

ГІДРОХІМІЯ, ЯКІСТЬ ВОДИ

УДК 556.531.3/.4 + 556.551

Н.М. Осадча

ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ПОВЕРХНЕВИХ ВОД БАСЕЙНУ ДНІПРА

Вивчено молекулярно-масовий розподіл гумінових та фульвокислот у розчиненій та завислій формах міграції у поверхневих водах басейну Дніпра, донних відкладах, а також у ґрунтових водах. Показано, що гумінові кислоти є більш високомолекулярними і полідисперсними, а фульвокислоти мають менші молекулярні маси і більше гомогенні. Встановлено, що самоочищення водного середовища від гумусових кислот та зв'язаних з ними речовин відбувається шляхом виведення із фази розчину найбільш високомолекулярних форм. Механізмом цього процесу для гумінових кислот є сорбція на зависях, а для фульвокислот – агрегація мономерів з наступною сорбцією.

Ключові слова: гумінові кислоти, фульвокислоти, полідисперсність, молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл.

Вступ

Протягом тривалого часу досліджень гумусові речовини (ГР) вважалися індивідуальними речовинами, але подальший розвиток методів аналітичної хімії дозволив встановити факт їх неоднорідності і полідисперсності. Відповідно до сучасних уявлень ГР являють собою гетерогенну систему поліелектролітів з набором молекулярних мас (ММ), що змінюються у широкому діапазоні – від сотень до кількох сотень тисяч дальтон (Да). Для характеристики таких систем використовують криву розподілу ММ або молекулярно-масовий розподіл (ММР).

Варіабельність молекулярних мас ГР спричинена різними факторами. Одночасну присутність молекул різних розмірів називають істинною полідисперсністю. Вторинна полідисперсність викликана загальними умовами водного середовища. Зміна іонної сили, рН, наявність полівалентних катіонів, висока концентрація розчину обумовлюють конформаційні зміни молекул ГР внаслідок міжмолекулярної взаємодії та за рахунок здатності ГР утворювати

асоціати. Існує залежність зменшення агрегатної нестійкості ГР зі збільшенням їхніх молекулярних мас [8].

У зв'язку зі сказаним необхідно розрізнити ММ структурних одиниць, макромолекул гумусових кислот та їх асоціатів.

За Шеффером і Ульріхом [цит. за 18] ММ найменших структурних одиниць ГР становить 0,6-0,9 кДа, а ММ асоціатів зростає до 5-30 кДа.

Орловим Д.С. [12, 13] розрахована нижня межа ММ гумінових (ГК) і фульвокислот (ФК), що для різних типів ґрунтів становить 0,31-1,61 кДа та 0,38-1,78 кДа відповідно. За даними [23] ММ ГК, виділених із різних об'єктів навколишнього середовища, змінюються у межах від 0,5 до 1000 кДа, а для ФК нижньою межею ММ було 0,2 кДа.

За умов рН поверхневих вод (рН = 6-10) у складі розчинених у воді ГР домінують їх асоціати, серед яких ММ ФК сягає 1-5 кДа [4, 5].

На відміну від поширеної думки про межі варіювання ММ ГК від сотень до кількох сотень тисяч Да, у [16] показано, що середньозважені ММ препаратів ГК різного походження та фракційного складу коливаються у значно вужчих межах – від 6 кДа до 22,6 кДа.

Наявна в літературі різноманітність оцінок ММ ГР викликана їх структурною нестійкістю і утворенням або, навпаки, пептизацією асоціатів за різних фізико-хімічних умов об'єктів довкілля.

Полідисперсність ГР призводить до значних ускладнень у разі встановлення молярної концентрації ГР для виконання хімічних розрахунків за участю ГР. В окремих випадках, наприклад, при вивченні розподілу металів за формами, користуються масовою концентрацією ГР (мг/дм³). Виправданим є також застосування середньочислової (\overline{M}_n) або середньозваженої ММ (\overline{M}_w), оскільки властивості полідисперсної речовини переважно залежатимуть від тієї фракції, вміст якої є найбільшим. В оглядовій роботі [7] показано, що \overline{M}_w ГК річкових та озерних вод змінюються у межах від 5,2 до 28,9 кДа, а відповідні характеристики для ФК – від 1,3 до 16,7 кДа. Для ФК, виділених із води оз. Велике Мещерське, \overline{M}_w за рН 3, 4, 5 становила 0,5 кДа, 1,5 кДа та 2 кДа відповідно [17], а \overline{M}_w ФК, виділених із води Москви-ріки за рН 3, 4, 5 становила 0,286 кДа, 0,747 кДа та 2,44 кДа відповідно [3].

Під час дослідження участі ГР у зв'язуванні металів доцільно користуватися еквівалентною концентрацією, яка відображає вміст металозв'язуючих центрів. Еквівалентна маса ФК (за визначенням [4]) становить ~ 120 Да, а відповідна величина ГК [24] ~ 150 Да.

У цій роботі було поставлено завдання систематичного дослідження полідисперсності гумусових речовин у різних середовищах водних екосистем поверхневих вод (вода, зависі, донні відклади) та окремих складових ґрунтових вод.

Матеріали і методи

У роботі використано матеріали, отримані в УкрНДГМІ під час проведення комплексних досліджень на різних водних об'єктах України протягом 1997-2008 рр.

Згідно з фракційно-груповим аналізом гумусових речовин вивчали їхні дві основні фракції – гумінові та фульвокислоти.

Гумінові- та фульвокислоти виділяли із попередньо профільтрованих через мембранний фільтр ($\mu = 0,45$ мкм) проб води за схемою, описаною в [4, 9, 19].

Для вилучення завислих форм ГР фільтр заливали 30 см^3 $0,3 \text{ моль/дм}^3$ NaOH і витримували 1 добу. Наступний аналіз проводили аналогічно до розчинених форм.

Для дослідження молекулярно-масового розподілу ГР застосували метод гель-фільтрації на нейтральних гелях марки Sephadex G-25 та G-75. Заповнені гелем скляні колонки калібрували альбуміном (68 кДа), міоглобіном (17,8 кДа), дактиноміцином (1,2 кДа), поліетиленгліколями з молекулярними масами від 0,4 до 4 кДа, глюкозою (0,18 кДа). Для визначення вільного об'єму колонок застосували блюдекстран (MM 2000 кДа).

Середньочислові та середньозважені молекулярні маси ГР розраховували загальноприйнятими методами.

Результати та їх обговорення

Гумусові речовини утворюються переважно у ґрунтовому покриві і внаслідок процесу зовнішнього вологообміну надходять у поверхневі води, проникають у глибокі шари ґрунту та в ґрунтові води, зазнаючи на цьому шляху значних перетворень. Характер поведінки ГР у навколишньому середовищі в основному обумовлений їх розподілом за розміром часток.

У численних дослідженнях різних типів зональних ґрунтів [10-13, 20] встановлено полімодальний характер розподілу ГР і знайдено як

найбільш високомолекулярні, так і найменші за молекулярними масами фракції.

Ми вивчали виділений із торфу препарат ГК виробництва Олайнського заводу, який був попередньо розчинений у 0,1 % NaOH. За результатами гель-хроматографічного розділення препарат ГК характеризувався набором різних ММ, крива розподілу яких була досить чітко структурована. Більшу частину (69 %) становили низькодисперсні фракції з ММ більш як 30 кДа, вміст відносно низькомолекулярних речовин (< 0,25-5 кДа) досягав трохи більше чверті, а кількість середніх за ММ речовин була незначною (5 %). Величини \overline{M}_n та \overline{M}_w , розраховані на основі цих даних, були близькими, що характерно для більш монодисперсних систем. Їхні абсолютні значення становили 41,5 кДа та 59,0 кДа відповідно. Ступінь полідисперсності за $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ дорівнював 1,42. Таким чином, досліджений препарат належить до переважно високомолекулярних та достатньо малодисперсних речовин.

У процесах водного та речовинного кругообігу надзвичайно важливою є роль ґрунтових вод, що пов'язано із межовим характером їх розміщення між атмосферою і частиною літосфери. Ґрунтові води є найбільш активною ланкою у трансформації вод суші [2]. Під час просочування атмосферних опадів через ґрунтовий комплекс відбувається вилуговування частини ГР і наступна їх міграція з латеральним (горизонтальним) і вертикальним стоком ґрунтових вод.

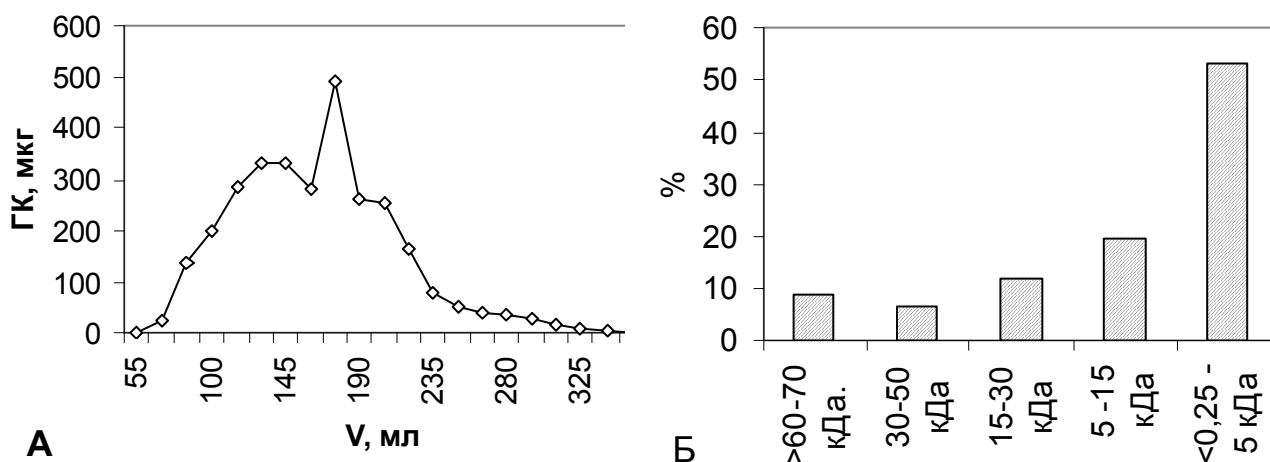


Рис. 1. Крива виходу гумінових кислот підґрунтового стоку дослідної ділянки с. Копачі (Київська обл.) на Sephadex G-75 (А) та оцінка молекулярно-масового розподілу гумінових кислот підґрунтового стоку за результатами фракціонування (Б)

Для оцінки характеристик ММР гумусових кислот ґрунтового стоку було проведено штучне дощування дослідної ділянки, отримано підґрунтовий стік та вивчено ММР гумінових кислот, які мігрують у його складі. Основну частку (53 %) розчинених у воді ГК становила їхня найбільш високодисперсна фракція (< 0,25-5 кДа) (рис. 1). Вміст високомолекулярних часток (> 60-70 кДа) був найменшим (~ 9,0 %).

