

УДК 556.114:556.5(28)

*П. Н. Линник<sup>1</sup>, В. А. Жежеря<sup>1</sup>, Р. П. Линник<sup>2</sup>,  
Я. С. Иванечко<sup>1</sup>***ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СООТНОШЕНИЕ  
РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ**

Рассмотрены результаты исследований роли растворенных органических веществ (РОВ) в миграции и распределении металлов среди комплексных соединений с органическими лигандами в поверхностных водах. Показано, что в водохранилищах Днепра и некоторых других водных объектах степень связывания ионов металлов (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) в комплексы достигает 65—100% их содержания в растворенном состоянии. Наибольшей степенью связывания в комплексы характеризуются Al(III), Fe(III) и Cu(II), что и стало причиной более углубленного изучения роли РОВ в соотношении их комплексных соединений. В качестве опосредованного показателя содержания гумусовых веществ в водных объектах различных физико-географических зон выбрана цветность воды. Ее снижение приводит к изменениям в компонентном составе РОВ. Установлено, что в поверхностных водах лесной зоны Al(III) и Cu(II) мигрируют преимущественно в виде анионных комплексов, в то же время анионные комплексы Fe(III) преобладают лишь в высокоцветных водах. Доминирование Cu(II) в составе анионных комплексов характерно также для водных объектов лесостепной и степной зон. Доля таких же комплексов Al(III) и особенно Fe(III) существенно уменьшается по мере снижения цветности воды.

***Ключевые слова:** металлы, растворенные органические вещества, поверхностные воды, гумусовые вещества, белковоподобные вещества, углеводы, цветность воды, комплексные соединения.*

Растворенные органические вещества (РОВ) поверхностных вод играют важную роль в миграции и распределении металлов среди абиотических компонентов водных экосистем. Связывая ионы металлов в комплексные соединения, они тем самым повышают миграционную подвижность металлов, поскольку способствуют их нахождению в растворенном состоянии. При этом комплексы металлов с органическими лигандами сорбируются взвешенными веществами и частицами донных отложений в меньшей степени, чем их так называемые свободные (гидратированные) ионы. Кроме того, благодаря комплексообразованию токсическое действие металлов часто снижается или же исчезает полностью [8, 13, 16, 17]. Детоксикация металлов происходит чаще всего при наличии в природной водной среде гумусовых веществ (ГВ) — наиболее распространенной группы РОВ поверхност-

© П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник, Я. С. Иванечко, 2012

ных вод, однако она возможна также и при участии других органических веществ, например продуктов метаболизма водной биоты, несмотря на их более низкое содержание в воде [13, 16, 17, 21, 25, 28—30].

Одним из важных факторов, влияющих на пути миграции и распределение металлов среди абиотических компонентов водных экосистем, является их состояние в водной среде. При оценке роли РОВ в этом процессе большое значение имеет их компонентный состав, который в значительной степени определяется условиями формирования. Для водоемов и водотоков с высокой цветностью воды ( $> 100\text{—}150^\circ$  Cr-Co-шкалы) в составе РОВ характерно преобладание ГВ. Известны также водные объекты, где концентрация ГВ характеризуется средними значениями (цветность  $25\text{—}100^\circ$  Cr-Co-шкалы), и такие, где она незначительна ( $< 25^\circ$  Cr-Co-шкалы), при этом содержание других групп РОВ повышено. Подобное наблюдается в водных объектах с высоким уровнем трофности. Все это, в конечном итоге, отражается на степени закомплексованности металлов, их поведении при поступлении в природную водную среду и распределении между взвешенной и растворенной формами. Немаловажное значение имеет также прочность связывания металлов в комплексы и устойчивость последних в поверхностных природных водах.

В настоящей работе обобщены результаты многолетних исследований роли РОВ в миграции металлов в разнотипных поверхностных водных объектах Украины с учетом физико-географической зональности и изменения компонентного состава органических соединений и их соотношения.

**Материал и методика исследований.** Объектами исследований были водоемы и водотоки Украины различных физико-географических зон, различающиеся морфометрическими параметрами, гидрологическим режимом и особенностями формирования химического состава вод. Исследованные водные объекты находятся в лесной (реки Ствига и Припять, озера Люцимир и Черное, Киевское водохранилище), лесостепной (Каневское водохранилище, реки Десна, Южный Буг, Рось и Серет, Тернопольское водохранилище, Китаевский пруд и оз. Тельбин, находящиеся в черте г. Киева) и степной (Запорожское водохранилище, р. Самара, Каховское водохранилище, Кильская дельта Дуная и Сасыкское водохранилище) зонах. Для отделения взвесей в пробах воды использовали мембранные фильтры «Synrog» (Чехия) с диаметром пор  $0,4$  мкм. Фильтраты объемом  $0,5\text{—}1,0$  дм<sup>3</sup> последовательно пропускали через колонки с ионообменными целлюлозами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) для разделения РОВ и связанных с ними металлов на фракции: кислотную (анионную), основную (катионную) и нейтральную [24]. В первой из них преобладают ГВ и, соответственно, анионные комплексы металлов, во второй — белковоподобные вещества (БПВ) и катионные комплексы, а также их свободные (гидратированные) ионы, в третьей — углеводы и нейтральные комплексы. Кислотную группу РОВ и, соответственно, анионную фракцию металлов подвергали гель-хроматографическому исследованию для изучения молекулярно-массового распределения входящих в ее состав органических соединений и комплексов металлов. Для этого использовали колонку, заполненную

гелем HW-50F (Япония) и предварительно откалиброванную с помощью веществ с известной молекулярной массой — полиэтиленгликолей (молекулярная масса 1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа) и глюкозы (0,18 кДа).

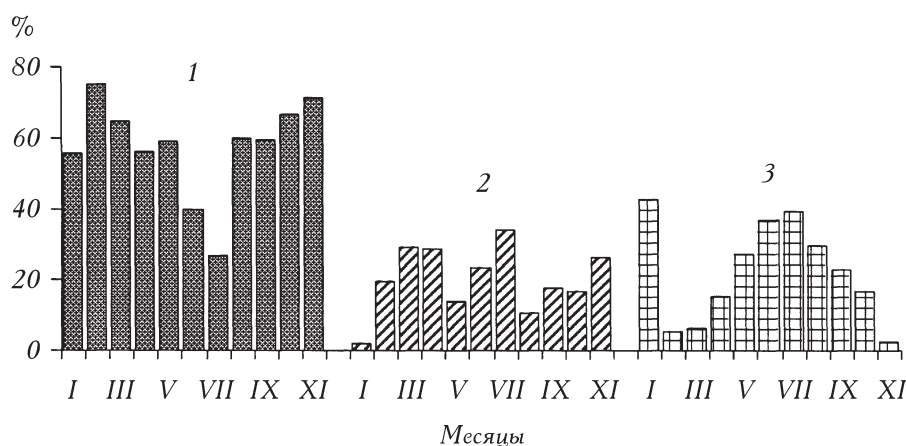
Содержание ГВ в кислотной фракции определяли по калибровочному графику, построенному в координатах «Оптическая плотность растворов при 254 нм — концентрация ГВ, мг/дм<sup>3</sup>». Спектры поглощения ГВ регистрировали с помощью спектрофотометра Unicо UV 2800. Концентрацию БПВ и углеводов определяли фотометрически с использованием метода Лоури — Фолина и антронового реагента [4, 22].

