

УДК 556.114:556.531(282.247.324)

*П. Н. Линник<sup>1</sup>, В. А. Жежеря<sup>1</sup>, Р.П. Линник<sup>2</sup>,  
И. Б. Зубенко<sup>1</sup>***ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ  
СРЕДИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФОРМ В ВОДЕ  
Р. ДЕСНЫ**

Приведены результаты исследований ряда металлов (Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu и Cr) в воде р. Десны. Рассмотрены особенности распределения Al(III), Mn(II), Cr(III) и Cu(II) между взвешенной и растворенной формами. Значительное внимание уделено роли растворенных органических веществ в миграции металлов. Показано, что преобладающую роль в связывании Al(III), Fe(III), Cu(II) и Mn(II) играют гумусовые вещества. Доля перечисленных металлов в составе анионных комплексов составляет от 51,3 до 71,5% их растворенных форм. Вторую важную группу комплексов металлов представляют нейтральные их соединения с углеводами (от 12,7 до 40,8%). В то же время Cr(III) обнаружен примерно поровну в составе как анионных (40,4%), так и нейтральных (40,8%) комплексов. Наибольшее количество металлов обнаружено во фракциях гумусовых веществ с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа. Дана оценка связывающей способности различных фракций гумусовых веществ относительно Al(III), Fe(III) и Cu(II).

**Ключевые слова:** металлы, формы миграции, р. Десна, гумусовые вещества, комплексы металлов, молекулярно-массовое распределение.

Металлы относятся к числу важнейших компонентов химического состава поверхностных природных вод. Многие из них необходимы для развития и нормального функционирования водных организмов как растительного, так и животного происхождения. Часто такие металлы называют микроэлементами, вкладывая в это понятие именно их биологическую важность. Однако существует группа металлов, которые рассматриваются как токсичные элементы для живых организмов. Прежде всего это касается ртути, кадмия, свинца, олова, алюминия и некоторых других металлов. Такое деление не всегда научно обоснованно, так как и микроэлементы при концентрациях, превышающих предельно допустимые нормы, могут проявлять угнетающий эффект на развитие и жизнедеятельность организмов. К тому же уровень токсического воздействия металлов зависит от общего их содержания в водной среде в меньшей степени, чем от форм нахождения. Токсическое влияние металлов на различные виды организмов исследовали путем воздействия их солей, то есть свободных (гидратированных) ионов, которые зачастую и рассматриваются как наиболее токсичная форма металлов. Однако в химическом составе поверхностных природных вод всегда в наличии множество разнообразных неорганических и органических веществ, которые

© Линник П. Н., Жежеря В. А., Линник Р.П., Зубенко И. Б., 2012

вливают на состояние, поведение и миграционную способность металлов. Весьма развиты сорбционные явления, происходящие в водных объектах с участием взвешенных веществ минеральной и органической природы. Все это в конечном итоге определяет состояние металлов в воде и отражается на их биологической активности и доступности. Металлы в поверхностных природных водах чаще всего находятся в связанном состоянии, вследствие чего их биологическая активность, а также токсичность существенно меняются [10, 13, 14, 21, 22, 26, 27]. Токсичность комплексных соединений металлов с неорганическими и, особенно, органическими лигандами заметно снижается или же практически не проявляется [10, 12—14, 21, 22, 26, 27]. Токсическое воздействие металлов ослабевает и в случае их адсорбции на взвесь [20]. Поэтому данные об общем содержании металлов в воде, хоть и важны, но малоинформативны с экологических позиций, так как не позволяют оценить даже потенциальную их токсичность для водных организмов [21].

На основании общей концентрации металлов в воде трудно говорить и об их возможном поведении в столь сложных по составу системах, каковыми являются природные воды, а также о путях миграции и распределении между абиотическими компонентами (вода, взвесь, донные отложения) водной экосистемы. Это связано с тем обстоятельством, что химическая активность металлов в значительной степени зависит от их состояния в водной среде. Например, комплексообразование способствует стабилизации металлов в растворенном виде. Этот процесс оказывает определенное влияние и на степень адсорбции металлов на поверхности взвешенных частиц и донных отложений. Одним словом, в зависимости от степени проявления факторов среды и процессов, происходящих в водоеме, существенно меняются пути миграции металлов, их распределение между абиотическими компонентами и, в целом, миграционная подвижность. Прогнозные расчеты поведения металлов при их попадании в природные водные объекты в условиях непредвиденного загрязнения могут быть построены лишь с учетом данных о формах нахождения металлов в воде, поскольку именно от их соотношения зависит биологическая и химическая активность металлов. Поэтому исследование сосуществующих форм металлов в природных поверхностных водах приобретает все большую актуальность в современных условиях не только с экологических, но и с химических позиций. Об этом свидетельствует также увеличивающееся из года в год число научных публикаций, посвященных изучению состояния элементов в объектах окружающей среды, включая природные воды [21].

В настоящей работе обобщены результаты исследований содержания и форм нахождения ряда металлов (Al, Fe, Mn, Cr, Cu) в воде устьевого участка р. Десны вблизи населенного пункта Хотяновка, которые проводились в течение 2011 г.

**Материал и методика исследований.** Пробы воды отбирали из поверхностного слоя на глубине ~ 0,5 м и сразу же доставляли в лабораторию для исследований. Взвешенные вещества отделяли от растворенных путем мембранной фильтрации, для чего использовали мембранные фильтры Suprog с диаметром пор 0,4 мкм (Чехия). Определенную часть фильтрата природной воды (30—40 см<sup>3</sup>) подвергали УФ-облучению для фотохимической деструк-

ции растворенных органических веществ (РОВ) и последующего определения концентрации растворенной формы каждого из исследованных металлов. Выделение концентратов гумусовых веществ (ГВ) из проб воды и разделение комплексных соединений металлов с РОВ различной химической природы достигалось с помощью метода ионообменной хроматографии. Для этого 0,5—1,0 дм<sup>3</sup> фильтрата природной воды последовательно пропускали через стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза), в результате чего РОВ были разделены на три группы (фракции): кислотную, основную и нейтральную [19]. В первой из них преобладают ГВ, во второй — белковоподобные вещества (БПВ), а в третьей — углеводы. Обнаружение металлов в составе каждой из полученных таким образом фракций РОВ свидетельствовало об их связывании в комплексы преобладающими органическими соединениями. Преимуществом целлюлозных сорбентов является то, что сорбция органических соединений происходит главным образом на поверхности, а это очень удобно для проведения десорбции веществ из колонки. Однако следует учесть, что полной десорбции веществ не всегда удается достичь. Это касается главным образом органических соединений кислотной группы, которые десорбируются из колонки с ДЭАЭ-целлюлозой. Поэтому после пропускания через колонку 0,3 моль/дм<sup>3</sup> раствора КОН и десорбции основной части указанных веществ ее дополнительно обрабатывали сначала раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 моль/дм<sup>3</sup>), а затем раствором КОН (0,3 моль/дм<sup>3</sup>). Такая последовательность обработки колонки с ДЭАЭ-целлюлозой важна также для достижения полной десорбции металлов, находящихся в составе РОВ кислотной группы. Высокая степень концентрирования органических веществ кислотной и основной групп на целлюлозных колонках (не менее чем в 20—40 раз) обеспечивает проведение дальнейших их исследований без дополнительного концентрирования. Лишь нейтральная фракция РОВ требует концентрирования (как правило, в 10—12 раз), которое достигалось путем вымораживания [10].