Величина \overline{M}_n , розрахована на основі зазначених даних, становила 14,3 кДа, а \overline{M}_w – 38,9 кДа. Ступінь полідисперсності за співвідношенням $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ досягав 2,72. Порівнюючи зазначені характеристики ГК підґрунтового стоку з даними, отриманими нами для препарату ГК, можна бачити, що останні мають більш низьку молекулярну масу та є більш високодисперсними. Це говорить про те, що внаслідок контакту атмосферних опадів з ґрунтами у фазу розчину переходять менші за молекулярною масою фракції ГК, що обумовлює їхню більшу міграційну здатність.

Фульвокислоти підґрунтового стоку порівняно з ГК значно більше гомогенні. ММР вказаних ФК має фактично двомодальний характер (рис. 2, 3). У їхньому складі переважне значення набуває найбільш високомолекулярна фракція з ММ > 1000 Да, відносний вміст якої становить 42 %.

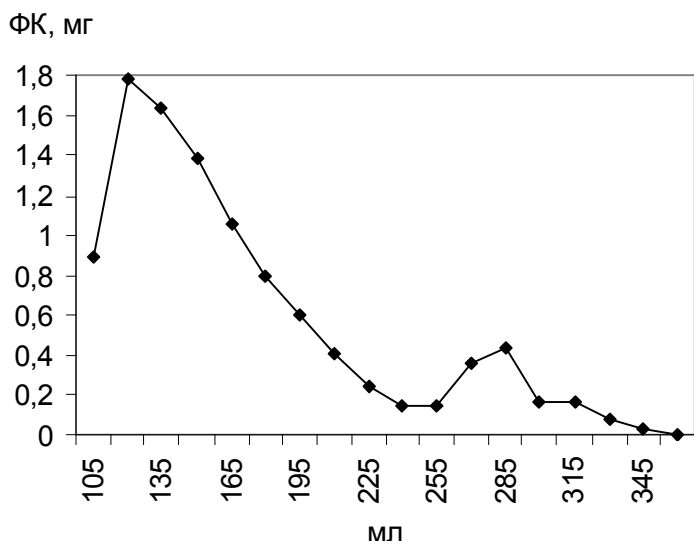


Рис. 2. Результати елюювання фульвокислот, виділених із підґрунтового стоку дослідної ділянки с. Копачі (Київська обл.), 29.07.1998 р., на Sephadex G-25

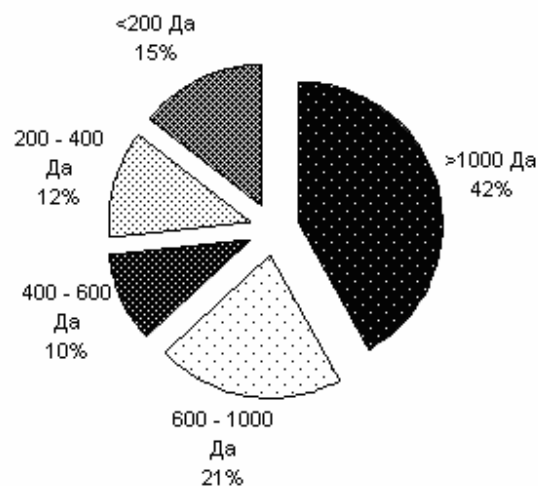


Рис. 3. Молекулярно-масовий розподіл фульвокислот, виділених із підґрунтового стоку дослідної ділянки с. Копачі (Київська обл.), 29.07.1998 р.

Кількісний вміст найменших за ММ фракцій 200-400 Да та < 200 Да досягає 37 %. Вищенаведені дані значно відрізняються від тих, які отримано нами в результаті експериментальних робіт з вивчення розчинення ФК ґрунтів. Було встановлено, що більше 70 % ФК надходять у воду у вигляді речовин з ММ не більш як 200-400 Да.

Пояснення вказаного протиріччя, на наш погляд, криється у тому, що ГР є термодинамічно нестійкими речовинами і здатні легко утворювати асоціати. У підґрунтового стоці концентрації ФК були високими і досягли 85 мг/дм³, що й стало причиною міжмолекулярної взаємодії й утворення асоційованих форм ФК.

Величина \overline{M}_n ФК, розрахована на основі зазначених даних, становила 795 Да, а \overline{M}_w – 1041 Да. Ступінь полідисперсності за співвідношенням $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ досягав 1,31. Як видно, характеристики ММ ФК і ступеня їх полідисперсності значно нижчі за аналогічні показники ГК.

За результатами гель-хроматографічного розділення ГК поверхневих вод басейну Дніпра визначено відносний вміст окремих за дисперсністю фракцій ГК, осереднені дані про величину яких у різних водних об'єктах наведено у табл. 1. Фракції А і В розглядалися нами як високомолекулярні, С та D вважалися середніми за ММ, а Е віднесена до низькомолекулярних речовин.

Таблиця 1

Осереднений вміст різних за дисперсністю фракцій гумінових кислот, розчинених у поверхневих водах басейну Дніпра

Водний об'єкт	Вміст фракції, %				
	ММ >60 – 70 кДа	ММ 30-50 кДа	ММ 15-30 кДа	ММ 5-15 кДа	ММ < 0,25-5 кДа
	А	В	С	Д	Е
водосховища Дніпр. каскаду	9,9±1,3	5,8±0,47	9,5±0,9	18,3±1,8	56,5±2,5
р. Прип'ять	10,9±2,0	9,3±1,1	10,6±1,2	17,2±1,7	60,0±3,1
р. Десна	15,2±7,4	5,5±1,3	10,1±1,5	20,5±2,6	48,5±7,4
р. Горинь	7,5±3,5	3,9±2,0	7,4±4,8	17,0±5,9	64,5±9,1
р. Случ	16,9±17,8	4,7±3,6	9,8±6,7	23,6±9,5	45,0±1,5
р. Уж	7,11	4,4	9,8	23,3	55,4
у середньому	8,5±1,1	4,9±0,5	9,7±0,6	20,9±1,2	53,8±2,2

Для ГК поверхневих вод подібно до препарату ГК та підґрунтового стоку також була характерна значна полідисперсність. Однак, на відміну

від препарату торф'янистих ґрунтів, у складі водних ГК близько половини і вище складали високодисперсні речовини фракції Е (< 0,25-5 кДа). Вміст середніх за ММ ГК фракцій D змінювався у межах 17-20 %. Відносна кількість високомолекулярних фракцій А та В коливалася у межах 7,1-16,9 % та 4,4-9,3 % відповідно.

На основі наведених результатів та даних, отриманих нами раніше [14, 15], можна зробити висновок, що найбільшу здатність до розчинення мають відносно тонкодисперсні фракції ГК з найменшою ММ, а їхні більш високомолекулярні низькодисперсні частки схильні до утримання у ґрунтовому покриві.

Оцінку ефективних ММ ГК різних об'єктів поверхневих вод басейну Дніпра та ступінь їх полідисперсності $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика молекулярних мас гумінових кислот, розчинених у поверхневих водах басейну Дніпра

Водний об'єкт	\overline{M}_n , кДа	\overline{M}_w , кДа	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
водосховища Дніпров. каскаду	12,5±1,0	35,0±1,9	2,88±0,2
р. Прип'ять	13,1±1,8	35,4±2,9	2,82±0,2
р. Десна	17,7±4,9	50,4±7,0	3,05±0,4
р. Горинь	11,3±0,1	35,6±7,5	3,33±0,6
р. Случ	18,6±8,0	45,0±14,0	2,44±0,3
р. Уж	12,3±3,3	34,0±8,2	2,77±0,1
у середньому	13,2±0,8	36,1±1,5	2,86±0,1

Діапазон зміни \overline{M}_w ГК поверхневих вод був незначним і складав 36,2-46,5 кДа (табл. 2). Аналогічний показник для ГК ґрунтів за даними [11] має значно ширші межі – 5-600 кДа. Співвідношення $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ у воді змінювалось від 2,50 до 3,32, тобто ступінь полідисперсності водних ГК є відносно невисоким порівняно з ґрунтами, де він досягає 10 і більше одиниць [20]. Висловлено припущення [16], що це пов'язано з практичною відсутністю полісахаридних фрагментів у макромолекулах водних ГК.