Содержание металлов в пробах фильтрованной воды и в отдельных фракциях РОВ после их ионообменного и гель-хроматографического разделения устанавливали с помощью фотометрических (Al, Fe) и хемилюминесцентных (Mn, Cu, Cr) методов и метода анодной инверсионной вольтамперометрии (Zn, Pb, Cd) [14, 18, 19, 23]. Цветность воды определяли по бихроматно-кобальтовой шкале [19].

### *Результаты исследований и их обсуждение*

Как показали результаты многолетних исследований, преобладающая часть растворенных металлов в поверхностных водных объектах Украины, в частности в водохранилищах Днепра, Днепроовско-Бугском и Днестровском лиманах и устьевой области Дуная, находится в виде комплексных соединений с РОВ различной химической природы и молекулярной массы. Степень связывания металлов (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) в комплексы с природными органическими лигандами достигает 65—100% [6, 9, 11, 26]. Наибольшая степень связывания в комплексы (75—100%) характерна для Al(III), Fe(III), Pb(II) и Cu(II). В наименьшей степени связан в комплексы марганец, что является особенностью его поведения в поверхностных водах.

Максимальный вклад в комплексообразование в поверхностных водах Украины, в частности в реках бассейна Припяти и водохранилищах Днепра, вносят ГВ, главным образом фульвокислоты (ФК) как доминирующая группа РОВ [10, 27]. В то же время результаты исследований последних лет позволили выявить сезонные различия в соотношении комплексов металлов с органическими лигандами различной химической природы, обусловленные изменениями компонентного состава РОВ. Так, преобладание в воде ГВ обуславливает увеличение содержания анионных комплексов металлов, что проявляется чаще всего в весенне-летний период. Уменьшение концентрации ГВ и возрастание содержания других групп органических веществ сопровождается снижением доли анионных комплексов и повышением доли нейтральных — чаще всего в летне-осенний период, поскольку в воде при интенсивном развитии фитопланктона и высшей водной растительности увеличивается концентрация углеводов. Это можно проследить на примере сезонных изменений соотношения различных комплексов железа (III) в воде нижнего участка Киевского водохранилища (рис. 1).



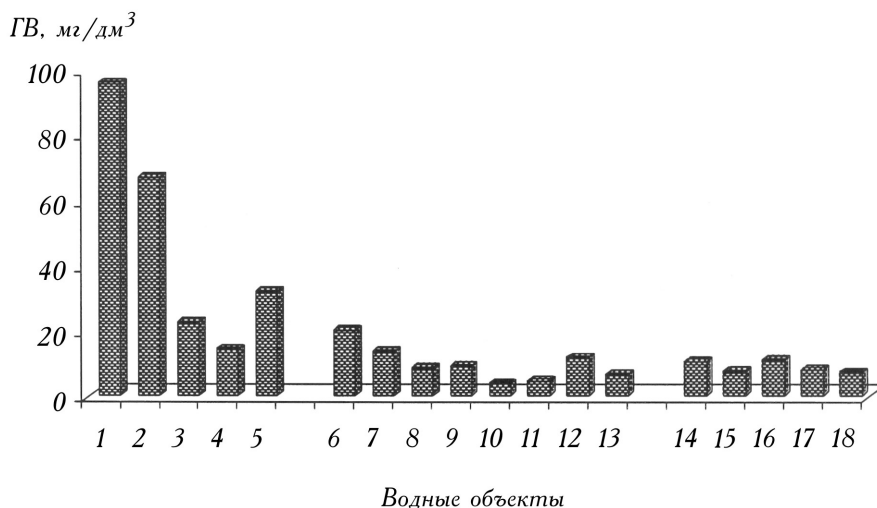
1. Относительное содержание анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексов железа (%  $Fe_{раств}$ ) в воде нижнего участка Киевского водохранилища, 1992 г.

Подобная ситуация наблюдается в водоемах и водотоках, относящихся к различным физико-географическим зонам и характеризующихся различным содержанием ГВ. Безусловно, концентрация углеводов и БПВ несоизмеримо ниже, чем ГВ, и она в большей степени зависит от интенсивности развития биотической компоненты. Тем не менее, органические соединения этих групп также участвуют в связывании ионов металлов в комплексы. Наиболее часто это проявляется в летний период, когда их содержание в воде повышается. Однако наши знания об устойчивости комплексов металлов с указанными группами органических соединений весьма ограничены. К тому же, эти вещества легкоусвояемые, нестойкие и подвергаются биодеградации. Соответственно и относительное содержание комплексов металлов с ними подвержено сезонным изменениям.

На рисунке 2 приведено среднее содержание ГВ в исследованных водных объектах. Водоёмы и водотоки лесной зоны характеризуются наибольшим содержанием ГВ, чему способствует болотистая местность. Прежде всего, это касается речных вод бассейна Припяти. По мере продвижения к лесостепной и степной зонам концентрация ГВ существенно снижается [2, 3, 20].

Содержание углеводов и БПВ в воде исследованных водных объектов намного ниже, чем ГВ (табл. 1), независимо от того, в какой физико-географической зоне находится водный объект. Концентрация углеводов и БПВ в значительной степени зависит от биопродуктивности водоемов. Максимальные значения их концентрации иногда соизмеримы с содержанием ГВ, как это наблюдается в непроточном оз. Тельбин (г. Киев) [3].

В основу наших обобщений взяты данные о содержании Al(III), Fe(III) и Cu(II) — металлов, образующих наиболее прочные комплексы с веществами гумусовой природы, а также цветность воды как косвенный показатель со-



2. Среднее содержание ГВ в воде исследованных водных объектов: 1 — р. Ствига; 2 — р. Припять; 3 — оз. Люцимир; 4 — оз. Черное; 5 — Киевское водохранилище; 6 — Каневское водохранилище; 7 — р. Десна; 8 — р. Южный Буг; 9 — р. Рось; 10 — р. Серет; 11 — Тернопольское водохранилище; 12 — Китаевский пруд (г. Киев); 13 — оз. Тельбин (г. Киев); 14 — Днепровское (Запорожское) водохранилище; 15 — р. Самара; 16 — Каховское водохранилище; 17 — Килийская дельта Дуная; 18 — Сасыкское водохранилище.