Молекулярно-массовое распределение ГВ и их комплексов с металлами исследовали методом гель-хроматографии. Для этого концентрат указанной группы РОВ объемом 6,0 см<sup>3</sup> пропускали через колонку, заполненную TSK-гелем HW-50F (Япония). В качестве элюента использовался 0,025 моль/дм<sup>3</sup> фосфатный буферный раствор с pH 7,0. Предварительно колонку калибровали с помощью веществ с известной молекулярной массой: растворов полиэтиленгликолей (1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа; концентрация 2,0 мг/см<sup>3</sup>) и глюкозы (0,18 кДа; 0,5 мг/дм<sup>3</sup>). Свободный объем колонки устанавливали по высокомолекулярному веществу — блюдекстрану (2000 кДа). Молекулярную массу комплексов металлов с ГВ находили по калибровочному графику, построенному в координатах  $\frac{V_0}{V_e} - \lg M$ , где  $V_e$  и  $M$  — соответственно объем элюирования и молекулярная масса веществ, использованных для калибровки колонки,  $V_0$  — свободный объем колонки.

Концентрацию ГВ во фракциях после разделения РОВ на целлюлозных колонках, а также после гель-хроматографического разделения органических соединений кислотной группы определяли спектрофотометрическим методом, регистрируя спектры поглощения в диапазоне 190—370 нм. Для

этого использовали спектрофотометр Unicо UV 2800. Содержание ГВ находили по калибровочным графикам «Оптическая плотность при 254 нм ( $A_{254}$ ) — концентрация фульвокислот (ФК) или гуминовых кислот (ГК)». Стандартные и рабочие растворы ФК и ГК готовили из сухих, очищенных и обессоленных препаратов ФК и ГК, выделенных из воды верхней части Каневского водохранилища. Значение рН полученных рабочих и стандартных растворов ФК и ГК устанавливали около 8,0, что в среднем соответствует большинству поверхностных водных объектов. Измерение оптической плотности растворов ГВ при  $\lambda = 254$  нм позволяет определять, по всей видимости, концентрацию окрашенных и бесцветных органических веществ, содержащихся в анализируемой пробе. В то же время, концентрацию ГВ можно оценить по результатам определения такого показателя, как цветность воды [24]. В настоящей работе цветность воды определяли фотометрическим методом с использованием дихроматно-кобальтовой шкалы (Cr-Co-шкалы) [16]. Таким образом, становится возможным сравнить полученные величины концентрации ГВ в анализируемых пробах в ходе их определения этими двумя методами.

Для определения концентрации металлов использовали фотометрические (Al, Fe) и хемилюминесцентные (Mn, Cr, Cu) методы анализа, а также метод анодной инверсионной вольтамперометрии (Zn, Pb) [8, 11, 15, 16, 18].

### *Результаты исследований и их обсуждение*

Систематические исследования металлов в воде р. Десны ранее нами не проводились, хотя известно, что это важнейший левосторонний приток Днепра, впадающий в Каневское водохранилище и оказывающий определенное влияние на химический состав воды его верхней части. Практически не изучались и формы нахождения металлов в воде этой реки, за исключением марганца, состояние которого было детально изучено еще в 1976—1977 гг. [9]. Эпизодические исследования выполнялись лишь в отдельные сезоны года. Так, например, в сентябре 2007 г. были определены общие концентрации Mn(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) и Cr(III) в воде Десны ближе к ее устьевому участку. Содержание исследованных металлов в этот период находилось в следующих пределах (мкг/дм<sup>3</sup>): Mn — 75,4—112,5, Cu — 38,3—51,8, Zn — 35,8—42,0, Pb — 2,3—3,4 и Cr — 23,2—28,8.

Весь комплекс исследований, включая распределение металлов между взвешенной и растворенной формами, а также углубленное изучение их комплексных соединений с РОВ различной химической природы и молекулярной массы, выполнен лишь в 2011 г.

Данные об общем содержании металлов в воде р. Десны и соотношении их взвешенной и растворенной форм содержатся в таблице 1. Величины общей концентрации некоторых металлов близки к значениям, содержащимся в работе [17] (для сравнения в таблице 2 приведены данные о содержании некоторых металлов в воде Десны за период 2002—2006 гг.).

Можно убедиться, что лишь Al(III) преобладает в составе взвешенных веществ, что, в общем, характерно для этого металла, так как он широко рас-

1. Общее содержание металлов и соотношение их взвешенной (В) и растворенной (Р) форм в воде р. Десны, 2011 г.

Даты отбора проб	рН	Цветность воды, °Сг-Со-шкалы	Масса взвеси, мг/дм <sup>3</sup>	Al		Mn		Cr		Cu					
				мкг/дм <sup>3</sup>	В	Р	мкг/дм <sup>3</sup>	В	Р	мкг/дм <sup>3</sup>	В	Р			
				%		%		%		%					
03.02	7,60	23,0	4,9	292,4	75,0	25,0	65,5	20,7	79,3	13,1	12,2	87,8	37,8	6,3	93,7
12.04	7,92	19,4	35,9	733,8	97,4	2,6	59,4	24,1	75,9	19,4	34,5	65,5	58,5	5,5	94,5
27.05	8,98	27,8	10,7	176,5	68,8	31,2	52,2	48,7	51,3	15,8	40,5	59,5	9,6	7,3	92,7
12.07	8,67	17,5	16,8	312,7	74,1	25,9	57,0	36,3	63,7	15,0	46,7	53,3	12,8	7,0	93,0
28.09	8,40	27,8	10,8	373,0	97,4	2,6	30,0	56,3	43,7	17,1	30,4	69,6	18,4	18,5	81,5
02.11	8,37	17,5	2,6	116,0	88,4	11,6	45,8	22,7	77,3	11,9	7,6	92,4	19,1	6,3	93,7

Примечание. Доля взвешенной и растворенной форм металлов рассчитаны относительно общей концентрации каждого из них.