ММР ГК поверхневих вод і вод латерального стоку має ідентичний характер, на основі чого зроблено висновок, що основний перерозподіл ГК між твердою і рідкою фазами відбувається у поровому розчині

грунтів, а у річковому руслі спостерігається лише наступне розбавлення ГК.

Дисперсність ГК, крім особливостей їхньої поведінки у водному розчині, також істотно впливає й на хімічні властивості ГК. Менші за розміром фракції ГК порівняно з фракціями більшого розміру містять більш здатні до заряджання функціональні групи та більший процент ароматичного вуглецю, а процент аліфатичного вуглецю, навпаки, збільшується із збільшенням ММ [21].

За результатами фракціонування ФК на гелі Sephadex G-25 у їхньому складі виявлено фракції, ММ яких змінювались від > 1 кДа до $< 0,2$ кДа.

Порівняно з ГК фульвокислоти поверхневих вод мають менші ММ, а також більш гомогенні і високодисперсні. За результатами фракціонування встановлено ММР ФК різних водних об'єктів басейну Дніпра (табл. 3).

Таблиця 3

Осереднений вміст різних за дисперсністю фракцій у фульвокислотах, розчинених у поверхневих водах басейну Дніпра

Водний об'єкт	Вміст фракції, %				
	ММ ≥ 1 кДа	ММ 0,6 – 1,0 кДа	ММ 0,4- 0,6 кДа	ММ 0,2- 0,4 кДа	ММ $\leq 0,2$ кДа
	А	В	С	Д	Е
водосховища дніпров. каскаду	27,5 \pm 2,2	19,8 \pm 1,2	10,2 \pm 0,5	16,3 \pm 1,4	26,2 \pm 2,1
р. Прип'ять	29,0 \pm 3,9	20,9 \pm 2,1	10,3 \pm 1,0	22,1 \pm 13,6	23,6 \pm 3,4
р. Десна	34,8 \pm 9,2	20,4 \pm 2,9	9,5 \pm 1,7	12,6 \pm 2,5	22,6 \pm 3,2
р. Горинь	27,7 \pm 3,2	20,5 \pm 2,6	9,9 \pm 1,7	15,1 \pm 0,3	26,8 \pm 7,2
р. Случ	34,0 \pm 15,7	24,7 \pm 10,3	10,6 \pm 4,7	12,9 \pm 5,8	20,8 \pm 12,0
р. Уж	22,8	22,3	12,1	18,5	24,3
у середньому	28,4 \pm 1,8	20,3 \pm 0,9	10,1 \pm 0,4	17,4 \pm 3,6	25,2 \pm 1,6

Характерно, що вміст найбільш високомолекулярної фракції ФК (ММ ≥ 1 кДа) та фракції Е з найменшою молекулярною масою (ММ $\leq 0,2$ кДа) є близьким – 22,8-31,7 кДа та 20,8-26,8 кДа відповідно і за абсолютними значеннями переважає вміст інших фракцій. У меншій кількості виявлено ФК з ММ 0,6-1,0 кДа – 19,8-24,7 %.

Виходячи з розрахункової ММ структурної комірки ФК, яка для різних типів ґрунтів становить 380-450 Да [13, 18], фракцію D і Е вважали

мономерами ФК. Таким чином, біля 42-46 % ФК у поверхневих водах знаходиться у вигляді мономерів. У той же час ММР ФК ґрунтових вод латерального стоку, як було показано вище (див. рис. 3), відрізняється від аналогічних показників поверхневих вод, а крива розподілу їх ММ є фактично двомодальною. У складі ФК ґрунтових вод переважне значення набуває найбільш високомолекулярна фракція А, відносний вміст якої становить 42 %. Кількісний вміст мономерів (фракція D та E) досягає 37 %. Це свідчить про те, що після надходження ґрунтових вод у річкове русло ФК зазнають часткової пептизації.

У табл. 4 представлена оцінка ефективних ММ ФК різних об'єктів поверхневих вод басейну Дніпра та ступінь їх полідисперсності.

Таблиця 4

Характеристика молекулярних мас фульвокислот, розчинених у поверхневих водах басейну Дніпра

Водний об'єкт	\overline{M}_n , Да	\overline{M}_w , Да	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Україна в цілому	645,0±20,8	1193,7±44,3	1,9±0,1
водосховища. дніпров. каскаду	626,2±25,4	1343,7±51,2	2,1±0,1
р. Прип'ять	674,5±46,9	934,6±41,5	1,4±0,1
р. Десна	706,6±76,0	995,0±59,2	1,4±0,1
р. Горинь	632,2±61,4	957,2±18,3	1,5±0,1
р. Случ	735,5±112,4	980,9±161,2	1,3±0,2
р. Уж	603,6	906,7	1,5

Середньочислові молекулярні маси ФК різних об'єктів мало відрізняються, найбільших значень вони набувають у річках Десна та Случ – 706,6 Да та 735,5 Да відповідно (табл. 4). Середньозважені ММ ФК річок переважно коливаються у вузьких межах – 934-995 Да і мають ступінь полідисперсності 1,3-1,5, що значно нижче порівняно з аналогічними даними, отриманими нами для ГК.

Порівнюючи \overline{M}_n та \overline{M}_w ФК поверхневих і ґрунтових вод латерального стоку слід зазначити, що останні мають дещо вищі показники – 795,5 Да та 1041,5 Да. Це ще раз говорить про розвиток процесів асоціації ФК у ґрунтових водах внаслідок значного зростання їх концентрацій.

У водосховищах дніпровського каскаду середньозважена ММ ФК досягає найбільшого для поверхневих вод значення – 1343 Да, також

найбільшим є і ступінь полідисперсності ФК – 2,1, що більше за відповідні значення у ґрунтових водах. Очевидно, після їх надходження у водні об'єкти, саме у водоймах з уповільненим стоком, ФК зазнають найбільших трансформаційних змін.

Зміни ММ ФК впливають і на їхні хімічні властивості [1, 6, 22]. Встановлено, що для ФК торфу зменшення ММ призводить до збільшення карбоксильних і фенольних груп, а також до структурної перебудови і зростання карбоксильних груп на бензольних кільцях [цит. за 18].

Сезонні особливості молекулярно-масового розподілу гумусових речовин поверхневих вод

Вищенаведені дані дозволили зробити висновок, що у водний розчин потрапляють більш низькомолекулярні фракції ГР, а за час їхньої міграції у річкових водах ММР ГР зазнає певних змін.

Сезонні відмінності вмісту різних за дисперсністю фракцій ГК у воді р. Прип'ять та Київського водосховища наведено на рис. 4, 5.

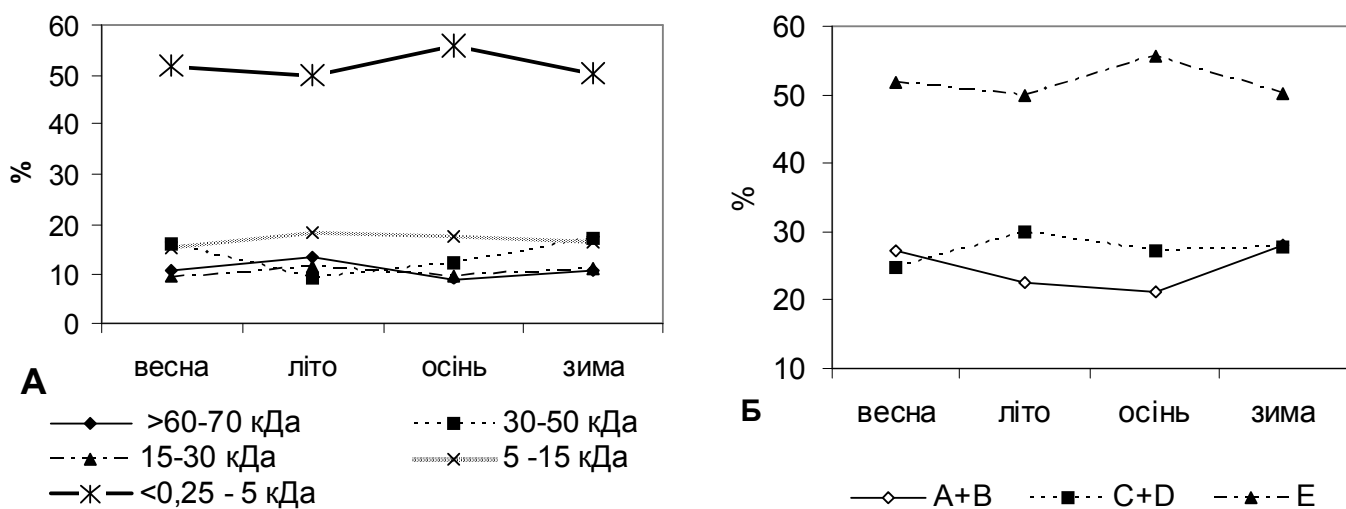


Рис. 4. Сезонні зміни молекулярно-масового розподілу гумінових кислот у воді р. Прип'ять: А – різних за дисперсністю фракцій гумінових кислот; Б – високомолекулярних (А+В), середніх за молекулярними масами (С + D) та низькомолекулярних (Е) фракцій гумінових кислот

На рисунках подано як всі розмірні фракції ГК, так і об'єднані (для більшої наочності) за умовними групами, що вказувалось вище: А+В –

високомолекулярні; C+D – середні за розміром та E – низькомолекулярні (рис. 4 Б; рис. 5 Б).

Відповідно до отриманих даних, очевидним є факт, що серед різних за дисперсністю фракцій ГК у всі сезони у водній фазі домінує найменш низькомолекулярна фракція E. Відносний вміст найбільш високомолекулярної фракції A+B поступово зменшувався протягом весняно-осіннього періоду. Під час зимової межени вміст зазначеної фракції (A+B), навпаки, збільшився.