держания ГВ (поскольку не всегда доступна информация о концентрации этих органических соединений). Содержание растворенных Al, Fe и Cu в исследуемых водных объектах находилось в достаточно широких пределах — соответственно 1,2—580,0, 20,3—544,0 и 5,2—55,3 мкг/дм<sup>3</sup>. Распределение указанных металлов среди анионных, катионных и нейтральных комплексов в водных объектах рассмотренных физико-географических зон в целом представлено на рисунке 3, в лесостепной и степной зонах в период «цветения» воды — на рисунке 4. Оказалось, что по мере снижения цветности воды происходит изменение, хотя и в разной степени, соотношения различных по химической природе комплексных соединений металлов.

Среди рассматриваемых металлов в наибольшей степени указанные изменения касаются железа, в несколько меньшей — алюминия. Так, в водных объектах лесной зоны с уменьшением цветности воды доля анионных комплексов Fe(III) снижается с 86 до 28% и соответственно доля нейтральных комплексов повышается от 0 до 43% (см. рис. 3, а). Доля анионных комплексов Al(III) снижается с 82 до 68%, а нейтральных повышается от 8 до 21%. Наименьшие изменения соотношения различных комплексов характерны для Cu(II). Следовательно, доминирование анионных комплексов Fe(III) в водоемах и водотоках лесной зоны возможно лишь в условиях высокой цветности воды. В водных объектах лесостепной зоны Al(III) и Cu(II) преобладают в составе анионных комплексных соединений, и со снижением цветности воды доля первых уменьшается с 65 до 47%, а вторых — остается практически без изменений. Доля анионных комплексов Fe(III) снижается почти наполовину — с 44,4 до 22,9%, а подавляющая его часть обнаружена в виде

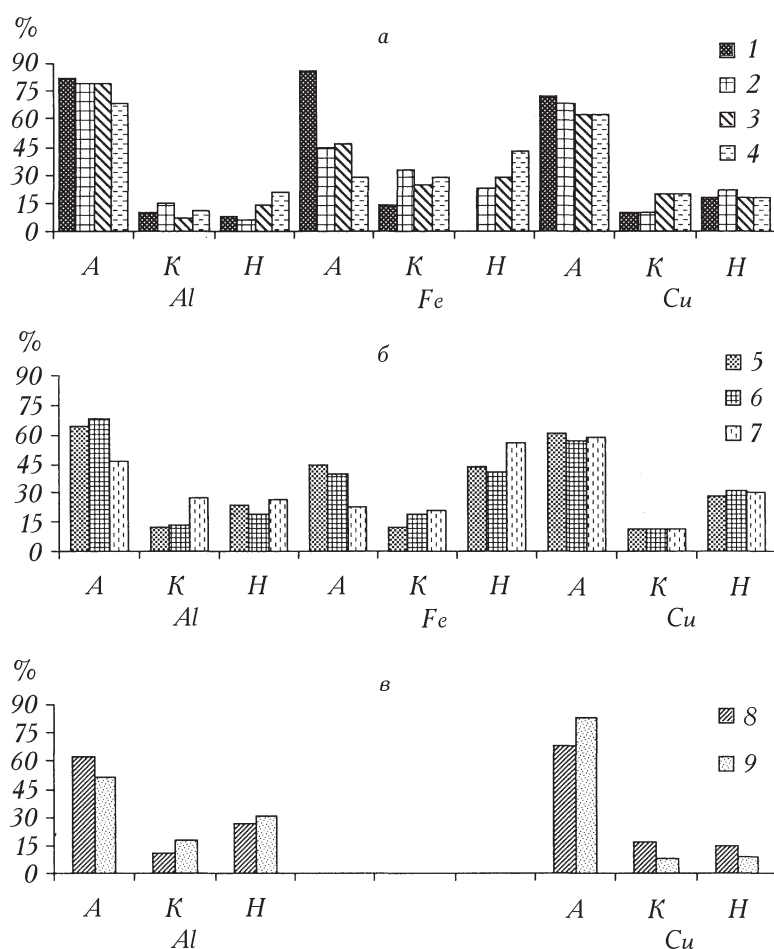
### 1. Среднее содержание углеводов и белковоподобных веществ в воде исследованных водных объектов

Водные объекты	Углеводы, мг/дм <sup>3</sup>	БПВ, мг/дм <sup>3</sup>	Литературные источники
Р. Ствига	2,7	0,20	[20]
Р. Припять	2,2	0,36	[20]
Оз. Люцимир	1,5	0,36	*
Оз. Черное	1,3	0,28	*
Киевское водохранилище			
в целом	1,4	0,53	[1, 3, 7]
нижний участок	2,3	0,72	[2]
Каневское водохранилище	1,3	0,53	[3]
Р. Десна, устье	1,7	0,24	[12]
Р. Южный Буг	0,9	0,11	*
Р. Рось	2,0	0,20	[5]
Р. Серет	1,0	0,17	[5]
Тернопольское водохранилище	1,6	0,24	[5]
Китаевский пруд, г. Киев	2,8	0,41	[5]
Оз. Тельбин, г. Киев	2,4	0,60	[3]
Каховское водохранилище	1,1	0,80	[3]

\* Данные Я. С. Иванечко.

нейтральных комплексных соединений, количество которых увеличивается по мере снижения цветности воды (см. рис. 3, б). В водоемах степной зоны соотношение различных комплексов металлов, в частности Al(III) и Cu(II), мало меняется с изменением цветности воды, которая является довольно низкой. Характерно также, что в водных объектах лесостепной и степной зон в период развития фитопланктона и высшей водной растительности и последующей деструкции их отмерших остатков доля анионных комплексов не только Fe(III), но и Al(III) остается достаточно низкой — соответственно всего лишь 15—38 и 36—50% (см. рис. 4). При минимальной цветности воды существенно повышается доля нейтральных комплексов обоих металлов (до 78 и 35%). В то же время Cu(II), несмотря на относительно низкую цветность поверхностных вод указанных зон, обнаруживается главным образом в составе анионных комплексных соединений (56—82%).