пространен в природе и содержится в составе многих минералов и глин [4]. Доля взвешенной его формы находится в пределах 68,8—97,4%, составляя в среднем за год 83,5% (рис. 1), что согласуется с результатами исследований и выводами других авторов о преимущественном переносе Al(III) речными водами в составе взвесей [2]. Однако в речных водах с повышенным содержанием ГВ доля взвешенной формы Al(III) снижается почти до 50% с одновременным увеличением доли его растворенной формы за счет связывания в комплексы [3, 7]. Для остальных металлов в большей степени характерна миграция в растворенном состоянии. Так, относительное содержание взвешенной формы Mn(II) не превышает 20,7—56,3%, Cr(III) — 7,6—46,7 и Cu(II) — 5,5—18,5%. Средние же величины составляют соответственно 34,8, 28,7 и 8,5% (см. рис. 1).

Соотношение взвешенной и растворенной форм марганца оказалось несколько неожиданным. Обычно этот металл в речных водах большей частью находится в составе взвешенных частиц, и лишь в условиях дефицита кислорода преобладает его растворенная форма, так как в этом случае практически не происходит окисление Mn(II) до Mn(IV). Подобное распределение марганца между взвешенной и растворенной формами в воде Десны было установлено нами ранее, а среднегодовая величина относительного содержания взвешенной его формы составляла около 47% [9]. По всей видимости, в воде устья Десны в период проведения исследований в 2011 г. содержание взвешенных веществ было относительно невысоким (см. табл. 1), что и стало причиной снижения доли взвешенной формы не только марганца, но и других металлов. Для Cu(II) эта форма нахождения в воде оказалась

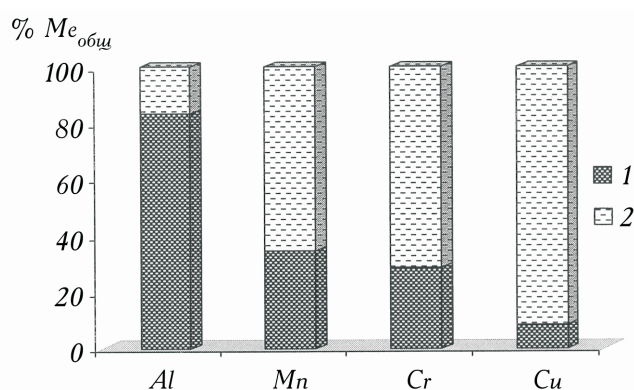
## 2. Пределы колебаний и средние величины общего содержания некоторых тяжелых металлов в воде р. Десны на различных ее участках по данным [17]

Годы исследований	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr
2002	40,0 – 570,0 176,4	9,0 – 224,0 48,6	6,0 – 192,0 45,6	1,6 – 28,0 4,5	1,5 – 13,7 5,3
2003	30,0 – 940,0 286,0	22,0 – 65,0 41,6	8,2 – 42,0 23,4	1,2 – 7,6 2,6	2,6 – 7,8 4,7
2004	30,0 – 900,0 247,0	6,0 – 336,0 67,4	6,5 – 158,0 47,3	1,3 – 32,3 6,7	2,9 – 19,2 7,8
2005	70,0 – 740,0 396,0	8,3 – 187,0 44,0	3,5 – 82,0 32,3	2,3 – 26,8 10,4	3,7 – 17,4 8,6
2006	50,0 – 610,0 283,0	6,3 – 107,0 44,9	5,8 – 63,4 24,8	2,4 – 54,0 12,5	1,8 – 17,7 8,3

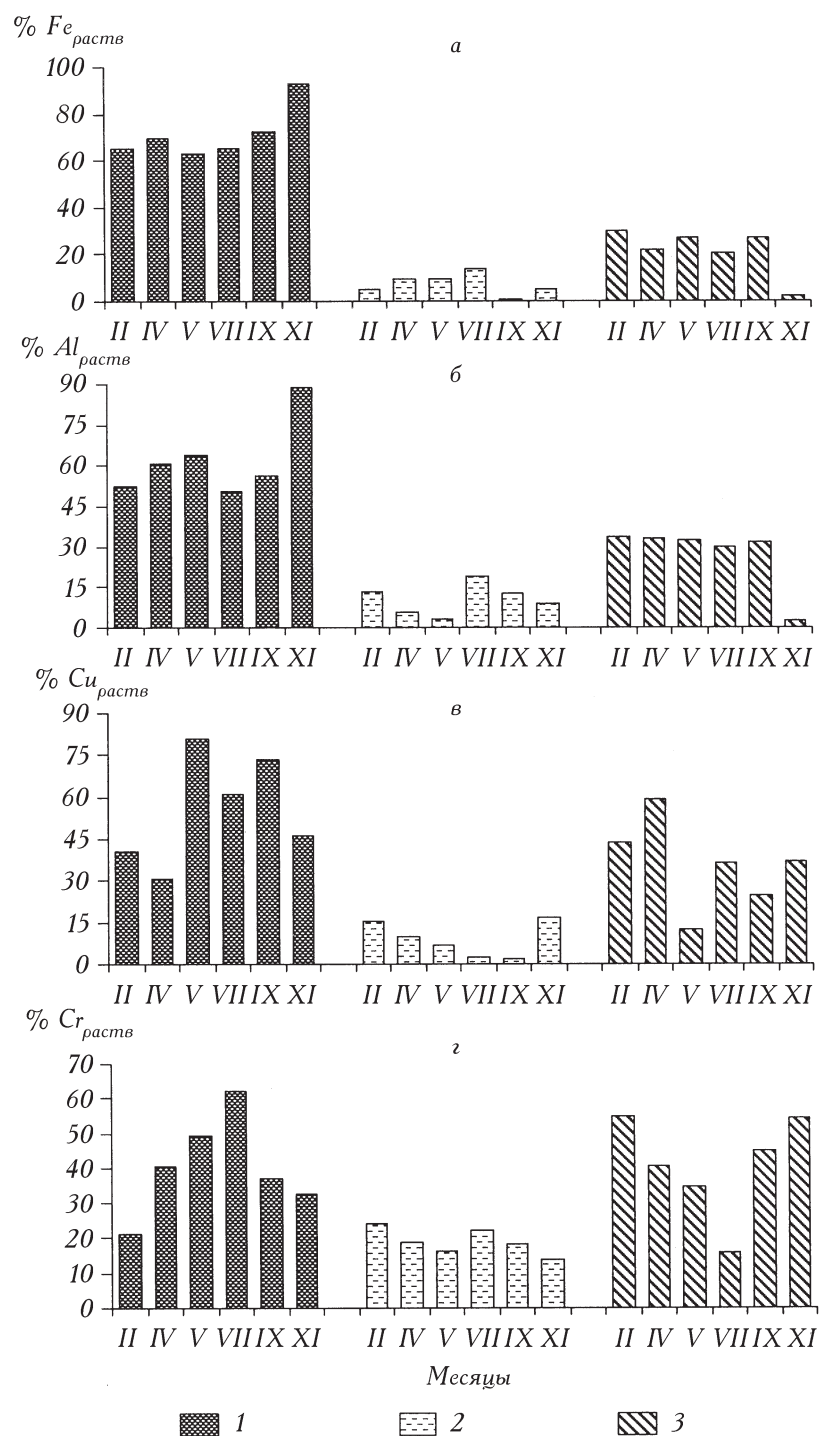
нехарактерной, что также согласуется с результатами наших многолетних исследований. Даже в воде Дуная, где масса взвесей несоизмеримо больше, чем в Десне, медь мигрирует преимущественно в растворенном виде [5, 6].