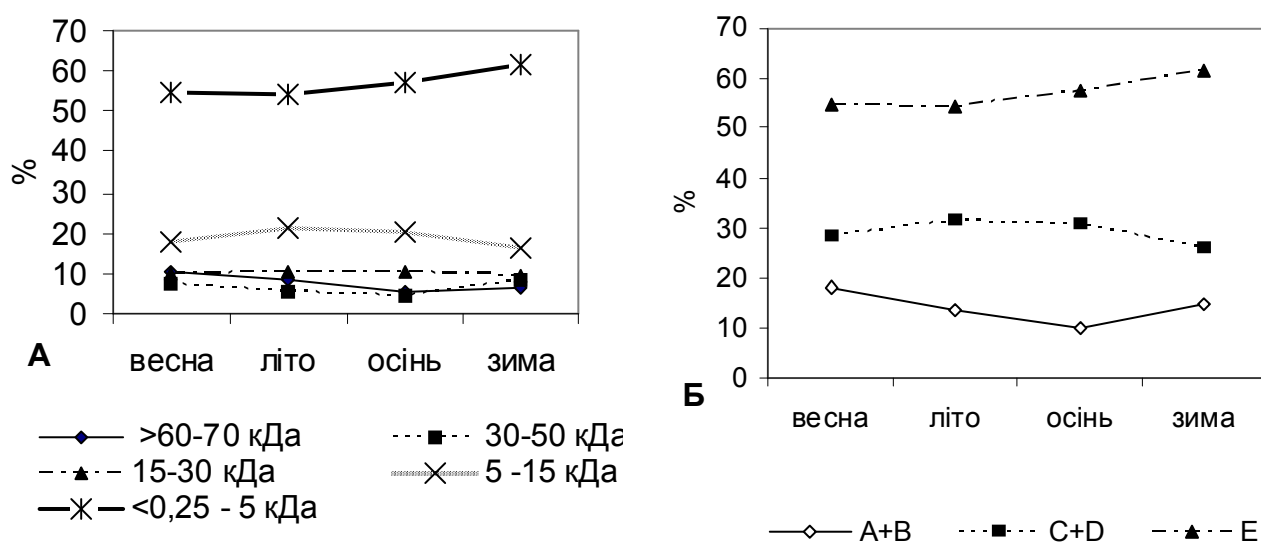


Рис. 5. Сезонні зміни молекулярно-масового розподілу гумінових кислот у воді Київського водосховища: А – різних за дисперсністю фракцій гумінових кислот; Б – високомолекулярних (A+B), середніх за молекулярними масами (C + D) та низькомолекулярних (E) фракцій гумінових кислот

Таким чином, можна зробити висновок, що протягом року ГК зазнають значних перетворень. У весняний період, після надходження у русло річки гумусу переважно теригенного походження у складі ГК спостерігається найбільша частка високомолекулярних фракцій. Оскільки високомолекулярні частки мають найбільшу спорідненість до сорбції на зависях, вони поступово виводяться із фази розчину, що призводить до зсуву ММР ГК у літній період у бік збільшення дисперсності ГК. В осінній період, після відмирання планктону, у воду надходить значна кількість «планктогенного гумусу», поступове укрупнення часток якого

призводить до незначного зростання високомолекулярних форм ГК у зимовий період.

Особливістю річного ходу ММР ФК є те, що порівняно з ГК, найменша за ММ фракція не домінує протягом усього року (рис. 6, 7).

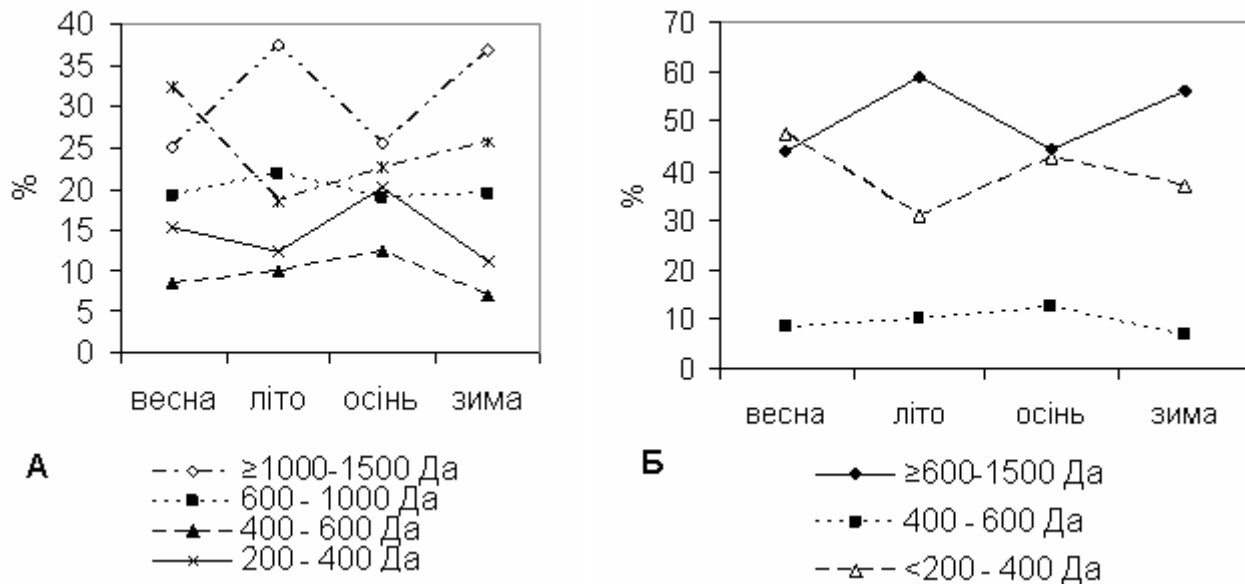


Рис. 6. Сезонні зміни молекулярно-масового розподілу фульвокислот у воді р. Прип'ять: А – різних за дисперсністю фракцій гумінових кислот; Б – високомолекулярних ($\geq 600-1500$ Да), середніх за молекулярними масами ($400-600$ Да) та низькомолекулярних ($\leq 200-400$ Да) фракцій фульвокислот

У весняний період у складі ФК різко зростає кількість мономерних форм, їхній вміст набуває найбільших за рік значень і переважає кількість усіх інших дисперсних форм ФК. Очевидно, що таке зростання пов'язано із вимиванням ФК із поверхні водозбору, які надходять переважно у вигляді мономерів з ММ не більш як 400 Да.

З настанням літньо-осінньої межени вміст мономерних форм ФК скорочується вдвічі, відповідно пропорційно зростає кількісний вміст найбільшої за ММ фракції ФК – більше 1 кДа. І тільки наприкінці осені, у жовтні, коли відбувається масове відмирання планктону і утворення «водного «гумусу», вміст мономерних форм знову зростає. Такий характер зміни ММР переконливо свідчить, що основні перетворення розчинених у воді ФК відбуваються завдяки їхній асоціації і утворення більш крупних форм внаслідок міжмолекулярної взаємодії.

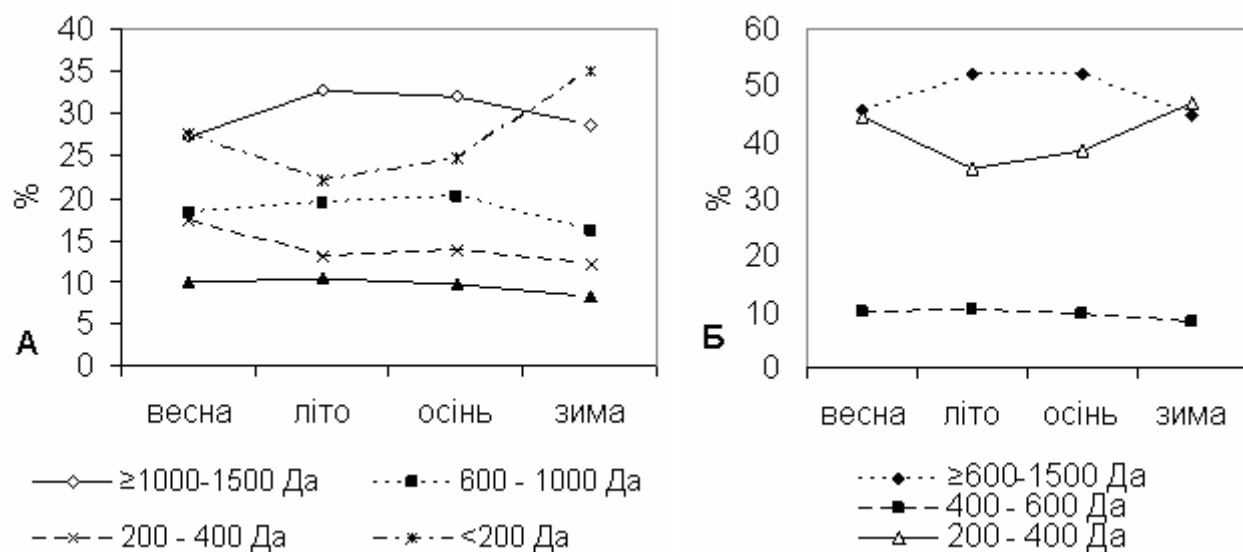


Рис. 7. Сезонні зміни молекулярно-масового розподілу фульвокислот у воді Київського водосховища: А – різних за дисперсністю фракцій гумінових кислот; Б – високомолекулярних ($\geq 600-1500$ Да), середніх за молекулярними масами (400-600Да) та низькомолекулярних ($\leq 200-400$ Да) фракцій фульвокислот

Територіальні особливості молекулярно-масового розподілу гумусових речовин

Для просторових особливостей диференціації ММР ГК очевидним є абсолютне переважання тонкодисперсної фракції ГР, вміст якої, серед вивчених нами річок, коливався від близько 50 % до 65 %. Звертає увагу істотний вміст високомолекулярної фракції А+В, що у воді річок Прип'ять, Десна, Случ досягав більш як 20 %. У басейнах Прип'яті і Случі, на нашу думку, значна частка вказаної фракції пов'язана із заболоченістю, а у басейні р. Десни – із високою швидкістю течії, що сприяє утриманню в розчині більш крупних колоїдних форм.