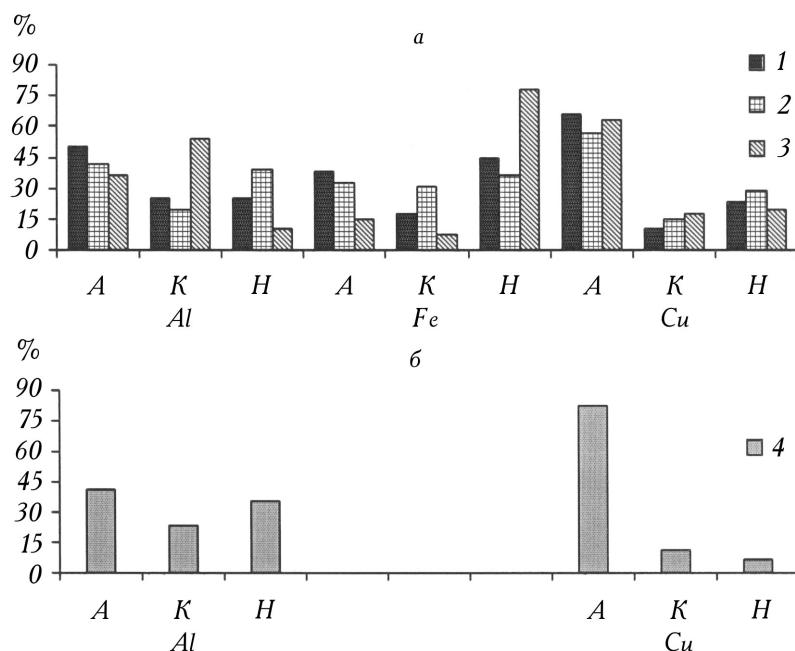
Известно, что от молекулярной массы комплексных соединений металлов с РОВ зависит не только их миграционная подвижность, но и способность проникать внутрь клеток живых организмов, что, в свою очередь, способствует их бионакоплению. Комплексы металлов с меньшей молекулярной массой проникают через клеточную мембрану легче и в большей степе-



3. Относительное содержание анионных (A), катионных (K) и нейтральных (H) комплексов металлов (%  $M_{\text{раств}}$ ) в водных объектах лесной (a), лесостепной (б) и степной (в) зон. Цветность воды: 1 — > 100°; 2 — 50—100°; 3 — 25—50°; 4 — < 25°; 5 — 15—40°; 6 — 10—15°; 7 — < 10°; 8 — 15—20°; 9 — < 15°. Здесь и на рис. 4:  $M_{\text{раств}}$  — концентрация растворенной формы металлов.

ни, чем высокомолекулярные [13]. В связи с этим нами было исследовано молекулярно-массовое распределение комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) с РОВ кислотной группы, то есть с ГВ, в водных объектах лесной и лесостепной зон в зависимости от цветности воды (табл. 2). Относительное содержание комплексных соединений Al(III), Fe(III) и Cu(II) с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа, находится в довольно широком интервале, составляя соответственно 39,1—93,5, 33,1—90,7 и 23,9—91,4%.

Зависимость относительного содержания комплексных соединений металлов с большей (> 5,0 кДа) или меньшей ( $\leq 2,0$  кДа) молекулярной массой от цветности воды в водных объектах обеих зон не носит четко выраженного характера. Лишь для лесной зоны прослеживается тенденция незначительного увеличения доли комплексов Al(III) с молекулярной массой > 5,0 кДа и комплексов Fe(III) и Cu(II) с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа по мере умень-



4. Относительное содержание анионных (*A*), катионных (*K*) и нейтральных (*H*) комплексов металлов (%  $M_{\text{раств}}$ ) в водных объектах лесостепной (*a*) и степной (*б*) зон в период «цветения» воды. Цветность воды: 1 — 15–40°; 2 — 10–15°; 3 — <10°; 4 — <15°.

шения цветности воды (рис. 5, *a*, *б*). Для водных объектов лесостепной зоны даже такие тенденции не наблюдаются (рис. 5, *в*, *г*).

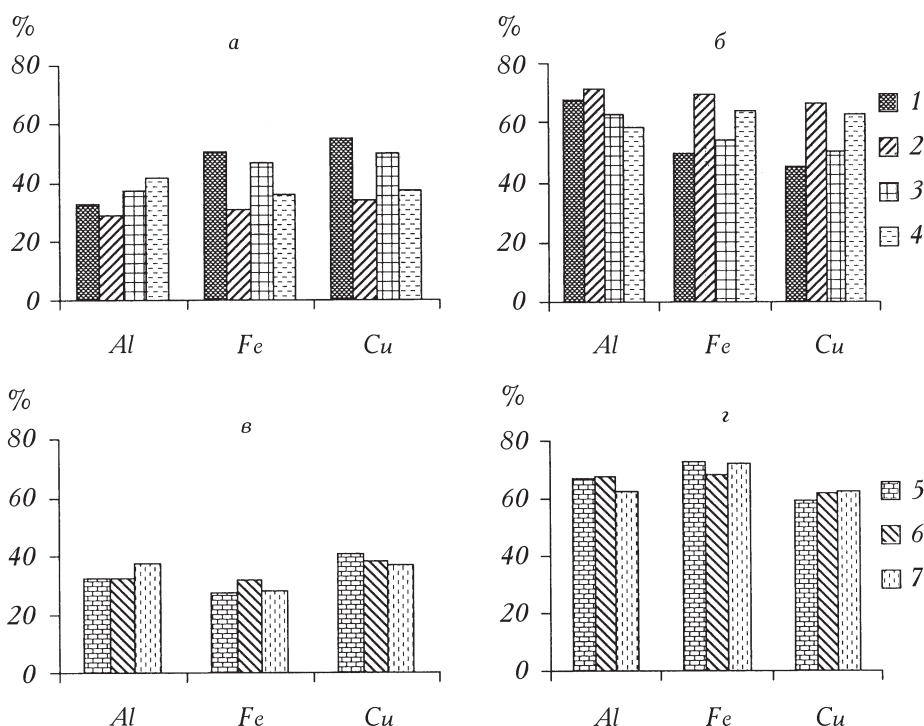
На рисунках 6 и 7 приведены усредненные данные о соотношении комплексов металлов и фракций ГВ разной молекулярной массы в водных объектах исследованных физико-географических зон независимо от цветности воды. В водных объектах лесной зоны относительное содержание комплексов металлов с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа несколько ниже, чем в лесостепной — 59–63% против 61–71%, а относительное содержание фракции ГВ с молекулярной массой  $> 5,0$  кДа — выше. Это объясняется разными причинами. Прежде всего, в составе ГВ водных объектов лесной зоны может быть большее содержание гуминовых кислот (ГК), которые, как известно, имеют бóльшую молекулярную массу, чем ФК [8, 21, 25, 28, 30]. Кроме того, повышенная концентрация ГВ в воде, характерная для водных объектов лесной зоны, может способствовать агрегации их макромолекул, что отражается на соотношении высоко- и низкомолекулярных фракций. Тем не менее, как показывают результаты наших исследований, фракция ГВ с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа обладает большей комплексообразующей способностью по отношению к ионам исследованных металлов.

