

*Проанализированы результаты комплексной оценки качества поверхностных вод бассейновой геосистемы реки Десна за период с 2002 по 2006 год на основе исходных данных по качеству воды. При этом основным методологическим критерием служили подходы к моделированию водно-качественной параметрически-интегральной устойчивости геосистемы как наиболее целесообразные для принятия дальнейших природоохранных решений.*

***Ключевые слова:** качество поверхностных вод; оценка; бассейновая геосистема; Десна; параметрически-интегральная устойчивость.*

**Integrated assessment for surface water quality of Desna River's basin geosystem by criteria of water-quality-parametric-integral stability**

*Ivanok D.V., Samoilenko V.M.*

*It were analyzed the results of integrated assessment for surface water quality of Desna River's basin geosystem between 2002 and 2006 based on initial data on water quality. In this case as the principal methodological criteria were applied approaches to simulation of water-quality-parametric-integral stability of geosystem as the most sensible to take further environmental decisions.*

***Keywords:** quality of surface water; assessment; basin geosystem; Desna; water-quality-parametric-integral stability.*

*Надійшла до редколегії 13.12.10*

УДК[631.442.5:556.114](282.247.32)

*Линник П.М., Іванечко Я.С.*

*Інститут гідробіології НАН України, м. Київ*

*Линник Р.П., Запорожець О.А.*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ЗАЛЕЖНО ВІД рН ТА ЇХНЬОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ У ВОДІ**

***Ключові слова:** гумусові речовини; гумінові кислоти; фульвокислоти; молекулярно-масовий розподіл; вплив рН та концентрації*

**Постановка та актуальність проблеми.** Гумусові речовини (ГР) – це специфічні природні органічні сполуки, що широко розповсюджені в різних об'єктах навколишнього середовища, зокрема в ґрунтах і торф'яниках, у вугіллі і сланцях, донних відкладах водних екосистем різного типу, у воді річок, озер і водосховищ [5, 6, 8]. Так, частка ГР в органічній складовій ґрунтів іноді досягає 80–90%, у бурому вугіллі – майже 60%, а у воді річок і озер – 60–85%. Насамперед, це стосується тих водних об'єктів, живлення яких відбувається за рахунок надходження до них вод з болотних масивів.

Дуже часто ГР відносять до складних органічних полімерних сполук, хімічні властивості та структура яких визначаються джерелом їхнього походження. Незважаючи на неоднорідність хімічного складу ГР, сучасними фізико-хімічними методами дослідження доведено їхню самостійність як

*Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2011. – Т.1(22)*

особливого класу високомолекулярних і гетерогенних азотвмісних органічних речовин, що характеризуються загальним принципом молекулярної структури і близькими властивостями.

На сучасному етапі досліджень встановлено ароматичну природу ГР, виявлено багаточисельні фрагменти їхніх молекул, вивчено елементний склад та з'ясовано наявність різноманітних функціональних груп у їхній структурі.

Загальноприйнята класифікація ГР базується на різній розчинності цих органічних сполук при їхньому вилученні з природних об'єктів. Найчастіше у складі ГР виділяють три групи: гумінові кислоти (ГК), що не розчиняються у кислому середовищі і при рН 1,0–2,0 та нагріванні осідають з розчину, фульвокислоти (ФК), які добре розчинні у всьому діапазоні рН, та гуміни, що нерозчинні як у кислому, так і в лужному середовищах [6]. ГК, на відміну від ФК, містять у своєму складі менше кисеньвмісних функціональних груп і значно більше ароматичних сполук, що підсилює їхню гідрофобність.

ГР характеризуються низкою важливих властивостей (рис. 1), зокрема високою комплексоутворювальною здатністю щодо іонів металів, у тому числі й тих, що мають виражені токсичні властивості, часто відіграють важливу протекторну роль.