Ниже приведены результаты исследования распределения металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы (рис. 2). Известно, что Fe(III) и Al(III) находятся в поверхностных природных водах в наибольших концентрациях и именно эти металлы конкурируют с другими за активные (связывающие) центры комплексообразующих органических лигандов [10, 27].

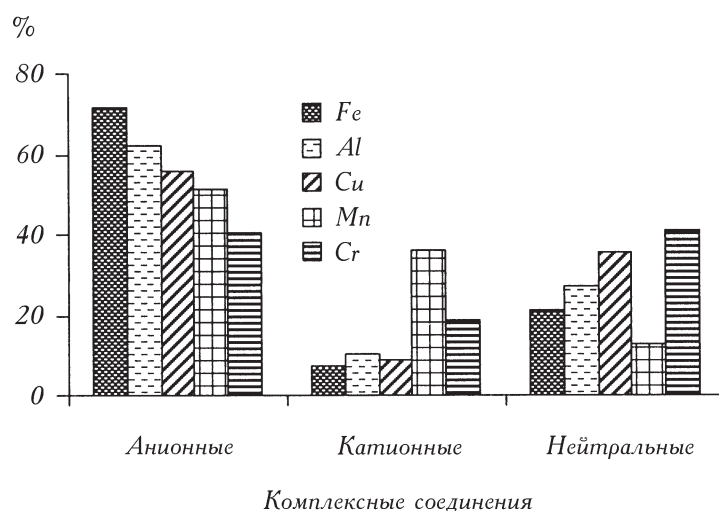
Большая часть исследованных металлов обнаружена в составе кислотной группы РОВ, где доминируют ГВ, то есть в виде анионных комплексных соединений. Это четко прослеживается по усредненным величинам относительного содержания различных комплексов металлов (рис. 3). При этом железо и алюминий обнаружены в составе анионных комплексов в наибольшем количестве (в среднем 71,5 и 62,4%), а хром — в наименьшем (40,4%). В ноябре доля указанных соединений Fe(III) и Al(III) составляла 93,0 и 89,0% (см. рис. 2). Довольно четко прослеживается увеличение доли нейтральных комплексов металлов с углеводами в ряду Fe(III)



1. Среднегодовое соотношение взвешенной (1) и растворенной (2) форм металлов в воде устьевое участка р. Десны.



2. Распределение металлов среди комплексных соединений с POV различной химической природы: а — Fe(III); б — Al(III); в — Cu(II); г — Cr(III); 1 — анионные; 2 — катионные; 3 — нейтральные комплексы.



3. Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде р. Десны (усредненные данные за 2011 г.).

— Al(III) — Cu(II) — Cr(III). По всей видимости, такое распределение металлов обусловлено прочностью их комплексов с ГВ. Вероятней всего, Fe(III) и Al(III) образуют наиболее прочные соединения с этими природными органическими лигандами. К тому же оба металла содержатся в воде в больших концентрациях, чем другие металлы, и в силу этих причин способны конкурировать за связывающие центры макромолекул ГВ.

Довольно интересным оказалось распределение Mn(II) среди рассматриваемых групп комплексных соединений. Известно, что этот металл, в отличие от многих других металлов, в поверхностных водах слабо связывается в комплексы с природными органическими лигандами [10]. Если же комплексообразование и происходит, то в основном с участием ГВ, что было установлено на примере рек бассейна Припяти [7]. В нашем случае больше половины растворенного марганца находилось в составе анионных комплексов, а почти 40% составляли катионные соединения (см. рис. 3). Однако в данном случае подавляющая часть этих соединений представлена его свободными (гидратированными) ионами  $Mn^{2+}$ , которые активно сорбируются на колонке с КМ-целлюлозой. Их концентрация была определена непосредственно в пробах фильтрованной воды хемилюминесцентным методом до разрушения РОВ под действием УФ-света [15]. Незначительная часть марганца (в среднем 12,7%) была обнаружена в составе нейтральных комплексных соединений (см. рис. 3).

Поскольку большая часть растворенных металлов находилась в составе анионных комплексов, то основное внимание было сосредоточено именно на их исследовании. Прежде всего, было изучено молекулярно-массовое распределение указанных комплексных соединений. Оказалось, что Fe(III), Al(III) и Cu(II) находились преимущественно в составе соединений с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа (рис. 4).