Выше рассматривалась способность к комплексообразованию ГВ разной молекулярной массы, которые предварительно не были разделены на фракции ГК и ФК. Вполне вероятно, что связывание ионов металлов этими фракциями может существенно различаться, поскольку они отличаются между

## 2. Молекулярно-массовое распределение комплексов металлов с РОВ кислотной группы в водных объектах лесной и лесостепной зон

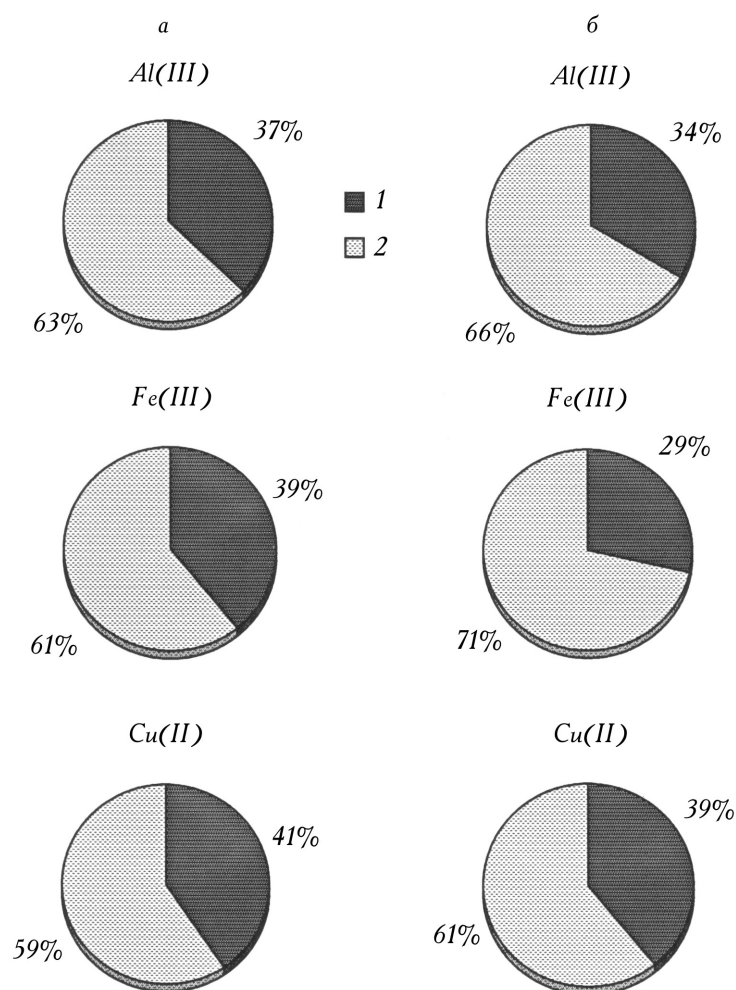
Цветность воды, °Сг-Со-шкалы	Молекулярная масса комплексов металлов							
	> 5,0 кДа, %				≤ 2,0 кДа, %			
	Al	Fe	Cu		Al	Fe	Cu	
	Водные объекты лесной зоны							
> 100	32,6	50,6	54,9		67,4	49,4		45,1
50—100	25,0 – 35,1	22,2 – 39,4	28,9 – 38,8		64,9 – 75,0	60,6 – 77,8		61,2 – 71,1
	28,8	30,8	33,8		71,2	69,2		66,2
25—50	25,0 – 53,4	35,0 – 66,9	24,2 – 72,7		46,6 – 75,0	33,1 – 65,0		27,3 – 75,8
	37,1	46,3	49,5		62,9	53,7		50,5
< 25	24,7 – 60,9	22,3 – 55,2	23,2 – 55,1		39,1 – 72,6	44,8 – 77,7		44,9 – 76,8
	41,7	36,0	37,4		58,3	64,0		62,6
В среднем	24,7 – 60,9	22,2 – 66,9	23,2 – 72,7		39,1 – 75,0	33,1 – 77,8		27,3 – 76,8
	37,3	39,2	41,3		62,7	60,8		58,7
	Водные объекты лесостепной зоны							
15—40	6,5 – 47,0	9,3 – 41,1	30,4 – 54,5		53,0 – 93,5	58,9 – 90,7		44,5 – 69,6
	32,6	27,3	40,4		67,4	72,7		59,6
10—15	22,0 – 49,4	9,6 – 52,0	25,5 – 62,0		50,6 – 78,0	48,0 – 90,4		38,0 – 74,5
	32,2	31,6	38,2		67,8	68,4		61,8
< 10	25,3 – 48,1	10,3 – 38,1	8,6 – 76,1		51,9 – 74,7	61,9 – 89,7		23,9 – 91,4
	37,3	27,8	37,1		62,7	72,2		62,9
В среднем	6,5 – 49,4	9,3 – 52,0	8,6 – 76,1		50,6 – 93,5	48,0 – 90,7		23,9 – 91,4
	33,7	28,5	38,8		66,3	71,5		61,2

Пр и м е ч а н и е. Над чертой приведены пределы колебаний, под чертой — средние значения. При цветности воды > 100° проведены единичные исследования.



5. Относительное содержание анионных комплексов металлов различной молекулярной массы в зависимости от цветности воды в водных объектах лесной (а, б) и лесостепной (в, г) зон: а, в — > 5,0 кДа, б, г — ≤ 2,0 кДа. Цветность воды: 1 — >100°; 2 — 100—50°; 3 — 50—25°; 4 — < 25°; 5 — 40—15°; 6 — 15—10°; 7 — < 10°.