Рис. 1. Роль гумусових речовин у водних екосистемах

Завдяки здатності до ГР зв'язування іонів металів у комплекси та утворення адуктів з органічними токсикантами відбувається істотне

зниження токсичності останніх для живих організмів [2, 3, 5]. Важливого значення набувають відновлювальні властивості ГР як редокс-полімерів. Вони здатні відновлювати іони полівалентних металів (V(V) до V(IV), Hg(II) до Hg(0), Fe(III) до Fe(II), Cr(VI) до Cr(III), Mo(VI) до Mo(V), U(VI) до U(IV)), що дуже важливо з екологічних позицій, оскільки токсичність більшості з них залежить значною мірою від ступеня їхнього окиснення (у вищому ступені окиснення токсичність, зазвичай, більша) [2–4, 6]. Не менш актуальною виявляється накопичувальна та транспортна роль ГР. Перша з них властива ГК як більш високомолекулярним сполукам, що активніше адсорбуються завислими частинками в поверхневих водах. Транспортна роль притаманна ФК, які меншою мірою здатні до адсорбції, але, завдяки високій комплексоутворювальній здатності, сприяють стабілізації багатьох металів у розчиненому стані та їхньому перенесенні на значні відстані.

**Матеріал і методика досліджень.** В експериментальних дослідженнях використовували препарати ГР, зокрема ГК, вилучених з торфу (Олайнський завод хімічних реактивів, Латвія) та ФК, вилучених з бурого вугілля “леонардит” (Угорщина). Розчини цих кислот з відомою концентрацією готували шляхом розчинення відповідних наважок препаратів у бідистильованій воді. Молекулярно-масовий розподіл ГР досліджували методом гель-хроматографії з використанням колонки, заповненої гелем HW-50F (Японія). Параметри колонки: діаметр – 2,8 см, висота геля – 55,0 см, вільний об’єм колонки – 160 см<sup>3</sup>. Попередньо колонку калібрували з допомогою речовин з відомою молекулярною масою. З цією метою використовували розчини поліетиленгліколів (молекулярна маса 20,0, 15,0, 2,0 і 1,0 кДа) та глюкози (молекулярна маса 0,18 кДа). Концентрація розчинів поліетиленгліколів становила 2,0 г/дм<sup>3</sup>, а розчину глюкози – 0,5 г/дм<sup>3</sup>. Для встановлення вільного об’єму колонки використовували блюдекстран (молекулярна маса 2000 кДа). Кожного разу на колонку пропускали 6,0 см<sup>3</sup> розчину речовини. Елюентом служив 0,025 моль/дм<sup>3</sup> фосфатний буферний розчин з необхідними значеннями рН (5,0, 6,0, 7,0 і 8,0). Швидкість елюювання становила 1,0 см<sup>3</sup>/хв. Такі ж значення рН задалегідь встановлювали в розчинах ГР перед їхнім пропусканням на колонку з гелем. За допомогою колектора DOMBIFRAC D-002 (Україна) збирали по 18 фракцій, об’єм кожної з яких становив 15 см<sup>3</sup>. Молекулярну масу окремих фракцій ГР знаходили за допомогою калібрувального графіка, побудованого в координатах “ $\frac{V_e}{V_0} - \lg M$ ”, де  $V_e$  – об’єм виходу речовини з колонки,  $V_0$  – вільний об’єм колонки,  $M$  – молекулярна маса речовин, що використовувалися для калібрування колонки.

При вивченні впливу рН використовували розчини ГК і ФК з концентрацією відповідно 0,5 і 1,0 г/дм<sup>3</sup>. Вплив концентрації ФК (0,2, 1,0, 2,0 і 5,0 г/дм<sup>3</sup>) на їхній молекулярно-масовий розподіл досліджували при постійному значенні рН 7,0. Концентрацію ГК і ФК у кожній з одержаних фракцій визначали спектрофотометричним та флуоресцентним методами відповідно за власними світлопоглинанням і флуоресценцією.

Використовували градувальні графіки, побудовані у координатах „ $A_{254}$  або  $I_{450} - C_{ГК(ФК)}$ ”, де  $A_{254}$  – оптична густина розчинів при довжині хвилі 254 нм,  $I_{450}$  – інтенсивність флуоресценції при 450 нм,  $C_{ГК(ФК)}$  – концентрація ГК або ФК. Спектри поглинання розчинів ГК і ФК як нативних, так і після гель-хроматографічного розділення, реєстрували за допомогою спектрофотометра Unicо UV-2800 (США). Флуоресцентні дослідження ГР здійснювали за допомогою люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55 з ксеноновою лампою.

