечении из воды путем сорбции на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой также может оказывать влияние



6. Соотношение фракций ФК и ГК с различной молекулярной массой в воде Оболонского залива Каневского водохранилища, 23.05.2012 г. (а) и Килийского рукава Дуная (г. Вилково), 14.11.2012 г. (б). M_w ФК и ГК (кДа): а — соответственно 9,0 и 8,7; б — 2,5 и 8,9.

на величину средней молекулярной массы в сторону ее увеличения. Особенно это проявляется в тех случаях, когда исследуются высокоцветные воды с повышенным содержанием ГВ. В таких случаях необходимо избегать чрезмерного концентрирования ГВ (оно не должно быть более чем 10—15-кратным).

В некоторых случаях величина M_w ГК и ФК была практически одинаковой (см. табл. 5). При этом и соотношение фракций ГК и ФК с различной молекулярной массой почти не отличалось (рис. 6, а). Сравнительно высокое значение M_w ФК было тогда, когда в их составе преобладала высокомолекулярная фракция (> 5,0 кДа). В воде Каневского водохранилища это часто имеет место, а средняя величина M_w ГВ в этом водоеме была наибольшей по сравнению с другими водными объектами (см. табл. 4). Если же доминирует фракция с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа (см. рис. 6, б), M_w ФК характеризуется небольшими величинами (2,5 кДа). В составе ГК практически всегда преобладают высокомолекулярные фракции, что и предопределяет более высокие значения их средней молекулярной массы.

Относительно полидисперсности ГВ и фракций ГК и ФК в их составе (см. табл. 5) можно отметить следующее. Величина M_w/M_n для ГВ составила 3,0—8,2, для ГК — преимущественно 2,8—6,2, а для ФК — 4,5—8,2. Следовательно, полидисперсность ФК была примерно такой же, как и нефракционированных ГВ.

Заключение

Содержание ГВ в исследованных водных объектах характеризуется широким интервалом величин (от 1,2 до 126,5 мг/дм³) и зависит в значительной степени от источников их формирования. Наибольшие концентрации ГВ выявлены в речных водах бассейна р. Припять, что связано с их поступлением с болотных массивов Полесья. По мере продвижения с севера на юг содержание ГВ снижается. Особенно четко это прослеживается для водохранилищ Днепровского каскада. Относительное содержание ГВ в общей сумме РОВ достигает 56,0—82,4%, что сви-

детельствует об их доминировании среди других групп органических соединений. В составе ГВ преобладает фракция ФК, составляющая 81—95%.

Молекулярно-массовое распределение ГВ, ГК и ФК характеризуется различиями в соотношении их отдельных фракций в зависимости от методов детектирования — спектрофотометрического или флуоресцентного. По всей вероятности, это связано с измерением различных характеристик ГВ указанными методами. Прежде всего, это касается флуоресцентных свойств отдельных фракций ГВ. Оказалось, что интенсивность флуоресценции фракций с меньшей молекулярной массой была большей, чем высокомолекулярных. По результатам спектрофотометрических измерений установлено преобладание фракции ГВ с большей молекулярной массой ($> 5,0$ кДа), тогда как флуоресцентные измерения показали доминирование фракции с молекулярной массой, не превышающей $2,0$ кДа. Такое соотношение оказывает влияние и на величины средней молекулярной массы ГВ, ГК и ФК. Так, по данным спектрофотометрических измерений M_w ГВ составляла в среднем $5,2—7,4$ кДа, а по результатам флуоресцентных измерений — $3,0—4,8$ кДа. Различие в величинах средней молекулярной массы ГВ проявляется не только из-за разных методов их детектирования, но и при использовании в методе гель-хроматографии гелей с разными пределами фракционирования на колонках с гелями HW-40F и HW-50F оказалась равной соответственно $1,4$ и $5,3$ кДа, а M_w ФК из Каневского водохранилища (Оболонский зал.) — $1,5$ и $7,3$ кДа. Заниженные величины M_w при использовании колонки с гелем HW-40F обусловлены тем, что значительная часть высокомолекулярных ГВ/ФК ($> 2,0$ кДа), а это не менее 50—60% общего их содержания, не фракционируется на данной колонке по причине свойств этого геля. Поэтому в расчетах M_w во внимание принимаются данные гель-хроматограмм лишь той части ГВ или ФК, которая фракционируется.