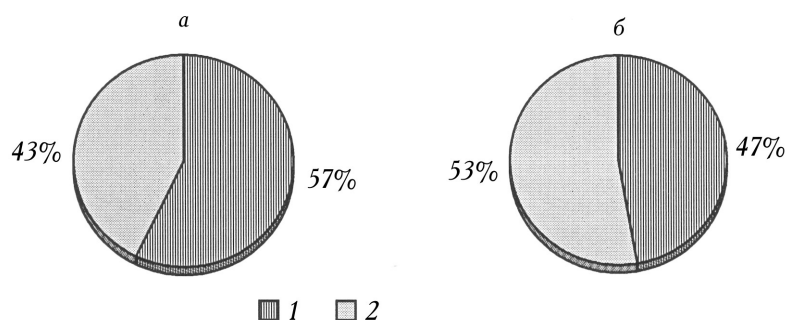
собой молекулярной массой, а также связывающей способностью. Поэтому для изучения роли ФК и ГК в миграции исследуемых металлов фракции были предварительно разделены при pH 1,0—2,0. В качестве объектов исследования были выбраны оз. Люцимир (лесная зона) и Каневское водохранилище (придаточная сеть, Десенка), относящееся к лесостепной зоне. Относительное содержание ФК и ГК в составе ГВ этих объектов составляло соответственно 90,9—93,3 и 6,7—9,1% (рис. 8, а). Последнее дало основание предположить, что исследованные металлы должны находиться преимущественно в составе фульватных комплексов. Как оказалось, это было справедливо для Cu(II) и Fe(III), так как доля последних достигала соответственно 76,6—87,7 и 64,7—81,9% общего содержания анионных комплексов, и в меньшей степени — для Al(III) — 39,3—64,6% (см. рис. 8, б—г). В составе гуматных комплексов преобладал Al(III) (см. рис. 8, б). Это еще раз свидетельствует о разной комплексообразующей способности ФК и ГК по отношению к исследуемым металлам, что подтверждается также результатами соответствующих расчетов. Оказалось, что с каждым миллиграммом ФК было связано 0,16—0,57 мкг Al(III), 0,38—1,57 мкг Fe(III) и 0,58—2,45 мкг Cu(II), тогда как с каждым миллиграммом ГК — 2,83—7,50 мкг Al(III), 2,86—6,25 мкг Fe(III) и 1,06—4,76 мкг Cu(II). Следовательно, связывающая способность ГК по отношению к ионам металлов выше, чем ФК, однако доминирование по-



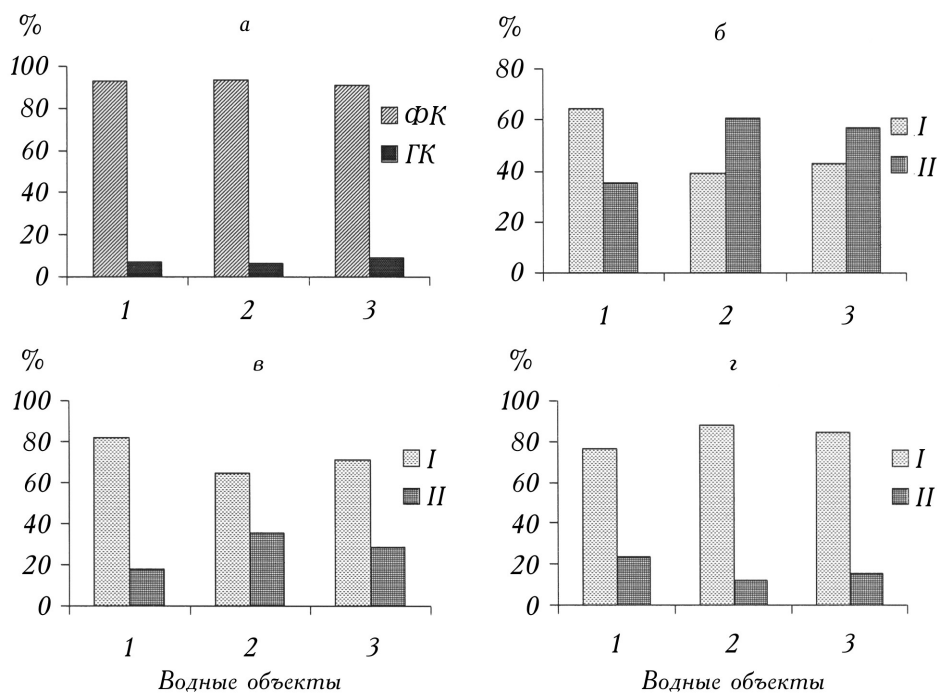
6. Соотношение анионных комплексов металлов разной молекулярной массы в водных объектах лесной (а) и лесостепной (б) зон: 1 — > 5,0 кДа, 2 — ≤ 2,0 кДа.

следних в общей сумме ГВ приводит к ошибочному представлению об их большей комплексообразующей способности.

Результаты исследования молекулярно-массового распределения ФК и ГК показали (рис. 9, а, б), что в их составе соответственно доминируют соединения с молекулярной массой ≤ 2,0 кДа (40—61%) и более высокомолекулярные — > 5,0 кДа (56—83%). В то же время относительное содержание высокомолекулярных (> 5,0 кДа) фульватных и гуматных комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) находилось соответственно в пределах 27,1—40,2 и 21,3—66,7, 22,1—48,7 и 20,7—41,0, 29,5—73,8 и 25,9—48,0 % (см. рис. 9, а, б). Полученные данные свидетельствуют о том, что высокое относительное содержание фракций ФК и ГК с определенной молекулярной массой еще не является до-