Частку фракцій ГК і ФК з різною молекулярною масою розраховували на підставі одержаних гель-хроматограм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Нижче (рис. 2) як приклад наведено спектри поглинання розчинів ГК і ФК в деяких фракціях, одержаних після гель-хроматографічного розділення препаратів цих кислот. В обох випадках спектри мають схожий вигляд. Так, зокрема, у спектрах як ГК, так і ФК можна виділити інтенсивний максимум у діапазоні 190–230 нм, що властиво для ГР незалежно від джерела їхнього походження. На ділянці від 270 до 290 нм спостерігається ще один максимум, який значно нижчий порівняно з першим. Більше виражений він у випадку високомолекулярних фракцій ФК. Деякі відмінності слід відзначити у спектрах поглинання високо- і низькомолекулярних фракцій (відповідно 2–4, 7, 8 та 11 і 12). Для низькомолекулярних фракцій, на відміну від високомолекулярних, спостерігаються високі значення оптичної густини у діапазоні 190–240 нм, і майже повна відсутність поглинання при довжині хвилі  $>240$  нм. Особливо яскраво ця відмінність виражена у випадку ГК.

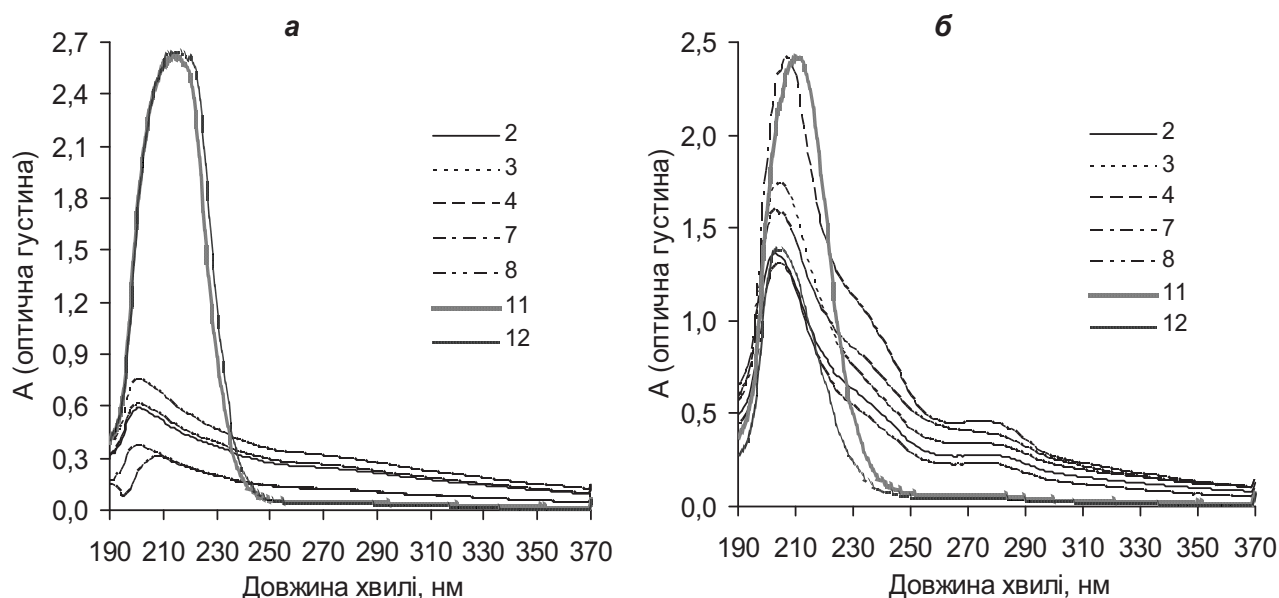
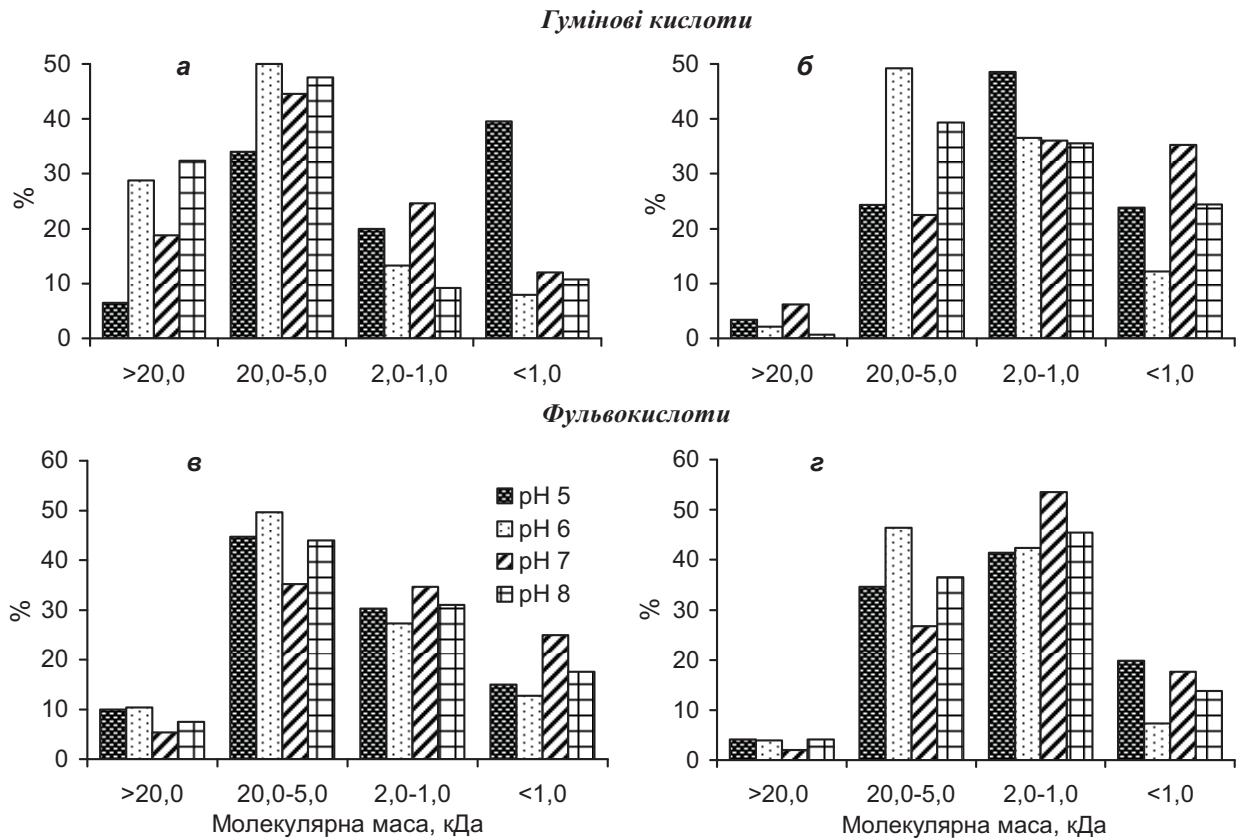


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів ГК (а) і ФК (б) у фракціях після їхнього гель-хроматографічного розділення. В легенді зазначено порядкові номери фракцій.

$C_{ГК}=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C_{ФК}=1,0$  г/дм<sup>3</sup>; рН = 7,0.

Результати гель-хроматографічних досліджень показали, що значну частку у складі досліджуваних ГК і ФК становлять високомолекулярні фракції,

молекулярна маса яких перевищує 5,0 кДа (рис. 3). І це не дивно, оскільки їх вилучено з торф'яників та бурого вугілля, а такі ГР, за даними [5, 6], характеризуються значно більшими величинами молекулярної маси порівняно з водними. Водночас, співвідношення різних за молекулярною масою фракцій ГР, отримані за результатами спектрофотометричних і флуоресцентних досліджень, дещо відрізняються (див. рис. 3).