ГВ — это высокомолекулярные соединения, биодоступность которых определяется в значительной степени их молекулярной массой. Имеются сведения, что большая доступность свойственна ГВ с меньшей молекулярной массой, так как они способны проникать через биологические мембраны. В составе ГВ преобладают ФК, поэтому определение молекулярной массы входящих в их состав фракций представляется весьма существенным с экологических позиций. Нами установлено, что в исследованных водных объектах ФК характеризуются достаточно широким интервалом значений M_w — от $1,8$ до $9,0$ кДа. В их составе преобладают соединения как с большей ($> 5,0$ кДа), так и с меньшей ($\leq 2,0$ кДа) молекулярной массой. Доминирование последних следует рассматривать как положительное явление из-за возможного активного их усвоения гидробионтами, а с ними и тех полезных элементов, которые содержатся в их составе.

В современных условиях возрастающего антропогенного воздействия на поверхностные водные объекты результаты исследования роли ГВ в водных экосистемах приобретают все большую актуальность. По-видимому, данные о соотношении фракций с различной молекулярной массой в составе ГВ или ФК могут представляться более важными, чем величины их средней молекулярной массы в целом.

**

Розглянуто результати досліджень гумусових речовин у різномісних водних об'єктах — річках, озерах і водосховищах. Показано, що найбільші їхні концентрації характерні для річок басейну Прип'яті. Розраховано відносний вміст гумусових кис-

лот у загальній сумі розчинених органічних речовин (% C_{org}) досліджуваних водних об'єктів, який становить у середньому 56,0—82,4%. У складі гумусових речовин домінує фракція фульвокислот (81—95%). Наведено дані щодо молекулярно-масового розподілу та співвідношення різних за молекулярною масою фракцій гумусових речовин залежно від методу їхнього детектування. Розраховано величини середньочислової та середньомасової молекулярної маси гумусових речовин та фракцій гумінових і фульвокислот, що входять до їхнього складу. Показано, що їхня середньомасова молекулярна маса знаходиться в межах відповідно 2,3—12,2, 6,9—12,2 і 1,8—9,0 кДа.

**

The results of investigation of humic substances in different type water bodies — rivers, lakes and reservoirs are considered. It is shown that their highest concentrations are characteristic for rivers of Pripyat River basin. Calculated relative concentration of humic acids in the total amount of dissolved organic matter (% C_{org}) of the studied water bodies is in average 56,0—82,4%. In the composition of humic substances the fraction of fulvic acids is dominated (81—95%). The data on the molecular weight distribution and relationship of various molecular weight fractions of humic substances depending on the method of their detection are given. The values of the number average and the weight average molecular weight of humic substances and their constituent fractions of humic and fulvic acids are calculated. It is shown that the weight-average molecular weight of them is within 2,3—12,2, 6,9—12,2, and 1,8—9,0 kDa respectively.

**

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов // Аналитическая химия редких элементов: Сб. науч. тр. — М.: Наука, 1988. — С. 112—146.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод // Гидрохим. материалы. — 1973. — Т. 59. — С. 143—151.
3. Васильчук Т.А., Клоченко П.Д. Компонентный состав растворенных органических веществ некоторых притоков р. Днепр и его взаимосвязь с развитием планктонных водорослей // Гидробиол. журн. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 101—114.
4. Васильчук Т.А., Осипенко В.П. Компонентный состав растворенных органических веществ природных поверхностных вод с высокой цветностью // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К., 2010. — Т. 3(20). — С. 136—141.
5. Васильчук Т.А., Осипенко В.П., Евтух Т.В. Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима // Гидробиол. журн. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 105—115.
6. Гречищева Н.Ю. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами: химические и токсикологические аспекты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2000. — 27 с.
7. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем // Гидробиол. журн. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
8. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.