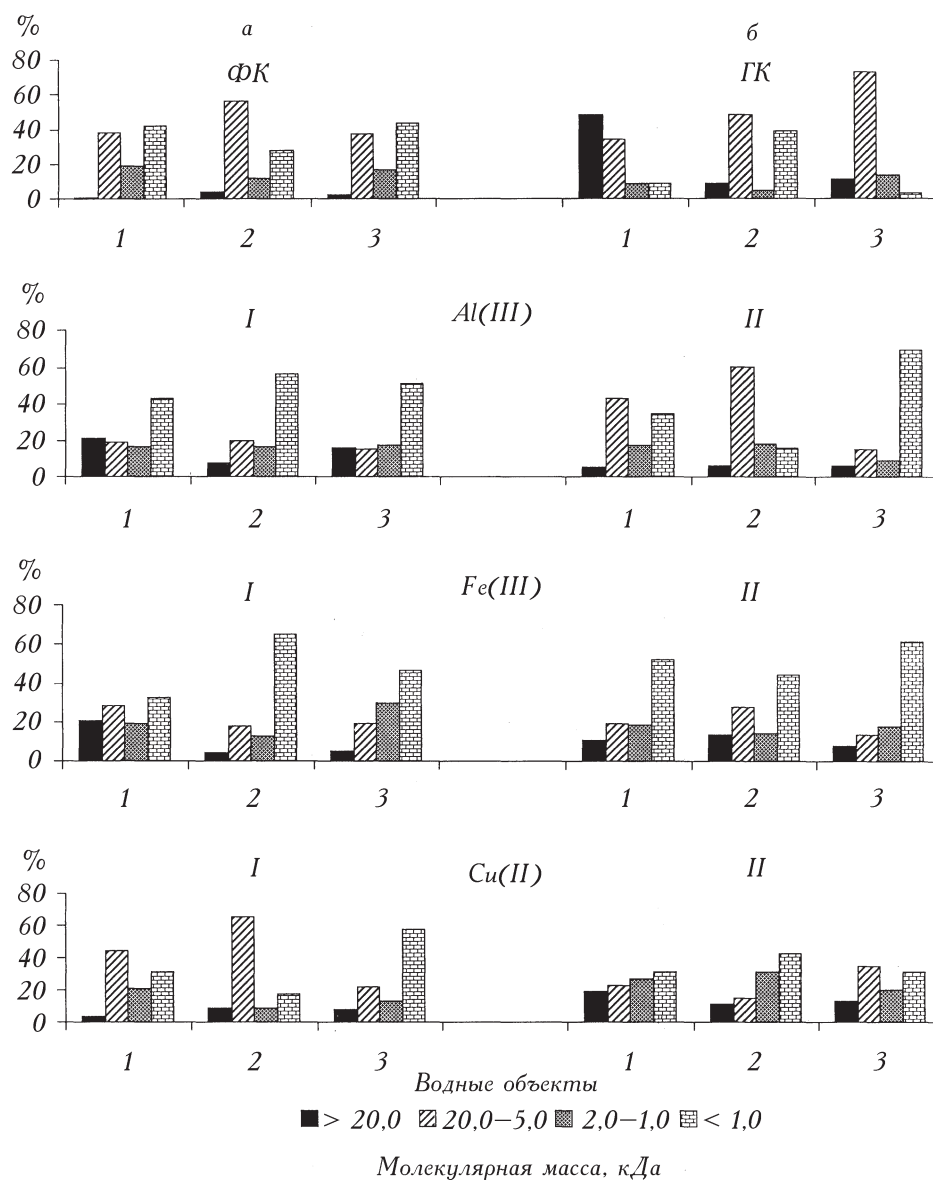


7. Соотношение фракций ГВ разной молекулярной массы в водных объектах лесной (а) и лесостепной (б) зон: 1 — > 5,0 кДа, 2 — ≤ 2,0 кДа.



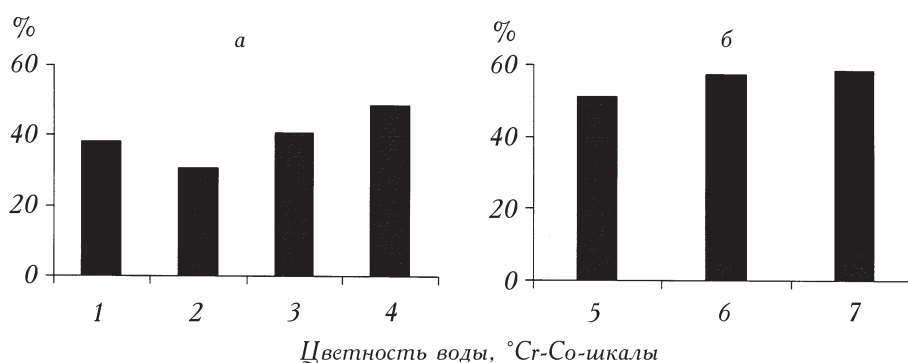
8. Относительное содержание фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК) в составе кислотной фракции PОВ (а), фульватных (I) и гуматных (II) комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) (б, в, г) в составе соединений анионной природы в поверхностных водах. Здесь и на рис. 9: 1, 2 — Каневское водохранилище (Десенка) соответственно май и ноябрь 2011 г.; 3 — оз. Люцимир (февраль 2011 г.).

статочным условием преобладания комплексов металлов с этой же молекулярной массой. Следовательно, фракции ФК и ГК с минимальным содержанием металлов в их составе обладают, по всей видимости, определенной потенциальной комплексообразующей способностью, которая может проявиться при повышении концентрации металлов в воде.



9. Молекулярно-массовое распределение фульвокислот (ФК) и фульватных комплексов (I) Al(III), Fe(III), Cu(II) (а), гуминовых кислот (ГК) и гуматных (II) комплексов Al(III), Fe(III), Cu(II) (б).

Нами проведена также оценка соотношения аллохтонных и автохтонных органических веществ в водных объектах различных зон. Расчеты выполнены в соответствии с рекомендациями, изложенными ранее [15]. Были получены интересные результаты (рис. 10). В водных объектах лесной зоны относительное содержание автохтонных органических соединений повышалось до 50% при низкой цветности воды, что обусловлено, вероятно, увеличением биопродуктивности водоемов и водотоков в этих условиях. Извест-



10. Относительное содержание автохтонных органических веществ в водных объектах лесной (а) и лесостепной (б) зон. Цветность воды: 1 — >100°; 2 — 100—50°; 3 — 50—25°; 4 — <25°; 5 — 40—15°; 6 — 15—10°; 7 — <10°.

но, что повышенная цветность воды как показатель высокого содержания в ней ГВ, наряду с положительными эффектами, может быть причиной угнетения фотосинтетических процессов [29], поэтому и доля автохтонных РОВ будет меньшей. В водоемах и водотоках лесостепной зоны содержание автохтонных органических веществ может составлять от 50 до 60%. Безусловно, такая оценка соотношения аллохтонных и автохтонных органических соединений носит ориентировочный характер, тем не менее она позволяет считать, что изменение компонентного состава РОВ является основной причиной перераспределения металлов между комплексными соединениями различной химической природы. Чем в большей степени возрастает доля автохтонных органических веществ, тем значительнее это перераспределение.

### Заключение

Органические соединения поверхностных вод оказывают существенное влияние на миграционную подвижность металлов, поскольку переводят их в растворенное состояние в результате комплексообразования. Степень связывания ионов металлов в комплексы с природными органическими лигандами достигает 65—100%. При этом компонентный состав РОВ является определяющим фактором в распределении металлов среди комплексных соединений с органическими соединениями различной химической природы и их соотношении в поверхностных водах. В водных объектах лесной зоны значительная часть Al(III) и Cu(II) обнаружена в составе анионных комплексов за счет связывания с ГВ. Преобладание аналогичных комплексных соединений Fe(III) возможно лишь в условиях высокой цветности воды, то есть при повышенном содержании ГВ. Снижение цветности воды обуславливает перераспределение металлов среди органических комплексов, заключающееся в уменьшении доли анионных соединений металлов и возрастании — нейтральных. Это характерно для водоемов и водотоков лесостепной и степной зон, особенно в период «цветения» воды, что является прямым доказательством возрастания роли автохтонных органических соединений в связывании металлов в комплексы, прежде всего Fe(III) и несколько меньше — Al(III). Соот-

ношение комплексов Cu(II) мало меняется в зависимости от зональности и цветности вод. Этот металл преобладает в составе анионных соединений.