Цікавий характер має зміна ММР ГК у водосховищах дніпровського каскаду (рис. 8). Вміст найбільш тонкодисперсної фракції у цілому зростає від верхнього водосховища до нижнього. При цьому у Київському, Канівському та Кременчуцькому водосховищах її частка коливається у незначних межах – 53-56 %. У Дніпродзержинському, Дніпровському та Каховському водосховищах вміст зазначеної фракції відповідно становить 58 %, 66,5 % та 67,5 %, що пов'язано з більш високою продуктивністю зазначених водосховищ та надходженням «планктогенного» гумусу.

Вміст середньомолекулярної фракції (C+D) поступово зменшується по довжині каскаду і зростає тільки у високопродуктивному Каховському водосховищі.

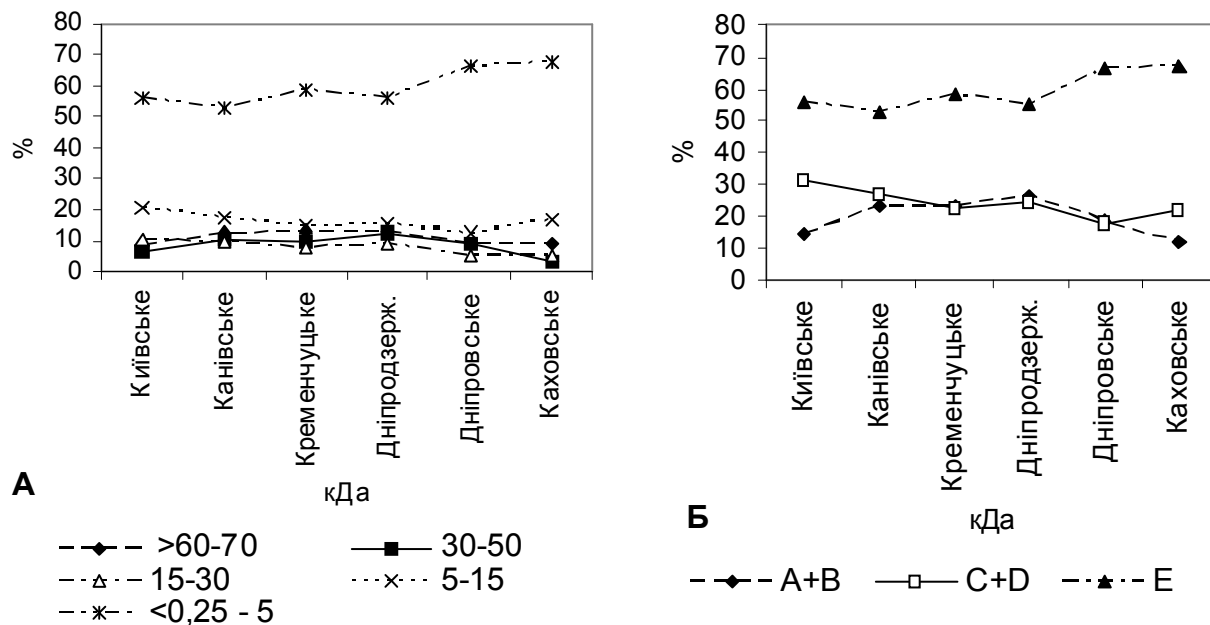


Рис. 8. Зміна молекулярно-масового розподілу ГК (А) та вмісту високо-, середньо- та низькомолекулярних фракцій ГК (Б) за довжиною дніпровського каскаду

Відносна частка найбільш високомолекулярної фракції (A+B) зростає від 14% у Київському водосховищі до 25,8% у Дніпродзержинському і різко зменшується у двох останніх водосховищах каскаду. Зростання цієї фракції викликане бічним надходженням вод приток. Як було вже показано вище, відносний вміст такої ж фракції ГК у водах р. Десни був найбільшим серед досліджених річок і досягав 20,7%. Це припущення підтверджується також даними, які показують, що на тих ділянках водосховищ, де бічне надходження відсутнє, найбільш високомолекулярна фракція, навпаки, поступово виводиться із фази розчину (рис. 9)

Найбільша кількість високомолекулярних часток ФК (фракція А), подібно до ГК, відзначається у річках Десна, Случ та Прип'ять, що, як уже зазначалося, обумовлено високою швидкістю течії, яка сприяє утриманню у розчині більш крупних часток.

Зміна ММР ФК по довжині каскаду дніпровських водосховищ показана на рис. 10 і, як видно, має ідентичну до ГК направленість.

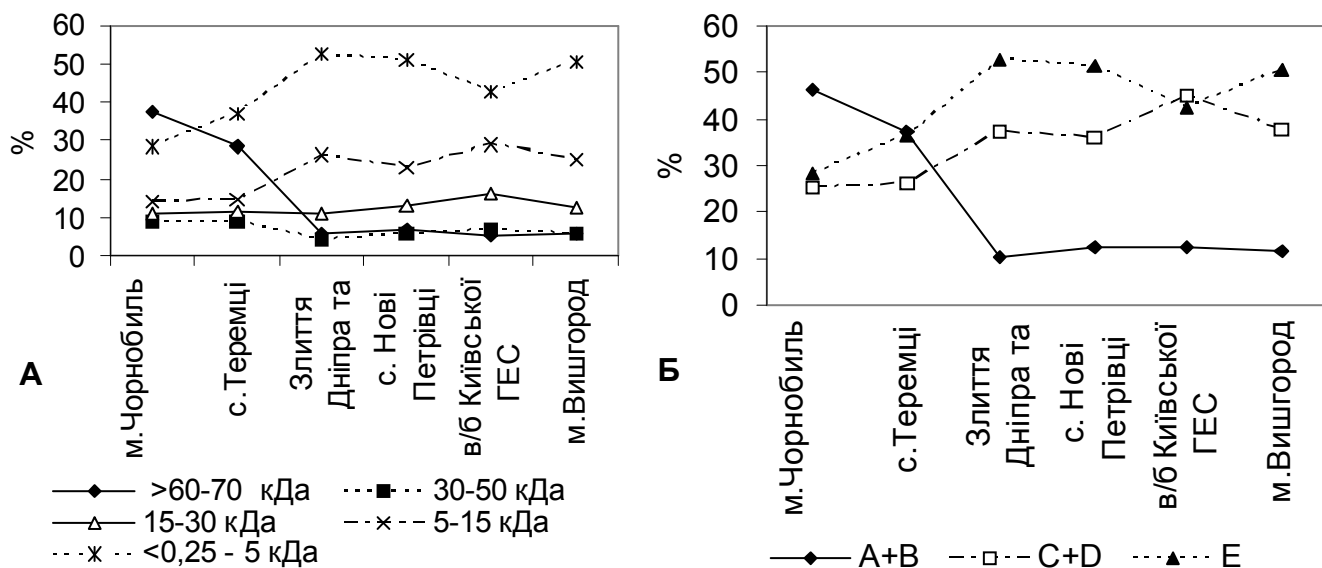


Рис. 9. Зміна молекулярно-масового розподілу ГК (А) та вмісту високо-, середньо- та низькомолекулярних фракцій ГК (Б) у воді Київського водосховища протягом 21-25 липня 2001 р.

У цілому характерна тенденція до виведення із фази розчину найбільш високомолекулярної фракції (0,6-1,0 кДа і більше), вміст якої від верхнього до нижнього водосховища зменшився на 10 %.

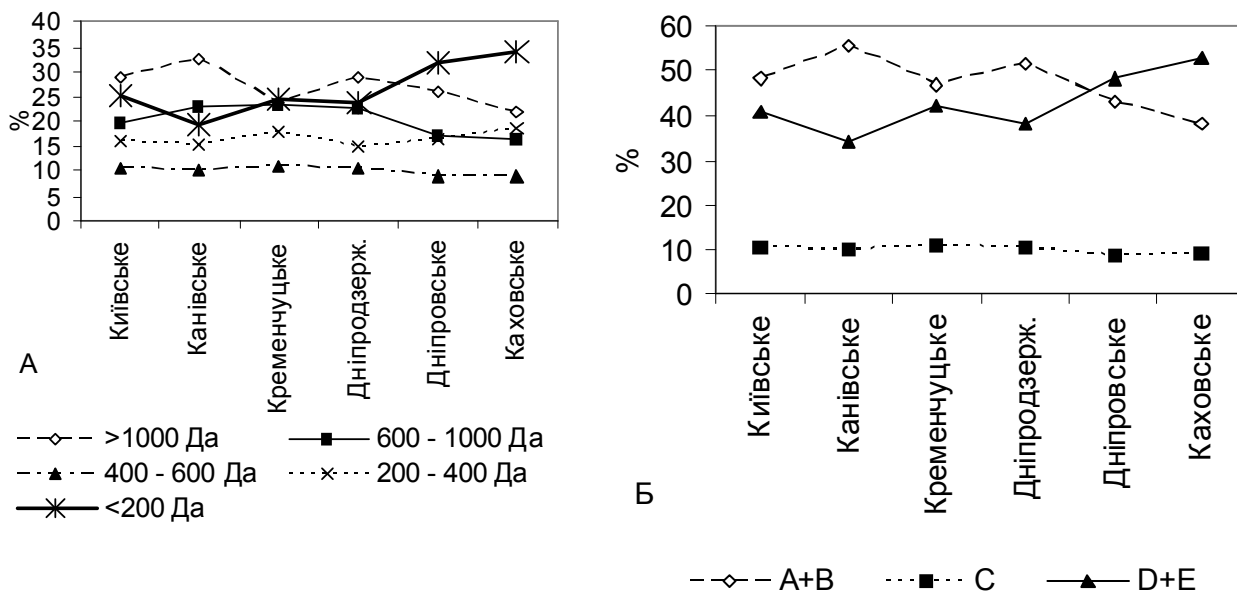


Рис. 10. Зміна молекулярно-масового розподілу ФК (А) та вмісту високо-, середньо- та низькомолекулярних фракцій ФК (Б) по довжині Дніпровського каскаду

Спостерігаються локальні підвищення вмісту вказаної фракції ФК в районі Канівського та Кременчуцького водосховищ, причини чого були обговорені вище, оскільки аналогічні особливості були відзначені також і для ходу змін високомолекулярної фракції ГК.