**Рис. 3. Молекулярно-масовий розподіл гумінових і фульвокислот залежно від рН розчину за даними спектрофотометричних (а, в) та флуоресцентних (б, г) досліджень.  $C_{ГК} = 0,5 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{ФК} = 1,0 \text{ г/дм}^3$ .**

Так, за даними спектрофотометричних досліджень у складі ГК переважають високомолекулярні фракції (>5,0 кДа), частка яких становить 40–80%. Якщо ж взяти до уваги результати флуоресцентних досліджень, то вони свідчать про домінування фракцій з меншою молекулярною масою, яка не перевищує 2,0 кДа. Їхня частка досягає 49–72%. Подібна ситуація спостерігається і у випадку з ФК. За спектрофотометричними даними переважають високомолекулярні фракції (40,5–60,0%), тоді як за флуоресцентними, навпаки, – низькомолекулярні (49,7–71,2%).

Чітко вираженого впливу рН розчину на молекулярно-масовий розподіл досліджуваних ГР не було виявлено (рис. 4). За результатами спектрофотометричних досліджень, підвищення рН призводить до зростання частки високомолекулярних фракцій ГК (5,0–20,0 і >20,0 кДа), що може бути зумовлено агрегацією їхніх молекул. Натомість, знижується частка фракції з невисокою молекулярною масою ( $\leq 2,0$  кДа). Помітний вплив рН розчинів на



молекулярно-масовий розподіл ФК спостерігається при значеннях 6,0 і 7,0 – частка високомолекулярних фракцій знижується, а фракцій з меншою молекулярною масою, навпаки, збільшується. Дані літератури стосовно впливу рН також суперечливі. Вважається, що рН в інтервалі 2,0–6,0 істотно впливає на молекулярну масу ФК. За низьких значень водневого показника домінують низькомолекулярні фракції ФК, а при його зростанні – високомолекулярні, що було показано на прикладі ФК, вилучених з витоку р. Москва [1, 7].

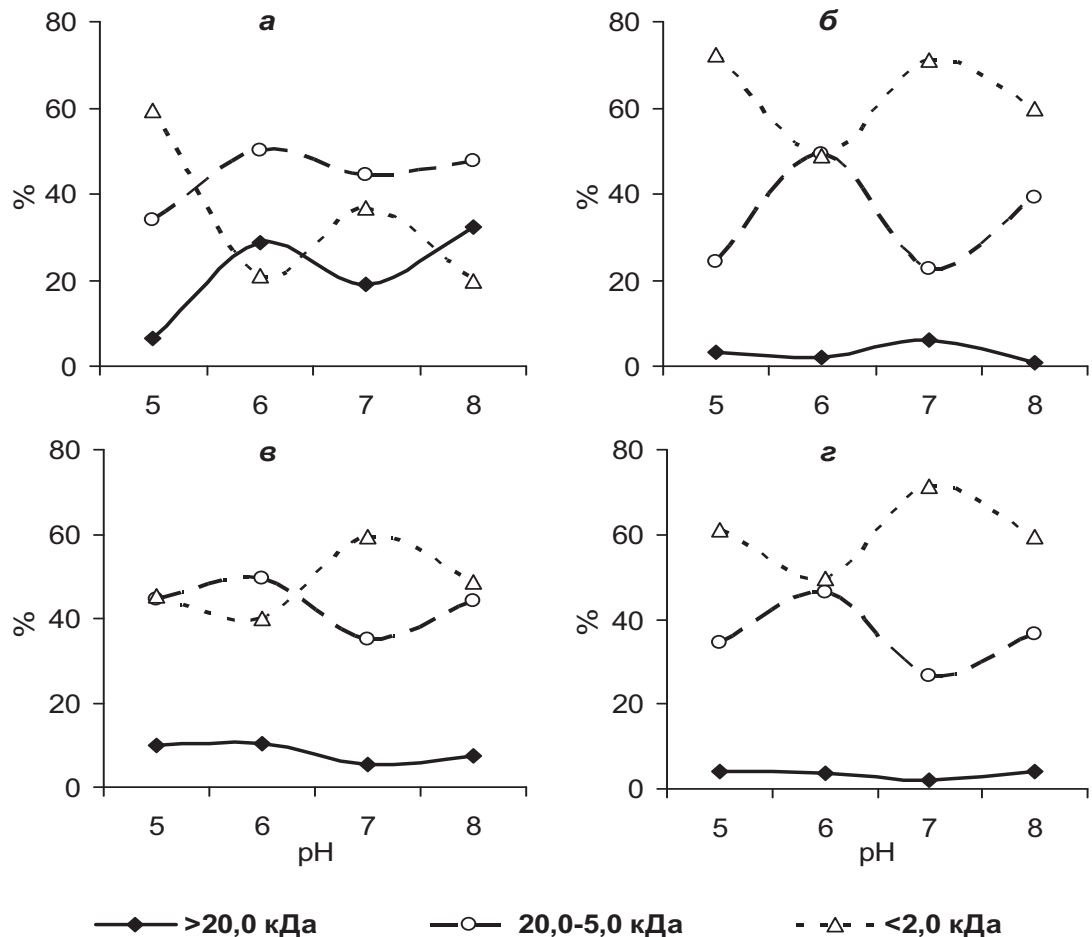
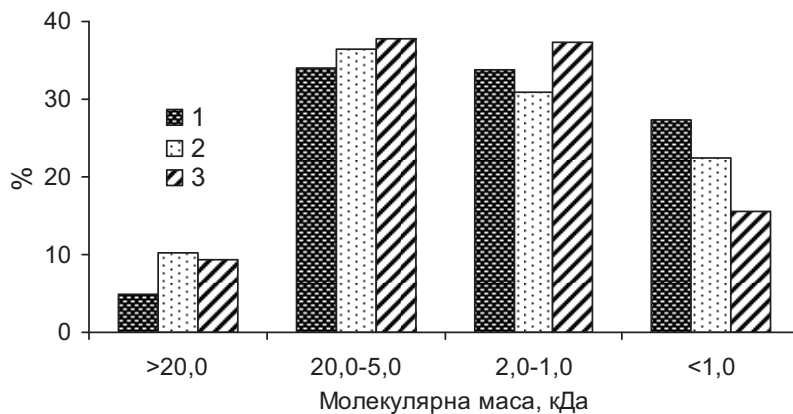