9. Мілюкін М.В. Методологічні основи хімічного моніторингу органічних екотоксикантів у водних системах хроматографічними і хромато-мас-спектрометричними методами: Автореф. дис. ... докт. хім. наук. — К., 2012. — 40 с.
10. Моисеенко Т.И., Кургявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
11. Мур Дж.В., Раммурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
12. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
13. Осадча Н.М. Полідисперсність гумусових речовин поверхневих вод басейну Дніпра // Наук. праці УкрНДГМІ. — 2010. — Вип. 259. — С. 145—170.
14. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: Дис. ... докт. геогр. наук. — К., 2011. — 620 с.
15. Осадчая Н.Н., Осадчий В.И. Оценка выноса растворенных органических веществ гумусовой природы со стоком р. Припять // Труды УкрНИГМИ. — Киев, 2001. — Вып. 249. — С. 161—177.
16. Осипенко В.П., Васильчук Т.О., Євтух Т.В. Сезонна динаміка вмісту основних груп органічних речовин у різних водних об'єктах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К., 2012. — Т. 1 (26). — С. 134—140.
17. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2000. — 50 с.
18. Попович Г.М. Сорбционное концентрирование и спектрофотометрическое определение гуминовых и фульвокислот в водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1990. — 23 с.
19. Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Новочеркасск: Иркутский ун-т, 1971. — 41 с.
20. Сироткина И.С. Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М.: ГЕОХИ АН СССР, 1974. — 25 с.
21. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Журн. аналит. химии. — 1974. — Т. 29, № 8. — С. 1626—1632.
22. Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д., Гиндулина Т.М. Гуминовые вещества природных вод — возможный источник токсических веществ при водоподготовке // Химия и технология воды. — 1995. — Т. 17, № 6. — С. 601—608.
23. Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F.H. Structural characterization of aquatic humic substances — the need for a multiple method approach // Aquat. Sci. — 2004. — Vol. 66. — P. 151—170.
24. Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter / Ed. by S. E. G. Findlay, R. L. Sinsabaugh. — San Diego: Acad. Press, 2003. — 512 p.
25. Conte P., Piccolo A. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules // Environ. Sci. Technol. — 1999. — Vol. 33, N 10. — P. 1682—1690.

26. *Esteves da Silva J.C.G., Machado A.S.C., Oliveira C.J.S., Pinto M.S.S.D.S.* Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO_2^{2+} // *Talanta*. — 1998. — Vol. 45, N 6. — P. 1155—1165.
27. *Humic substances in soil, sediment and water* / Ed. by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy. — New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. — 692 p.
28. *Humic substances: Nature's most versatile materials* // Ed. by E. A. Ghabbour, G. Davies. — New York: Taylor and Francis, Inc., 2005. — 252 p.
29. *Kudryavtsev A.V., Perminova I.V., Petrosyan V.S.* Size-exclusion chromatographic descriptors of humic substances // *Anal. Chim. Acta*. — 2000. — Vol. 407. — P. 193—202.
30. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice* / Ed. by I. V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.
31. *McDonald S., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K.* Analytical chemistry of freshwater humic substances // *Anal. Chim. Acta*. — 2004. — Vol. 527. — P. 105—124.
32. *Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V. et al.* Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // *Environ. Sci. Technol.* — 2003. — Vol. 37, N 11. — P. 2477—2485.
33. *Perminova I.V., Hatfield K.* Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice* / Ed. by I. V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 3—36.
34. *Peuravuori J., Pihlaya K.* Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Anal. Chim. Acta*. — 1997. — Vol. 337. — P. 133—149.
35. *Robertson A.I., Bunn S.E., Boon P.I., Walker K.F.* Sources, sinks and transformations of organic carbon in Australian floodplain rivers // *Mar. Freshwater Res.* — 1999. — Vol. 50. — P. 813—829.
36. *Thurman E.M.* Organic geochemistry of natural waters. — Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 1985. — 516 p.
37. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004. — 434 p.
38. *Wu F.C., Evans R.D., Dillon P.J.* High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid // *Anal. Chim. Acta*. — 2002. — Vol. 464. — P. 47—55.
39. *Yue L., Wu F., Liu C. et al.* Relationship between fluorescence characteristics and molecular weight distribution of natural dissolved organic matter in Lake Hongfeng and Lake Baihua, China // *Chin. Sci. Bull.* — 2006. — Vol. 51, N 1. — P. 89—96.

¹ Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

² Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.13