Пропорційно до зменшення високомолекулярної фракції ФК по довжині дніпровського каскаду зростає кількісний вміст найменшої за дисперсністю фракції (менше 0,4 кДа), а саме від 41,8 % у Київському водосховищі до 52,8 % у Каховському.

Вміст фракції з ММ 0,4-0,6 кДа, що вважалася нами за середньомолекулярну, практично не зазнавав змін.

Розглядаючи зміни ММР у межах Київського водосховища, яке завдяки своєму географічному положенню приймає основну частину теригенного гумусу, можна відзначити швидке зменшення найбільш високомолекулярної фракції ФК. Найбільш істотно цей процес проявляється в районі злиття Дніпровського та Прип'ятського відрогів Київського водосховища, де кількісний вміст відповідної фракції фульвокислот зменшується на 10-30 % (рис. 11).

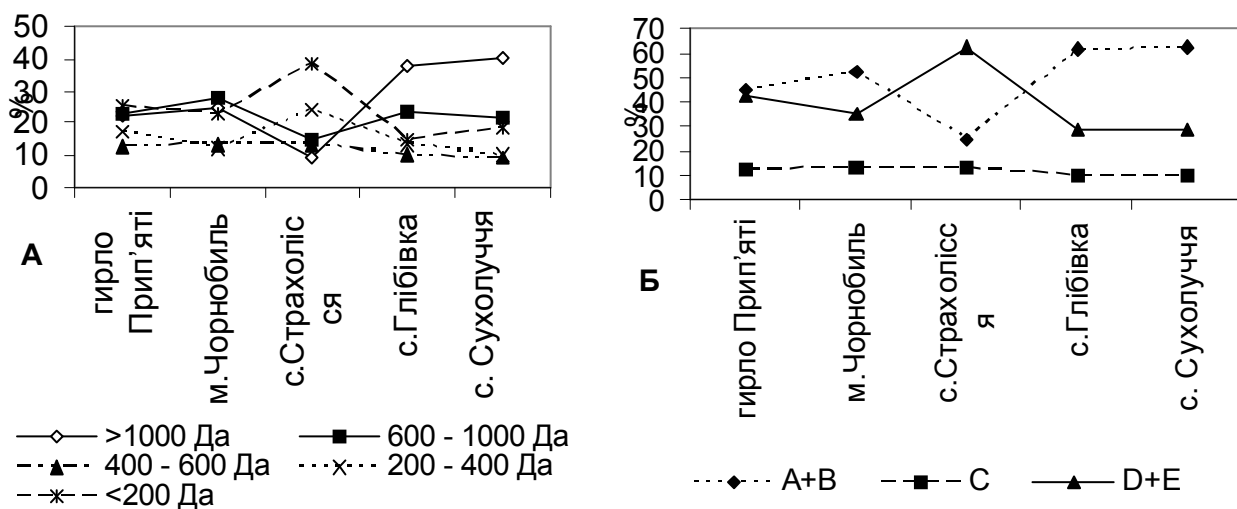


Рис. 11. Зміна молекулярно-масового розподілу ФК (А) та вмісту високо-, середньо- та низькомолекулярних фракцій ФК (Б) у воді Київського водосховища протягом 21-25 липня 2001 р.

Однак, на відміну від ГК, в районі пригреблевої ділянки водосховища вміст високомолекулярної фракції ФК знову зростає, що пояснюється кількома причинами: надходженням вод р. Десна, води якої містять близько 35 % вказаної фракції ФК та, можливо, асоціацією

менших за ММ ФК, що містяться у розчині, адже їх кількість залишається ще високою.

Отримані результати дозволили зробити висновок, що основні трансформаційні зміни, які зазнають ФК у водоймах з уповільненим стоком, стосуються виведення найбільшої за ММ фракції із фази розчину і депонування її у донних відкладах.

Молекулярно-масовий розподіл завислих форм гумусових речовин

Враховуючи важливу роль завислих речовин у процесі самоочищення водного середовища, нами було проведено дослідження ММР завислих форм ГР у окремих водних об'єктах. Осереднені дані, що характеризують співвідношення різних за дисперсністю завислих форм ГК у річках Прип'ять, Десна та Київському водосховищі наведено на рис. 12.

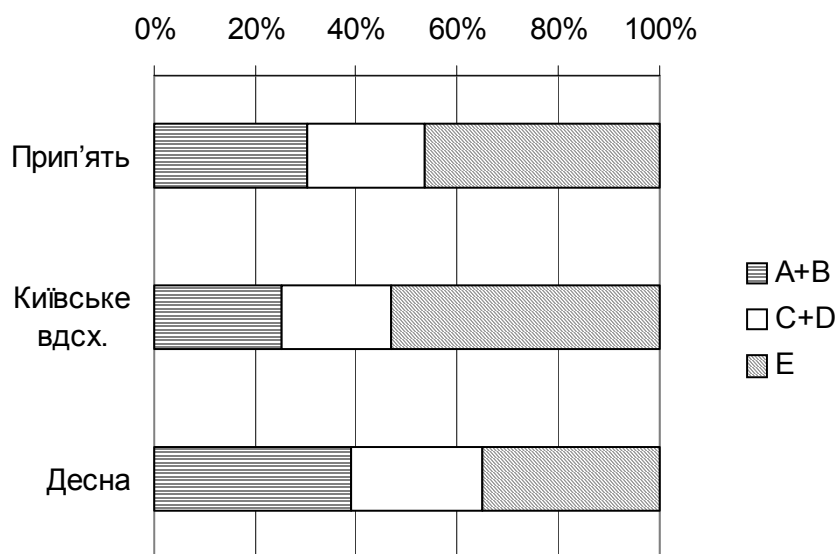


Рис. 12. Співвідношення різних за дисперсністю завислих форм ГК у річках Прип'ять, Десна та Київському водосховищі

Порівняно із розчиною формою вміст найбільш високомолекулярної фракції ГК зависей у всіх зазначених водних об'єктах був на 6-19 % вищим (рис. 13), а частка найменшої за ММ фракції ГК (E), навпаки, була найбільшою у розчині.

Відносний вміст найбільшої за ММ групи A+B на зависях приблизно на 10 % переважає аналогічний показник для розчинених форм

ГК. Для середніх за ММ ГК (фракції С+D) ця різниця становить декілька процентів.

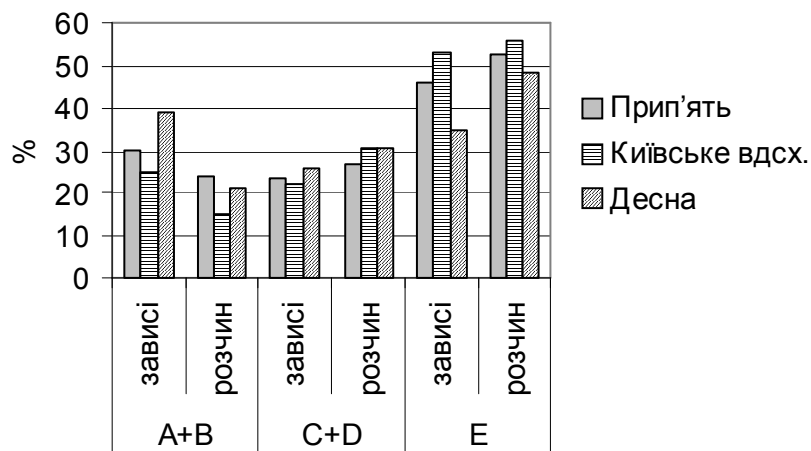


Рис. 13. Порівняльний вміст різних за дисперсністю фракцій ГК у розчині та на зависях річок Прип'ять, Десна та Київського водосховища

Вміст найменшої за ММ фракції E на зависях є нижчим порівняно з розчиненими формами. Наведені результати підтверджують висновок про те, що виведення ГК із розчину відбувається переважно за рахунок високомолекулярних форм.

На основі отриманих даних розраховані значення ефективних мас ГК завислих форм (табл. 5).

Таблиця 5

Оцінка молекулярних мас розчинених та завислих форм гумінових кислот у окремих водних об'єктах

Водний об'єкт	\overline{M}_n , кДа		\overline{M}_w , кДа		$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
	розч.	завис.	розч.	завис.	розч.	завис.
р. Прип'ять	10,0	24,0	33,0	51,8	3,4	2,2
Київське водосховище	13,1	17,5	34,8	45,9	3,0	2,8
р. Десна	12,0	28,1	41,0	53,5	3,4	1,9

Як середньочислова, так і середньозважена ММ завислих форм ГК майже вдвічі більша порівняно з такими показниками розчинених форм. У той же час ступінь полідисперсності завислих ГК, у більшості випадків, вищий. Це свідчить про те, що високомолекулярна складова ГК активно виводиться із фази розчину зависями і осаджується у зонах активного мулонакопичення.