Рис. 4. Зміни молекулярної маси окремих фракцій гумінових і фульвокислот залежно від рН розчину за результатами спектрофотометричних (а, в) та флуоресцентних (б, г) досліджень.  $S_{ГК} 0,5 \text{ г/дм}^3$ ,  $S_{ФК} = 1,0 \text{ г/дм}^3$ .

Результати флуоресцентних досліджень свідчать про те, що вплив рН на молекулярно-масовий розподіл ГК і ФК найпомітніший при значеннях 5,0, 7,0 і 8,0. Але при цьому різко знижується частка високомолекулярних фракцій, зокрема з молекулярною масою 20,0–5,0 кДа, і зростає частка фракції з молекулярною масою, що не перевищує 2,0 кДа. Отже, деяка розбіжність між результатами спектрофотометричних і флуоресцентних досліджень має місце і у даному випадку.

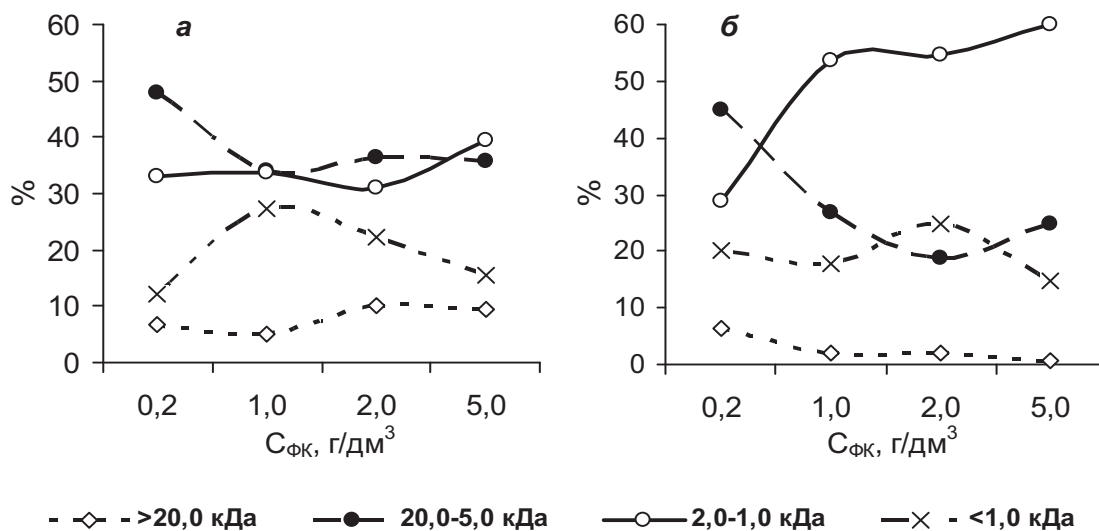
Існує й інша точка зору стосовно розчинів ФК, які, на відміну від ГК, є вільно дисперсними агрегативно-стійкими системами, що мало залежать від