В водных объектах исследуемых природных зон относительное содержание комплексов Al(III), Fe(III) и Cu(II) с РОВ кислотной группы с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа находится в довольно широком интервале — соответственно 39,1—93,5, 33,1—90,7 и 23,9—91,4%. Анионные комплексы металлов с этой молекулярной массой доминируют в поверхностных водах как лесной, так и лесостепной зоны, что связано с большей комплексообразующей способностью этой фракции.

Среди ГВ большей комплексообразующей способностью по отношению к ионам металлов обладает фракция ГК, хотя ее содержание в их составе несравненно ниже, чем ФК (соответственно 6,7—9,1 и 90,9—93,3%).

Доля автохтонных органических веществ в водных объектах различных физико-географических зон увеличивается по мере снижения цветности воды. При этом относительное содержание автохтонных РОВ в лесной зоне увеличивается до 50%, а в лесостепной — до 60%.

\*\*

*Розглянуто результати досліджень ролі розчинених органічних речовин (РОР) у міграції та розподілі металів між комплексними сполуками з органічними лігандами поверхневих вод. Показано, що у водосховищах Дніпра та інших водних об'єктах ступінь зв'язування йонів металів (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) у комплекси досягає 65—100% їхнього вмісту у розчиненому стані. Найбільшим ступенем зв'язування в комплекси характеризуються Al(III), Fe(III) і Cu(II). Зниження кольоровості води спричинює зміни у компонентному складі РОР. Встановлено, що у поверхневих водах лісової зони Al(III) і Cu(II) мігрують переважно у вигляді аніонних комплексів. Для Fe(III) превалювання останніх спостерігається лише у висококольорових водах. Домінування Cu(II) у складі аніонних комплексів характерне також для водних об'єктів лісостепової та степової зон. Водночас частка таких же комплексів Al(III) і, зокрема, Fe(III) істотно зменшується в міру зниження кольоровості води.*

\*\*

*Results of researches of a role of the dissolved organic matter (DOM) in migration and distribution of metals among complex compounds with organic ligands in the surface waters are considered. It was shown, that in the Dnieper reservoir and some other water bodies the binding degree of metal ions (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) in complexes reaches 65—100% of their amount in the dissolved state. Al(III), Fe(III) and Cu(II) are characterized the greatest binding degree in complexes. As an indirect parameter of the concentration of humic substances (HS) in the water bodies of different physic-geographical zones the water colority was chosen. Its decrease is one of the reasons of changes in component composition of DOM. It was established, that in surface waters of the Forest zone Al (III) and Cu (II) migrate mainly in the form of anionic complexe, and anionic complexes of Fe (III) prevails was observed only in the high color waters. Domination Cu (II) in anionic complexes is character also for the water bodies of the forest-steppe and steppe zones. At the same time, portion of the same complexes Al (III) and especially Fe (III) essentially decreases along with decrease the water colority.*

\*\*

1. Васильчук Т.А., Линник П.Н. Углеводы в воде днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 99—104.
2. Васильчук Т.А., Осипенко В.П., Евтух Т.В. Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима // Там же. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 105—115.
3. Васильчук Т.А., Осипенко В.П., Евтух Т.В. Растворенные органические вещества в поверхностных водах Украины // Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод: Материалы науч. конф. (с междунар. участием), г. Азов, 27—28 мая 2010 г. — Ростов-на-Дону, 2010. — С. 88—92.
4. Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах // Гидробиол. журн. — 1973. — Т. 9, № 6. — С. 109—113.
5. Иванечко Я.С. Компонентний склад розчинених органічних речовин у водних об'єктах різного типу і його сезонні зміни // Современные проблемы гидробиологии. Перспективы, пути и методы решений: Материалы III Междунар. науч. конф., г. Херсон, 17—19 мая 2012 г. — Херсон, 2012. — С. 153—157.
6. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 22—42.
7. Линник П.Н., Васильчук Т.А. Азотсодержащие органические вещества в воде днепровских водохранилищ // Там же. — 1995. — Т. 31, № 5. — С. 88—94.
8. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Там же. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
9. 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. — 2008. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
10. 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.
11. Линник П.Н., Зубко А.В., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Содержание лабильной формы металлов в поверхностных водоемах как важная характеристика потенциальной токсичности водной среды // Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод: Материалы науч. конф. (с междунар. участием), г. Азов, 27—28 мая 2010 г. — Ростов-на-Дону, 2010. — С. 126—129.
12. Линник П.М., Иванечко Я.С., Линник Р.П., Жежеря В.А. Вміст, компонентний склад та динаміка розчинених органічних речовин у воді гірлової

- ділянки річки Десни // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — 2011. — Т. 4(25). — С. 121—129.
13. *Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
  14. *Линник П.Н., Набиванець 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.
  15. *Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др.* Alloхтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Вод. ресурсы. — 2007. — Т. 34, № 2. — С. 225—237.
  16. *Моисеенко Т.И., Кугрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
  17. *Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
  18. *Набиванець Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
  19. *Набиванець Б.Й., Осагчий В.І., Осагча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
  20. *Осипенко В.П., Васильчук Т.О.* Гидрохимические исследования рек бассейна Припяти // Современные проблемы гидробиологии. Перспективы, пути и методы решений: Материалы III Междунар. науч. конф., г. Херсон, 17—19 мая 2012 г. — Херсон, 2012. — С. 168—171.
  21. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2000. — 50 с.
  22. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши /* Под ред. А.Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 542 с.
  23. *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.
  24. *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.
  25. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter /* Ed. by S.E.G. Findlay, R.L. Sinsabaugh. — San Diego: Acad. press, 2003. — 512 p.
  26. *Linnik P.N.* Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies // Anal. Bioanal. Chem. — 2003. — Vol. 376, N 3. — P. 405—412.
  27. *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.
28. *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.
29. *Pflugmacher S., Pietsch C., Rieger W. et al.* Humic substances and their direct effects on the physiology of aquatic plants // *Humic substances: nature's most versatile materials* / Ed. by E.A. Ghabbour, G. Davies. — New York: Taylor and Francis, Inc., 2004. — P. 209—223.
30. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. — Cambridge: Cambridge Univer. press, 2004. — 434 p.

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

<sup>2</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 11.06.12