На рис. 14 представлено осереднений вміст основних за дисперсністю форм ФК у водах Прип'яті, Десни та Київського водосховища. Отримані результати показали, що у Прип'яті та Десні вміст високомолекулярної фракції А+В на завсях на 18,5% та 13,6% відповідно перевищує такий же показник розчинених форм ФК, що пояснюється значною каламутністю вивчених річок. Серед розчинених форм ФК Прип'яті та Десни переважають низькомолекулярні мономерні фракції.

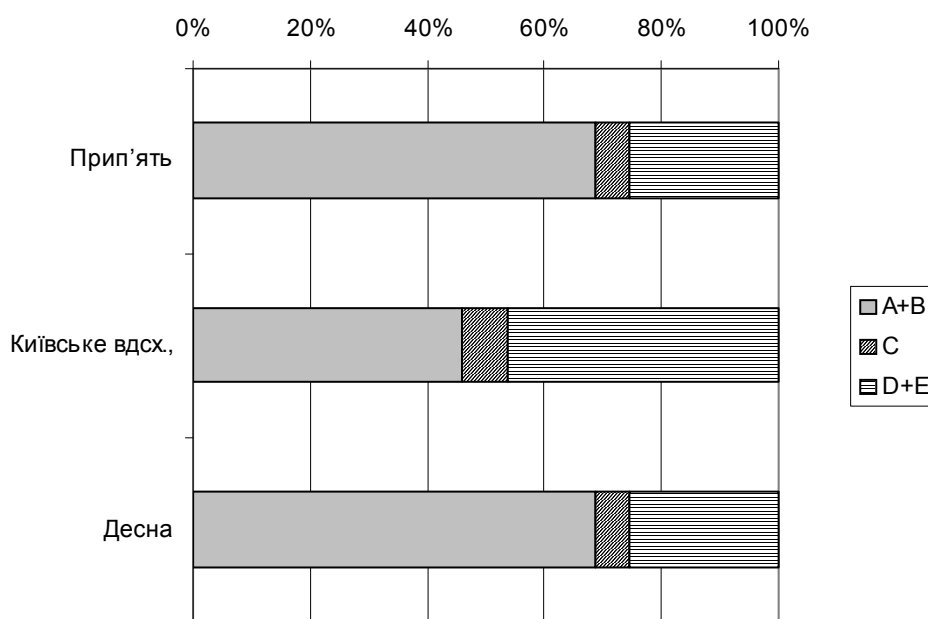


Рис. 14. Співвідношення різних за дисперсністю завислих форм ФК у річках Прип'ять, Десна та Київському водосховищі

У водах Київського водосховища істотних відмінностей між ММР завислих і розчинених форм ФК не знайдено.

Визначені на основі гель-хроматографічного розділення ефективні молекулярні маси ФК та порівняння їхньої величини у розчині та на завсях подано у табл. 6.

На відміну від ГК ММ фульвокислот завислих і розчинених форм істотно не відрізняються. У період водопілля, під час активного вимивання ФК із поверхні водозбору, їх ММ у розчині перевищують ММ завислих форм, що свідчить про значне надходження у фазу розчину мономерів ФК. У період межені ММ завислих форм ФК або рівні ММ розчинених ФК, або дещо їх переважають. Ступінь полідисперсності завислих форм ФК завжди менший від аналогічного показника у розчині.

Таблиця 6

Оцінка молекулярних мас розчинених та завислих форм фульвокислот у окремих водних об'єктах басейну Дніпра

Водний об'єкт	\overline{M}_n , кДа		\overline{M}_w , кДа		$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
	розч.	завис.	розч.	завис.	розч.	завис.
р. Прип'ять	764	760	1040	1042	1,4	1,4
Київське водосховище	672	637	1403	972	2,1	1,6
р. Десна	755	866	1032	1116	1,4	1,3

Те, що виведення гумусових речовин із розчину відбувається за рахунок найбільш високомолекулярних форм підтверджується також результатами ММР ГР донних відкладів. На рис. 15, де показано співвідношення різних за ММ фракцій ГК і ФК у воді та твердій фазі донних відкладів (ДВ) Кременчуцького водосховища, видно, що вміст найбільш високомолекулярної фракції обох груп гумусових речовин у ДВ значно перевищує відповідну величину у фазі розчину. Для ГК таке перевищення досягає 2,4 разів, а для ФК – 1,8 разів.

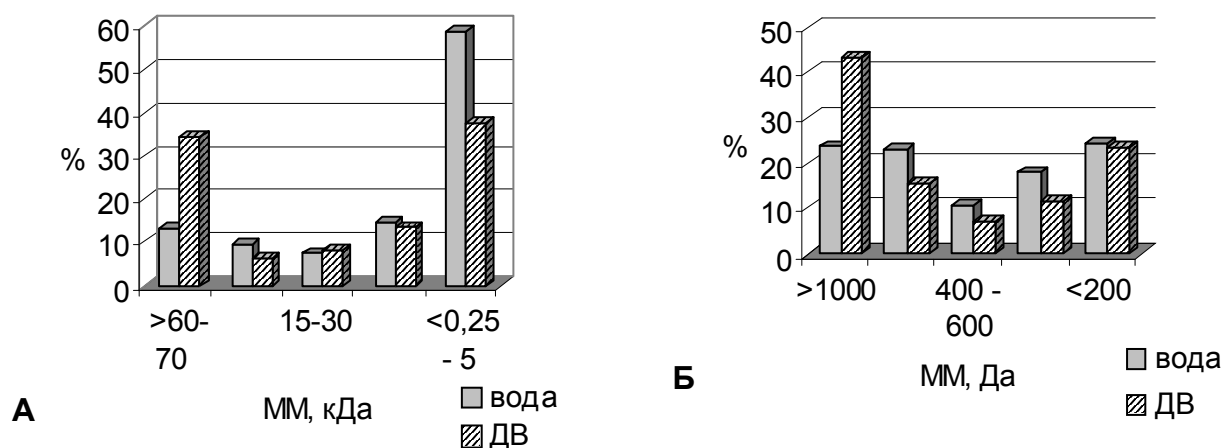


Рис. 15. Співвідношення різних за молекулярною масою фракцій гумінових кислот (А) та фульвокислот (Б) у воді та донних відкладах (ДВ) Кременчуцького водосховища

Це значить, що механізм самоочищення водних мас від обох фракцій ГР є однаковим, а ГК, які мають вищі ММ, у більшій мірі

зазнають дію вказаного процесу. ФК, що надходять переважно у вигляді мономерів, попередньо зазнають дії процесу агрегації.

Висновки

Препарат ГК торф'янистих ґрунтів належить до переважно високомолекулярних та достатньо малодисперсних речовин зі ступенем полідисперсності 1,42. У його складі переважають низькодисперсні фракції ГК з ММ більш як 30 кДа, кількісний вміст яких досягав 69 %. Вміст відносно низькомолекулярних речовин (< 0,25-5 кДа) становив трохи більше чверті, а кількість середніх за ММ речовин не перевищувала 5 %. Величина \overline{M}_n , розрахована на основі цих даних, становила 41,5 кДа, а \overline{M}_w – 59,0 кДа. Для складу ГК ґрунтових вод більш властиві високодисперсні низькомолекулярні складові (<0,25-5 кДа) – 53 %, кількість високомолекулярних часток (> 60-70 кДа) є найменшою і становить близько 9,0 %. Порівняно з препаратом ГК величина ММ ГК ґрунтового стоку значно менша і становить: \overline{M}_n 14,3 кДа, а \overline{M}_w – 38,9 кДа. Ступінь полідисперсності досягав 2,72.

ГК поверхневих вод басейну Дніпра за своїм складом подібні до ГК ґрунтових вод. Близько половини їх концентрацій складають високодисперсні частки з ММ <0,25-5 кДа. Вміст середніх за ММ фракцій ГК (5-30 кДа) змінювався у межах 17-20 %. Відносна кількість найбільш високомолекулярної фракції (> 60-70 кДа) коливалася від 7,1 до 16,9 %. Діапазон зміни \overline{M}_n ГК поверхневих вод становив 11,3-18,6 кДа, а \overline{M}_w коливався у межах 36,2-46,5 кДа. Ступінь полідисперсності водних ГК варіював від 2,50-3,32, тобто був відносно невисоким порівняно з ґрунтами, де він досягає 10 і більше одиниць.

Отже найбільшу здатність до розчинення мають відносно тонкодисперсні фракції ГК з найменшою ММ, які внаслідок контакту атмосферних опадів з ґрунтами переходять у фазу розчину і далі надходять у поверхневі води. Найбільш високомолекулярні низькодисперсні частки ГК схильні до утримання у зоні ґрунтоутворення, відтворюючи акумулятивні властивості ґрунтів.

Відносний вміст найбільшої за ММ (30 і більше кДа) фракції ГК на завсях приблизно на 10 % переважає аналогічний показник для розчинених форм ГК. Для середніх за ММ ГК (фракції 5-30 кДа) ця різниця становить декілька процентів. Вміст найменшої за ММ фракції (< 0,25-5 кДа) на завсях є нижчим порівняно з розчиненими формами. Як

середньочислова, так і середньозважена ММ завислих форм ГК майже удвічі більша порівняно з такими показниками розчинених форм, а ступінь полідисперсності завислих ГК, у більшості випадків, вищий за такий же показник у розчині. У донних відкладах відносний вміст найбільш високодисперсної фракції – (> 60-70 кДа) ще більший і у 2,4 рази перевищує відповідну величину у розчині.