концентрації, величини рН і іонної сили розчину [6]. Наші дослідження деякою мірою свідчать на користь зазначеного, оскільки зростання концентрації ФК у розчині не призводить до виражених змін в молекулярній масі фракцій, одержаних після гель-хроматографічного розділення (рис. 5).



**Рис. 5. Молекулярно-масовий розподіл фульвокислот залежно від їхньої концентрації у розчині (за даними спектрофотометричних досліджень): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 5,0 г/дм<sup>3</sup>; рН 7,0.**

Можна лише констатувати, що із зростанням концентрації ФК частка найменшої за молекулярною масою фракції (<1,0 кДа) знижується, а високомолекулярних, навпаки, дещо підвищується (рис. 6). Але до такої оцінки спонукають результати спектрофотометричних досліджень.



**Рис. 6. Зміни в молекулярно-масовому розподілі фульвокислот залежно від їхньої концентрації у розчині за даними спектрофотометричних (а) та флуоресцентних (б) досліджень при рН 7,0.**

Дані флуоресцентного дослідження показують, що із зростанням концентрації ФК у розчині істотно збільшується частка фракції з невисокою молекулярною масою (2,0–1,0 кДа) і знижується частка високомолекулярних фракцій. Не виключено, що збільшення концентрації ФК у розчині призводить до зміни флуоресцентних властивостей саме цих їхніх фракцій.

Така поведінка досліджуваних ФК зумовлена, найвірогідніше, джерелом походження. Адже у складі ФК, вилучених з бурого вугілля, значну частку складають високомолекулярні фракції, які, напевно, стійкіші до змін рН середовища і концентрації у водному розчині порівняно з фракціями ФК, що знаходяться у поверхневих водах. Серед останніх домінують сполуки з невисокою молекулярною масою (<1,0 кДа) [9].

**Висновки.** У складі досліджуваних ГК та ФК наявні як високомолекулярні сполуки, так і речовини з меншою молекулярною масою, співвідношення між якими може відрізнитися залежно від використаних методів дослідження – спектрофотометричного чи флуоресцентного. В інтервалі рН 5,0–8,0 вплив цього показника на молекулярно-масовий розподіл ГР виявився помітнішим у випадку ГК. За даними спектрофотометричних досліджень, збільшення рН розчину супроводжувалось зростанням частки високомолекулярних фракцій і зниженням частки фракції з меншою молекулярною масою. Результати аналогічних досліджень ФК, як свідчать спектрофотометричні дані, не показали вираженого впливу рН на їхній молекулярно-масовий розподіл, що може бути зумовлено стійкістю самих ФК до таких змін рН. Водночас, результати флуоресцентних досліджень наводять на думку про залежність флуоресцентних властивостей високомолекулярних фракцій як ГК, так і ФК від рН та концентрації у воді. Хоча вплив згаданих чинників не завжди має закономірний характер. Тим не менше, важливо зазначити, що при дослідженні молекулярно-масового розподілу гумусових речовин у поверхневих водах зміна величини рН порівняно з природним значенням може істотно вплинути на сталість співвідношення різних за молекулярною масою фракцій. Певні зміни у зазначеному співвідношенні можливі і у випадку надмірного концентрування проб води, якого не завжди вдається уникнути при таких дослідженнях.