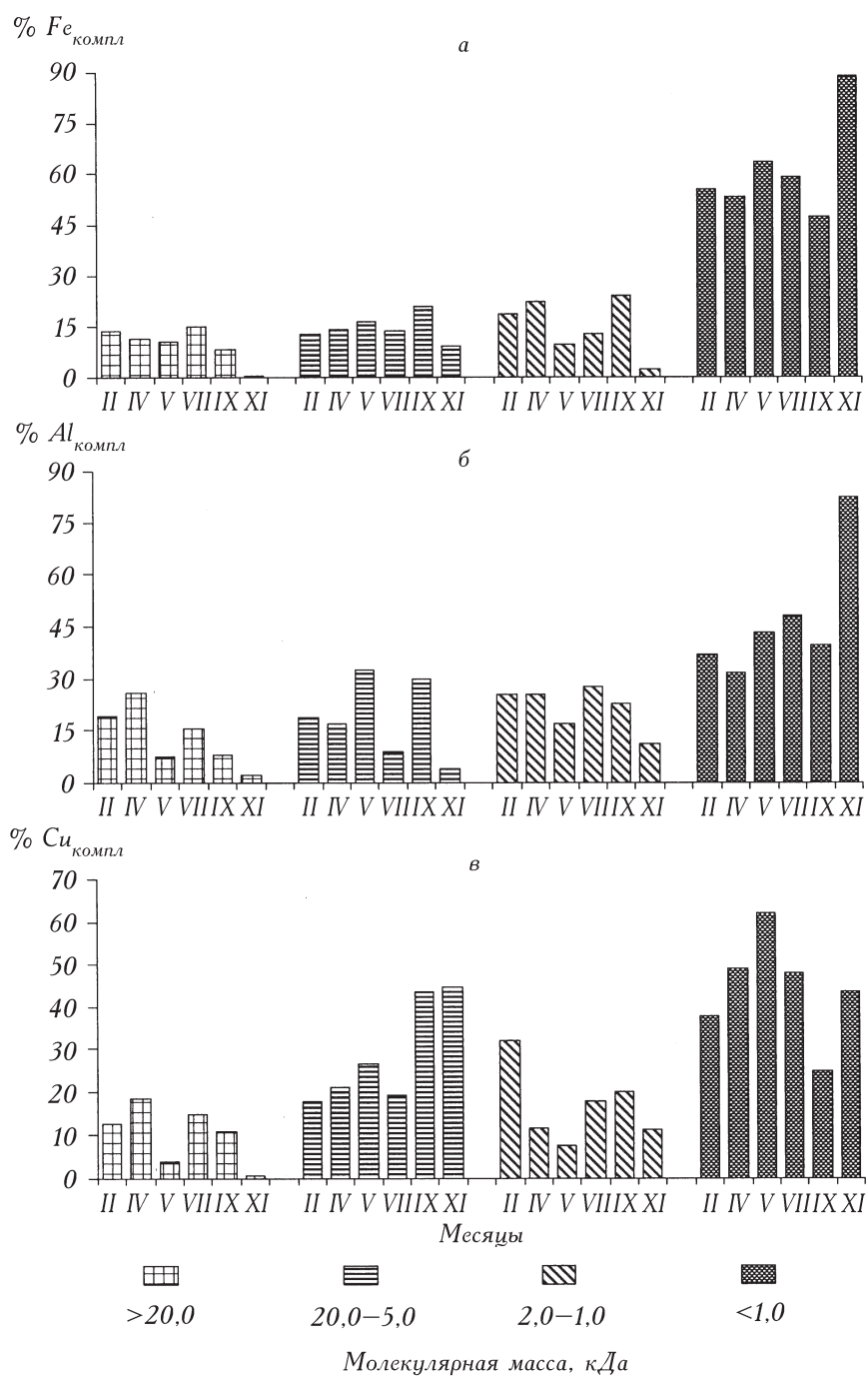
Так, для Fe(III) доля этих комплексов достигала 70,8—90,7% общей концентрации связанного металла, для Al(III) — 60,0—93,5 и для Cu(II) — 44,5—70,0%. В этом убеждают также усредненные данные, приведенные ниже (рис. 5). Можно видеть, что комплексы металлов с ГВ, молекулярная масса которых  $\leq 2,0$  кДа, составляли от 61,0 до 76,0%.

Не менее важным оказался вопрос о связывающей способности отдельных фракций ГВ относительно различных металлов, в частности Fe(III), Al(III) и Cu(II), в природных условиях. Для этого необходимы данные о концентрации ГВ в различных по молекулярной массе фракциях.

В связи с этим проведено более углубленное исследование ГВ и их роли в миграции металлов. Общеизвестно, что в большинстве поверхностных водных объектах ГВ доминируют среди других групп РОВ. Относительное их содержание в общем балансе органического углерода ( $C_{орг}$ ) природных вод составляет от 50 до 80% [24, 25]. В высокоцветных водах доля ГВ достигает 70—80%  $C_{орг}$  [1, 23]. Способность ГВ связывать металлы в комплексные соединения приводит к возрастанию их миграционной подвижности вследствие стабилизации в растворенном состоянии. Эта группа органических веществ постоянно вызывает интерес у исследователей, изучающих пути миграции металлов в разнотипных поверхностных водных объектах.

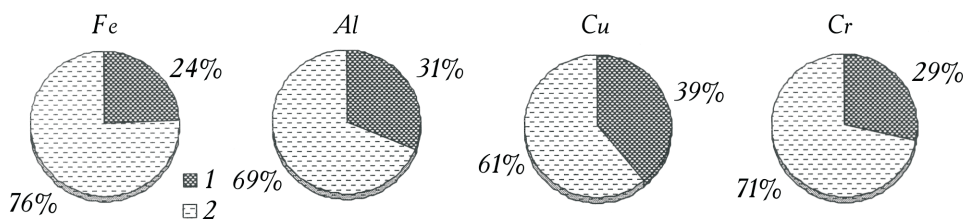
Особый интерес представляли результаты определения содержания ГВ различными методами. Важно было установить, насколько близки эти результаты и в чем состоит причина их различия, если таковые имеются. По результатам гель-хроматографических исследований концентратов ГВ было выявлено, что их концентрации как в отдельных фракциях, так и суммарные, рассчитанные по величинам оптической плотности растворов при 254 нм и по показателям цветности, оказались достаточно близкими, хотя и отличались между собой. Это различие находилось в пределах от 5,7 до 21,0% (рис. 6). Концентрация ГВ, рассчитанная по результатам определения цветности, оказалась ниже, чем при использовании спектрофотометрического метода. Вероятно, это объясняется наличием в составе ГВ бесцветных органических соединений, которые невозможно идентифицировать при измерении цветности воды (содержимого фракций). Максимальное различие между результатами, полученными указанными методами, наблюдалось в феврале и мае — соответственно 19,0 и 21,0%. Если в первом случае это различие отмечено в основном для низкомолекулярной фракции ГВ ( $< 1,0$  кДа), то во втором оно характерно для фракций с молекулярной массой 20,0—5,0 и 2,0—1,0 кДа (см. рис. 6). В то же время, между величинами концентрации ГВ, измеренными этими двумя методами, существует линейная зависимость, а коэффициент корреляции при значимости 0,01 составляет 0,79—0,97.

Установлено также, что содержание ГВ с молекулярной массой 20,0—5,0 кДа увеличивается в период с февраля по май с 4,7 до 6,6 мг/дм<sup>3</sup> (по цветности фракций) и с 5,3 до 8,8 мг/дм<sup>3</sup> (при измерении оптической плотности при 254 нм). Затем происходит снижение их концентрации (см. рис. 6). Относительное содержание этой фракции ГВ меняется соответственно в пределах от 41,0 до 56,0 и от 37,6 до 60,0 %.