Отримані результати переконливо показують, що самоочищення водного середовища від ГК відбувається шляхом сорбції їх найбільш високомолекулярних форм на зависях з наступним депонуванням у донних відкладах.

Протягом року ГК, що надійшли у руслову частину, зазнають значних трансформаційних змін. У весняний період, після надходження у русло річки гумусу переважно теригенного походження, у складі ГК спостерігається найбільша частка високомолекулярних фракцій. Через їх високу спорідненість до сорбції на зависях вони поступово виводяться із фази розчину, що призводить до зсуву ММР ГК у літній період у сторону більш високодисперсних речовин. В осінній період, після відмирання планктону, у воду надходить значна кількість «планктогенного гумусу», поступове укрупнення часток якого призводить до незначного зростання високомолекулярних форм ГК взимку.

Встановлені істотні відмінності просторового розподілу ММР ГК. У воді річок басейну Дніпра у складі ГК переважали тонкодисперсні фракції, вміст яких коливався від близько 50 % до 65 %. У водосховищах дніпровського каскаду відносна частка найбільш високомолекулярної фракції (30 і більше кДа) змінювалась від 15 % у Київському водосховищі до 12 % у Каховському водосховищі.

Відмінності у будові ГК і ФК впливають на їхню поведінку у навколишньому середовищі. Порівняно з ГК фульвокислоти поверхневих вод мають менші ММ, а також більш гомогенні і високодисперсні. Близько 42-46 % ФК у поверхневих водах знаходиться у вигляді мономерів з ММ 400 і менше Да. Середньочислові молекулярні маси ФК різних об'єктів практично не відрізняються, найбільших значень вони набувають у річках Десна та Случ – 706,6 Да та 735,5 Да відповідно. Середньозважені ММ ФК річок переважно коливаються у вузьких межах: 934-995 Да. Ступінь полідисперсності ФК становить 1,3-1,5, що значно нижче за відповідні показники для ГК.

У ґрунтових водах латерального стоку \overline{M}_n та \overline{M}_w ФК становлять 795,5 Да та 1041,5 Да, що перевищує відповідні значення для поверхневих вод. Для їх ММР характерний високий вміст найбільш високомолекулярної фракції з ММ > 1000 Да – 42 %. Кількісний вміст найменших за ММ фракцій (200-400 Да) та (< 200 Да) досягає 37 %. Беручи до уваги, що більш як 70 % ФК надходять у розчин у вигляді мономерів, вказаний ММР ФК пояснюється процесом асоціації ФК, який розвивається через їхню високу концентрацію, що досягала 85 мг/дм³.

Особливістю річного ходу ММР ФК є те, що порівняно з ГК, відносний вміст найменшої за ММ фракції не є домінуючим протягом усього року. У весняний період у складі ФК різко зростає кількість мономерних форм, їхній вміст набуває найбільших за рік значень і переважає кількість усіх інших дисперсних форм ФК. З настанням літньо-осінньої межени вміст мономерних форм ФК скорочується вдвічі, відповідно пропорційно зростає кількісний вміст найбільшої за ММ фракції ФК – більш як 1 кДа. І тільки наприкінці осені з настанням масового відмирання фітопланктону і утворенням «водного «гумусу» вміст мономерних форм знову зростає. Такий характер зміни ММР переконливо свідчить, що основні перетворення розчинених у воді ФК відбуваються завдяки їх асоціації і утворення більш крупних форм внаслідок міжмолекулярної взаємодії.

ММР завислих форм ФК істотно відрізняється у річках і водосховищах. У водотоках встановлено підвищення вмісту найбільшої за ММ фракції (600 Да і більше). Порівняно з розчином це на 14-19 % більше. У воді дніпровських водосховищ істотних відмінностей не знайдено. Значення середньочислових та середньозважених ММ ФК завислих і розчинених форм ФК у всіх водних об'єктах практично не відрізняються. У той же час відносний вміст фракції ФК з ММ більше як 1000 Да у донних відкладах в 1,8 разів перевищує такий у фазі розчину. Очевидно, що самоочищення водних мас від ФК відбувається, як і для ГК, за рахунок виведення найбільш високомолекулярних форм із фази розчину. Однак ФК попередньо зазнають дії процесу агрегації.

Найбільша кількість високомолекулярних ФК (> 1000 Да), подібно до ГК, відзначається у річках Десна, Случ та Прип'ять, що обумовлено високою швидкістю течії, яка сприяє утриманню у розчині більш крупних часток. Зміна ММР ФК по довжині каскаду дніпровських водосховищ має ідентичну до ГК направленість.

* *

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 273 с.
2. *Будаговский А.И.* Почвенные воды: фундаментальные проблемы и результаты научных исследований // Водные ресурсы, 1999. – Т. 26, № 5. – С. 540-553.
3. *Варшал Г.М.* Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов // Аналитическая химия редких элементов.– М.: Наука, 1988. – С. 112-146.
4. *Варшал Г.М.* Об ассоциации фульвокислот в водных растворах // Геохимия. – 1975. – № 10. – С. 1581-1584.
5. *Варшал Г.М.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. – 1979, № 4. – С. 598-607.
6. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. – М.: Изд. АН СССР, 1963.– 266 с.
7. *Линник П.Н.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем. – Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 81-106.
8. *Лунева А.С., Попов А.И., Федорос Е.И.* Молекулярно-массовое распределение и агрегативная неустойчивость гуминовых веществ основных типов почв Европейской части России // Гумус и почвообразование / Сб. науч. тр. С.Пб. Гос. Аграрн. ун-та. – С.Пб. – 2003. – С. 248-256.
9. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М. і ін.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка. – 2007. – 455 с.
10. *Орлов Д.С.* Возможности гель-хроматографии при оценке молекулярных параметров гумусовых веществ торфов, почв, сапропелей // Тр. Межд. симп. IV и II комиссий Междунар. торфяного о-ва. – Минск, 1982. – С. 100 – 105.
11. *Орлов Д.С.* Гуминовые вещества в биосфере // Соровский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56-63.
12. *Орлов Д.С.* Молекулярные веса, размеры и конфигурация частиц гумусовых кислот // Почвоведение. – 1971. – № II. – С. 43-57.
13. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
14. *Осадчая Н.Н., Осадчий В.И.* Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ. – Тр. УкрНИГМИ. – 1999. – Вып. 247. – С. 189-200.
15. *Осадчая Н.Н., Осадчий В.И.* Закономерности миграции гумусовых веществ в поверхностных водах каскада днепровских водохранилищ // VI Всероссийский гидрологический съезд, 28 сент.-1 окт. 2004 г. : тез. докл. – С.Пб.: Гидрометеиздат, 2004. – С. 258-259.

16. *Перминова И В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 50 с.
17. *Пинский Д.Л.* Поведение Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II) в системе раствор-природные сорбенты в присутствии фульвокислоты // Почвоведение. – 2004. – № 3. – С. 291-300.
18. *Попов А.И.* Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / Под ред. *Е.И. Ермакова.* – С.Пб.: Изд-во С.Пб. ун-та, 2004. – 248 с.
19. *Сироткина И.С.* Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Журнал Аналитической химии. – 1974. – Т. XXIX. – С. 1626-1632.
20. *Шуршова Л.Т.* Полидисперсность гумусовых веществ почв. – М.: Наука, 1991. – 75 с.
21. *Christl I., Knicker H., Koegel-Knabner I., Kretzschmar R.* Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by hollow-fibre ultrafiltration // European Journal of Soil Society. – 2000, V.51. – Iss.4. – P. 617-626.
22. Humic substances in soil, sediment and water / *Aikin Ed. By G. R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P.* – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
23. *Piccolo A.* Chromatographic and Spectrofotometric Properties of Dissolved Humic Substances Compared with macromolecular Polymers // Soil Science. – 2001. – V. 166. – N 3. – P. 384-396.
24. *Pommer A.M.* Potentiometric titration and equivalent weight of humic acid // Geochimica et Cosmochim. Acta. – 1960. – V. 20. – N. 1. – P. 30-44.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*

Осадчая Н.Н.

Полидисперсность гумусовых веществ поверхностных вод бассейна Днепра

Изучено молекулярно-массовое распределение гуминовых и фульвокислот в растворенной и взвешенной форме миграции в поверхностных водах бассейна Днепра, донных отложениях, а также грунтовых водах. Показано, что гуминовые кислоты являются более высокомолекулярными и полидисперсными, а фульвокислоты имеют меньшие молекулярные массы и более гомогенны. Установлено, что самоочищение водной среды от гумусовых кислот и связанных с ними веществ происходит путем выведения из фазы раствора наиболее высокомолекулярных форм. Механизмом этого процесса для гуминовых кислот является сорбция на взвесах, а для фульвокислот – агрегация мономеров с последующей сорбцией.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, фульвокислоты, полидисперсность, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

Osadcha N.M.

Polydispersity of humic substances of the Dnipro basin surface waters

Molecular-mass distribution of humic and fulvic acids in the dissolved and suspended migration form is studied in surface waters of Dnipro basin, sediments and also subterranean waters. It is shown, that humic acids are more high-molecular and polydisperse, fulvic acids have smaller molecular weights and are more homogeneous. It is established, that self-purification of the water environment from humic acids and the bounded substances occurs due to removal of the most high-molecular forms from solution. The mechanism of this process for humic acids is sorption on suspends, and for fulvic acids – aggregation of monomers with following sorption.

Keywords: humic acids, fulvic acids, polydispersity, molecular weight, molecular mass, molecular-mass distribution.