#### Список літератури

1. *Инцкирвели Л.Н.* Исследование и определение форм железа в природных водах : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / Л.Н. Инцкирвели ; ГЕОХИ АН СССР – М., 1975. – 31 с.
2. *Линник П.Н.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Р.П. Линник // Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 81–107.
3. *Линник П.Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
4. *Линник Р.П.* Сосуществующие формы ванадия в природных водах / Р.П. Линник, Т.А. Васильчук, О.А. Запорожец // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 549–563.
5. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : автореф. дисс. на соиск. уч. степени д-ра хим. наук / И.В. Перминова. – М., 2000. – 50 с.
6. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов ; под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.
7. *Сироткина И.С.* Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / И.С. Сироткина ; ГЕОХИ АН СССР. – М., 1974. – 25 с.
8. *Humic substances in soil, sediment and water* / Ed. by G.R.Aiken, D.M.McKnight, R.L.Wershaw and P. MacCarthy. – NY: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
9. *Linnik P.N.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy



metals: case study of the Dnieper reservoirs / P.N. Linnik, T.A. Vasilchuk // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.).– NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series.– Printed in the Netherlands: Springer.– 2005.– Vol. 52.– P. 135–154.

### **Молекулярно-масовий розподіл гумусових речовин залежно від рН та їхньої концентрації у воді**

**Линник П.М., Іванечко Я.С., Линник Р.П., Запорожець О.А.**

*Розглянуто результати спектрофотометричних і флуоресцентних досліджень впливу рН та концентрації гумусових речовин на їхній молекулярно-масовий розподіл. Виявлено, що у складі досліджуваних гумінових і фульвокислот значну частку обіймають високомолекулярні сполуки. Однак співвідношення між високомолекулярними речовинами і сполуками з меншою молекулярною масою за даними обох методів децю різняться. Зростання величини рН в одних випадках призводить до збільшення частки високомолекулярних фракцій (гумінові кислоти), а в інших вплив рН на молекулярно-масовий розподіл проявляється меншою мірою (фульвокислоти). Із збільшенням концентрації фульвокислот у воді знижується частка фракції з найменшою молекулярною масою (<1,0 кДа).*

**Ключові слова:** гумусові речовини; гумінові кислоти; фульвокислоти; молекулярно-масовий розподіл; вплив рН та концентрації.

### **Молекулярно-массовое распределение гумусовых веществ в зависимости от рН и их концентрации в воде**

**Линник П.Н., Иванечко Я.С., Линник Р.П., Запорожец О.А.**

*Рассмотрены результаты спектрофотометрических и флуоресцентных исследований влияния рН и концентрации гумусовых веществ на их молекулярно-массовое распределение. Обнаружено, что в составе исследованных гуминовых и фульвокислот значительную часть составляют высокомолекулярные соединения. Однако соотношения между высокомолекулярными веществами и соединениями с меньшей молекулярной массой, по данным обоих методов, имеют некоторые различия. Увеличение значения рН в одних случаях приводит к возрастанию доли высокомолекулярных фракций (гуминовые кислоты), а в других влияние рН на молекулярно-массовое распределение проявляется в меньшей степени (фульвокислоты). С увеличением концентрации фульвокислот в воде снижается доля фракции с наименьшей молекулярной массой (<1,0 кДа).*

**Ключевые слова:** гумусовые вещества; гуминовые кислоты; фульвокислоты; молекулярно-массовое распределение; влияние рН и концентрации.

### **Molecular weight distribution of humic substances depending on pH and their concentration in water**

**Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zaporozhets O.A.**

*Results of spectrophotometric and fluorescent investigations of influence of pH and humic substances concentration on their molecular weight distribution are considered. It is revealed that in composition of investigated humic and fulvic acids the high-molecular weight fractions are formed the significant part. However the ratios between high-molecular substances and compounds with smaller molecular weight, according to both methods, have some distinctions. The increase in pH value in one cases leads to increase of a share of high-molecular fractions (humic acids), and in others pH influence on molecular-weight distribution is shown to a lesser degree (fulvic acids). With increase in concentration of fulvic acids in water the share of fraction with the least molecular weight (<1,0 kDa) decreases.*

**Keywords:** humic substances; humic acids; fulvic acids; molecular-weight distribution; influence of pH and concentration.

*Надійшла до редколегії 17.02.11*