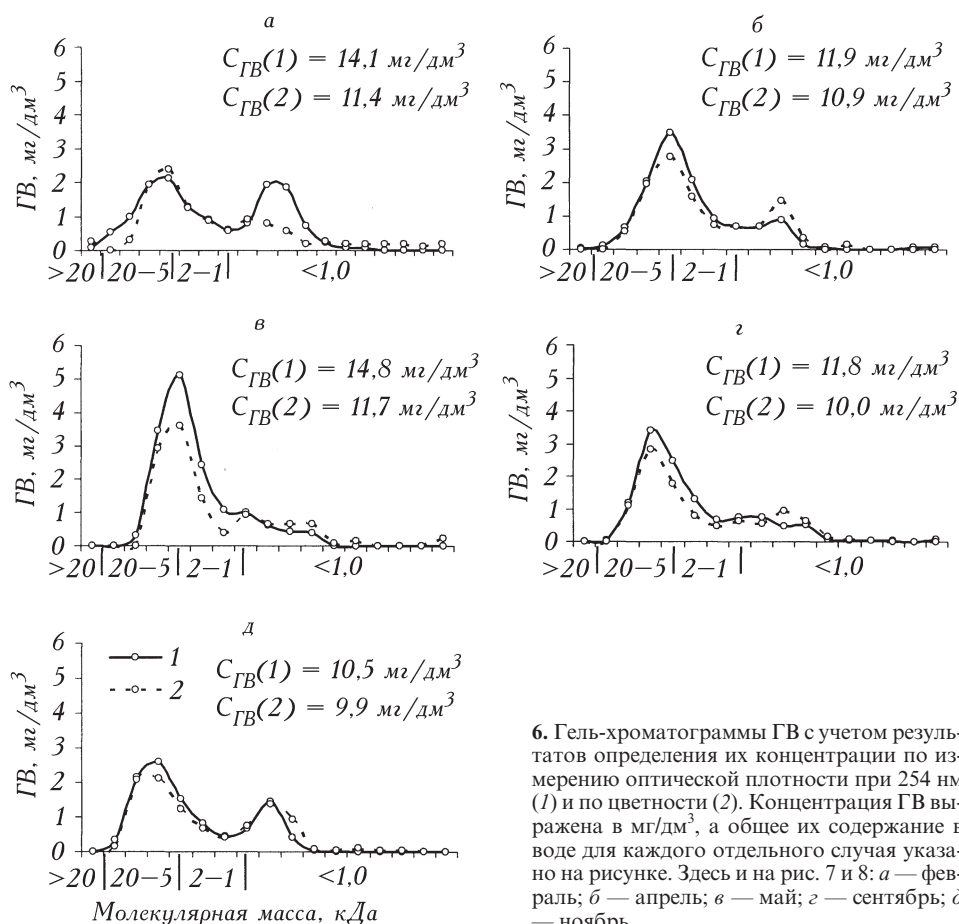


4. Распределение Fe(III), Al(III) и Cu(II) среди комплексных соединений с РОВ кислотной группы, имеющих различную молекулярную массу.

Безусловно, наше предположение относительно возможности определения концентрации бесцветных органических веществ гумусовой природы



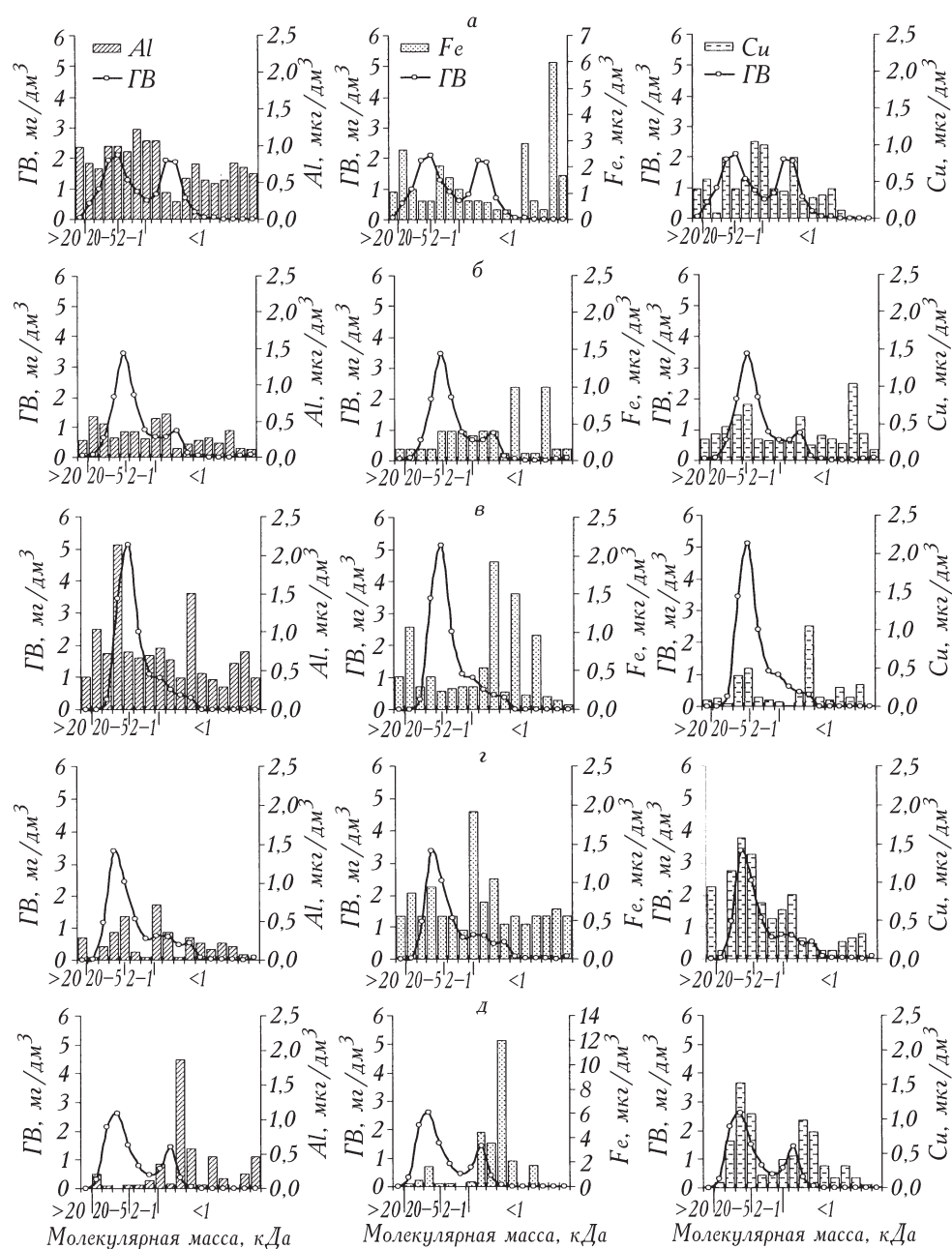
5. Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ кислотной группы в воде р. Десны: 1 — > 5,0 кДа, 2 — ≤ 2,0 кДа.



6. Гель-хроматограммы ГВ с учетом результатов определения их концентрации по измерению оптической плотности при 254 нм (1) и по цветности (2). Концентрация ГВ выражена в мг/дм<sup>3</sup>, а общее их содержание в воде для каждого отдельного случая указано на рисунке. Здесь и на рис. 7 и 8: а — февраль; б — апрель; в — май; г — сентябрь; д — ноябрь.

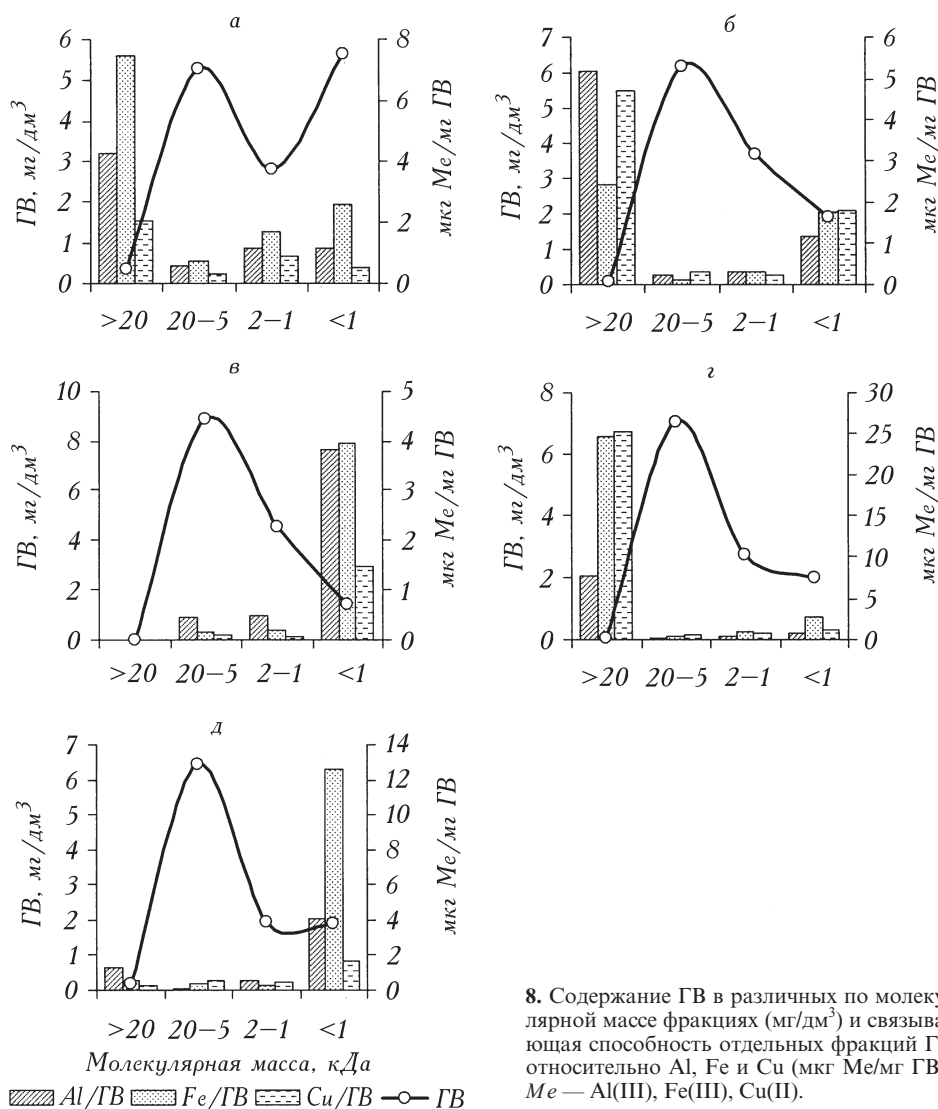
по разнице их концентраций, измеренных с помощью вышеуказанных методов, требует еще дальнейших исследований.

Ниже (рис. 7) приведены гель-хроматограммы ГВ, а также данные о распределении исследованных металлов во фракциях ГВ с различной молекулярной массой, которые позволяют произвести качественную оценку их роли в связывании металлов в комплексы.



7. Гель-хроматограммы ГВ с учетом результатов измерения оптической плотности растворов при 254 нм, а также распределение Al, Fe и Cu среди комплексов с ГВ. Содержание ГВ выражено в мг/дм<sup>3</sup>, металлов — в мкг/дм<sup>3</sup> воды.

Гель-хроматограммы ГВ характеризуются наличием двух максимумов (см. рис. 7). Первый из них соответствует фракции с молекулярной массой 20,0—5,0 кДа. Он практически всегда выше второго, менее выраженного и относящегося к ГВ с молекулярной массой < 1,0 кДа. Изначально нами пред-



8. Содержание ГВ в различных по молекулярной массе фракциях ( $\text{мг/дм}^3$ ) и связывающая способность отдельных фракций ГВ относительно Al, Fe и Cu ( $\text{мкг Me/мг ГВ}$ ). Me — Al(III), Fe(III), Cu(II).

полагалась взаимосвязь между концентрацией ГВ и содержанием металлов во фракциях. Однако она проявилась лишь для Cu(II) в сентябре и октябре. В остальных случаях во фракциях с наибольшим содержанием ГВ практически не наблюдалось максимума концентрации Al(III), Fe(III) и Cu(II). Это дает основание считать, что различные по молекулярной массе ГВ характеризуются разными комплексообразующими свойствами по отношению к исследуемым металлам.

Во-первых, фракции ГВ с молекулярной массой 20,0—5,0 и 2,0—1,0 кДа могут обладать меньшей комплексообразующей способностью по сравнению с другими фракциями. Во-вторых, не исключено, что связывание металлов в комплексы с ГВ этих фракций происходит в условиях увеличения концентрации несвязанных ионов металлов в воде, то есть указанные фрак-

ции обладают некоторой потенциальной способностью к комплексообразованию. Последнее может быть установлено путем экспериментальных исследований, которые в настоящей работе не проводились.

Нами выполнены расчеты связывающей способности отдельных фракций ГВ по отношению к исследованным металлам. Она выражается в микрограммах металла на 1 мг ГВ. Результаты этих расчетов показали (рис. 8), что именно ГВ с молекулярной массой  $>20,0$  кДа и  $<1,0$  кДа связывают в комплексы наибольшее количество металлов по сравнению с другими фракциями ГВ, где содержится существенно большая их часть. Для фракций ГВ с молекулярной массой  $20,0—5,0$  и  $2,0—1,0$  кДа их связывающая способность относительно Al(III), Fe(III) и Cu(II) составила 1,2, 1,7 и 0,9 мкг/мг ГВ, а для фракций с молекулярной массой  $>20,0$  и  $<1,0$  кДа она достигала соответственно 7,8, 24,8 и 25,3 мкг/мг ГВ и 4,1, 12,6 и 1,8 мкг/мг ГВ.

Полученные результаты исследований показали, что необходимо дальнейшее изучение комплексообразующей способности различных фракций ГВ относительно Al(III), Fe(III) и Cu(II) путем проведения соответствующих экспериментов. Они дали бы возможность оценить кинетику связывания ионов металлов в комплексы в условиях увеличения нагрузки ими на активные центры макромолекул ГВ, то есть при так называемом «насыщении» последних металлами.

### *Заключение*

Приведены данные о содержании ряда металлов (Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr) в воде реки Десны, полученные в различные годы исследований, а также рассмотрены результаты углубленного изучения сосуществующих форм Al(III), Fe(III), Cr(III), Mn(II) и Cu(II).

Распределение металлов среди взвешенных и растворенных форм зависит в значительной степени от их свойств и состояния в воде, которое, в свою очередь, определяется множеством факторов и процессов, происходящих в водной среде (седиментация, адсорбция на взвесах, комплексообразование и др.). Алюминий обнаружен преимущественно в составе взвешенных веществ, тогда как марганец, хром и медь находились главным образом в растворенном виде. Объясняется это тем, что Al(III) входит в состав глинистых минералов и вследствие этого в большинстве поверхностных водных объектов преобладает его взвешенная форма даже при незначительном содержании взвешенных веществ. В устье Десны масса взвесей оказалась сравнительно низкой, так как в условиях замедления течения происходила седиментация взвешенных веществ. По всей видимости, снижалась также и концентрация адсорбированных на их поверхности металлов. В то же время, важную роль играет комплексообразование с участием РОВ, способствующее стабилизации металлов в растворенном состоянии.

Среди органических соединений определяющую роль в связывании металлов в комплексы играют ГВ, что было установлено на примере Fe(III), Al(III), Cu(II) и Mn(II). Большая их часть обнаружена в составе анионных комплексов, т.е. соединений с ГВ, что составляет в среднем 71,5, 62,4, 55,6 и 51,3%. В то же время Cr(III) распределяется примерно поровну среди анионных и нейтральных комп-

лексов, составляя по 40% в каждой из этих групп. Степень связывания в комплексы марганца была также достаточно высокой в некоторые периоды года, что не всегда свойственно этому металлу, так как он образует менее прочные соединения по сравнению со многими другими металлами.

Связывание металлов ГВ происходит преимущественно за счет соединений с относительно невысокой молекулярной массой не превышающей 2,0 кДа. В составе таких комплексов обнаружено от 61 до 76% связанных металлов. Если учесть, что в составе ГВ преобладают ФК (в воде р. Десны их относительное содержание достигает около 90—94%), то можно утверждать, что именно они играют первостепенную роль в связывании металлов в комплексные соединения.

Получены важные данные о связывающей способности различных по молекулярной массе фракций ГВ относительно Al(III), Fe(III) и Cu(II) — металлов, образующих с ними наиболее прочные комплексные соединения. Оказалось, что в реальных природных условиях фракции ГВ с наибольшей (> 20,0 кДа) и наименьшей (< 1,0 кДа) молекулярной массой обладали намного большей связывающей способностью, чем фракции 20,0—5,0 и 2,0—1,0 кДа, доминирующие в общем балансе.

\*\*

*Наведено результати досліджень низки металів (Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu и Cr) у воді річки Десни. Розглянуто особливості розподілу Al(III), Mn(II), Cr(III) і Cu(II) міжзавислою і розчинною формами. Значну увагу приділено ролі розчинених органічних речовин у міграції металів. Показано, що переважну роль у зв'язуванні Al(III), Fe(III), Cu(II) і Mn(II) відіграють гумусові речовини. Частка зазначених металів у складі аніонних комплексів становить від 51,3 до 71,5% їхніх розчинених форм. Другу важливу групу комплексів металів являють нейтральні їхні сполуки з вуглеводами (від 12,7 до 40,8%). Водночас, Cr(III) виявлено приблизно порівну у складі як аніонних (40,4%), так і нейтральних (40,8%) комплексів. Найбільші кількості металів припадають на фракції гумусових речовин з молекулярною масою ≤ 2,0 кДа. Дано оцінку зв'язувальної здатності різних фракцій гумусових речовин стосовно Al(III), Fe(III) та Cu(II).*

\*\*

*Results of investigation of some metals (Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu and Cr) in water of the Desna River are given. Features of Al (III), Mn (II), Cr (III) and Cu (II) distribution between the suspended and dissolved forms are considered. The significant attention is given to a role of the dissolved organic substances in migration of metals. It is shown, that humic substances play a prevailing role in bounding of Al (III), Fe (III), Cu (II) and Mn (II). The share of the metals mentioned in composition of anionic complexes makes from 51,3 up to 71,5 % of their dissolved forms. The second important group of metal complexes is represented by their neutral substances with carbohydrates (from 12,7 up to 40,8 %). At the same time Cr (III) is found out approximately fifty-fifty in component of anionic (40,4 %), and neutral (40,8 %) complexes. The greatest quantities of metals are found out in fractions of humic substances with molecular weight ≤ 2,0 kDa. The estimation of bounding ability of various fractions of humic substances to Al (III), Fe (III) and Cu (II) is given.*

\*\*

1. 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.
2. Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. — М.: Наука, 1975. — С. 85—113.
3. Жежеря В.А., Линник П.М. Вміст та форми знаходження алюмінію у воді річок басейну Прип'яті // Наук. праці УкрНДГМІ. — К.: Ніка-Центр, 2010. — Вип. 259. — С. 171—187.
4. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. — Л.: Гидрометеоздат, 1988. — 240 с.
5. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 22—42.
6. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—146.
7. Линник П.Н., Жежеря В.А., Зубенко И.Б. Содержание и формы миграции металлов в воде рек бассейна Припяти // Гидробиол. журн. — 2011. — Т. 47, № 6. — С. 90—107.
8. Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И. О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах // Там же. — 1989. — Т. 25, № 2. — С. 88—93.
9. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Динамика различных форм марганца в воде р. Десны // Там же. — 1979. — Т. 15, № 1. — С. 89—94.
10. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 270 с.
11. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиол. журн. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 68—71.
12. Линник П.Н., Щербань Э.П. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминесцентным определением концентрации свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  // Экол. химия. — 1999. — Т. 8, № 3. — С. 168—176.
13. Моисеенко Т.И., Кугрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
14. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
15. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
16. Набиванец Б.И., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванец Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
17. Осадчий В.І., Набиванец Б.И., Осадча Н.М., Набиванец Ю.Б. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.

18. *Савранский А.И., Нагжафова О.Ю.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47, № 9. — С. 1613—1617.
19. *Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.* Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Там же. — 1974. — Т. 29, № 8. — С. 1626—1633.
20. *Щербань Э.П.* Экспериментальная оценка токсичности дунайской воды для *Daphnia magna Straus* // Гидробиол. журн. — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 82—87.
21. *Ali I., Aboul-Enein H.Y.* Instrumental methods in metal ion speciation. — Boca Raton; London; New York: Taylor and Francis Group, 2006. — 346 p.
22. *Förstner U., Wittman G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment. — 2nd edn. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983. — 486 p.
23. *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.
24. *McDonald S., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K.* Analytical chemistry of freshwater humic substances // *Analyt. Chim. Acta.* — 2004. — Vol. 527. — P. 105—124.
25. *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.
26. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the hydrocycle. — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. — 352 p.
27. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. — Cambridge: Cambridge University press, 2004. — 434 p.

<sup>1</sup> Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Киевский национальный университет

Поступила 01.02.12