

УДК 556.114:546.56(282.247)

Линник П.М.¹, Скоблей М.П.²

¹Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

²Державна екологічна інспекція у Закарпатській області, м. Ужгород

РОЗЧИННІ ФРАКЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З РІЗНИМ ЗНАКОМ ЗАРЯДУ У ВОДІ РІЧОК БАСЕЙНУ ТИСИ

Ключові слова: важкі метали; розчинна форма; аніонна, катіонна і нейтральна фракції; розчинені органічні речовини; річки басейну Тиси

Постановка та актуальність проблеми. Дослідження розчинної форми металів у поверхневих водних об'єктах набуває все більшої актуальності. Це важливо як з екологічних позицій, так і для з'ясування особливостей їхньої міграції й розподілу між абіотичними і біотичними компонентами водних екосистем [3, 10, 21]. Біодоступність розчинної форми металів для гідробіонтів, зазвичай, потенційно більша, ніж завислої [11, 24]. Це означає, що вплив розчинених металів на розвиток і життєдіяльність водних організмів незрівнянно більший, ніж коли вони знаходяться у складі завислих речовин і переносяться водним потоком разом з ними. Однак, і у розчиненій формі метали відрізняються своєю біодоступністю [10, 11, 15, 22, 23, 25], оскільки вона залежить значною мірою від низки чинників середовища, що впливають на їхній стан. Важливе значення мають заряд і молекулярна маса комплексних сполук металів з природними органічними речовинами та міцність їхнього зв'язування в таких комплексах. Найбільшою токсичністю, як відомо, характеризуються прості йони важких металів (аквакомплекси) та гідросокомплекси – продукти їхнього гідролізу. Важкі метали у складі комплексних сполук з природними органічними лігандами, такими як гумусові речовини (ГР), продукти метаболізму гідробіонтів (вуглеводи, сполуки білкової природи тощо) проявляють, зазвичай, значно меншу токсичність для живих організмів, або ж стають нетоксичними, оскільки у зв'язаному стані метали втрачають свою хімічну та біологічну активність [3, 4, 11, 14, 15, 21]. Чим міцніше метал зв'язується у комплексній сполуці, тим менша його токсичність. Водночас, високомолекулярні комплекси металів з ГР, вуглеводами та білковими сполуками малодоступні для гідробіонтів через неможливість їхнього проникнення крізь клітинну мембрану. Завдяки цьому вони набувають певної індиферентності, а їхня асиміляція водною біотою можлива лише після трансформації в сполуки з невисокою молекулярною масою. ГР схильні до такої трансформації меншою мірою, а вуглеводи і сполуки білкової природи належать до легкоокиснюваних речовин, які, зокрема, влітку за тривалої сонячної радіації, підвищеної температури води та активізації мікробіологічної активності трансформуються в речовини з меншою молекулярною масою та засвоюються живими організмами, що активно розвиваються в цю пору року. Але зазначена трансформація може мати і негативні наслідки через вивільнення важких металів зі складу комплексів та зростання концентрації простих йонів і гідросокомплексів як біодоступної та потенційно токсичної фракції [26]. Домінування розчинної форми металів може свідчити також про їхнє переважне знаходження у вигляді комплексів з розчиненими органічними речовинами різної хімічної природи та молекулярної маси. У цьому випадку зростає міграційна

рухливість металів та знижується здатність до адсорбції на завислих частинках, як це властиво простим йонам важких металів.

Дослідження розчиненої форми важких металів у воді річок басейну Тиси раніше не проводилося. Тому **метою нашої роботи** стало узагальнення результатів проведених досліджень по з'ясуванню особливостей розподілу розчинених металів між окремими фракціями з різним знаком заряду.

Матеріали і методи досліджень. Об'єктами наших досліджень були річки Тиса (сmt Виллок, м. Чоп), Латориця (с. Страж), Уж (с. Сторожниця), Уличка й Убля (державний україно-словацький кордон). Проби води відбирали в поліетиленову посуду з поверхневого шару води (~ 0,5 м) та в найкоротші терміни після відбору фільтрували через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм).

Для розділення розчинених форм металів (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) на фракції з різним знаком заряду використовували метод йонообмінної хроматографії. Для цього фільтрат природної води об'ємом 0,5–1,0 дм³ послідовно пропускали через колонки, заповнені целюлозними йонітами ДЕАЕ (діетиламіноетилцелюлоза) і КМ (карбоксиметилцелюлоза) виробництва фірми SERVA. Після розділення на колонках отримували три фракції: аніонну, катіонну і нейтральну. Перші дві фракції концентрувались на колонках не менше, ніж у 20 разів, а нейтральну фракцію концентрували випарюванням. У кожній з отриманих фракцій вимірювали концентрацію металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією. Використовували спектрофотометр ContrAA700.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Протягом періоду досліджень, що тривав з вересня 2016 р. по серпень 2017 р., концентрація розчинених металів змінювалась в межах: Cd – 0,05–0,9 мкг/дм³, Cu – 0,2–3,9, Pb – 0,3–6,4, Zn – 2,1–28,6, Ni – 0,2–1,7, Cr – 0,16–2,9 мкг/дм³ (таблиця). Це свідчить про відсутність помітного антропогенного забруднення досліджуваних річок сполуками важких металів. Узагальнення отриманих результатів стосовно розподілу металів серед фракцій з різним знаком заряду показало, що практично всі вони знаходяться у складі як аніонної, так і катіонної та нейтральної фракцій (таблиця, рис. 1).

Можна пересвідчитись, що більша частина металів переноситься річковим потоком у вигляді аніонної фракції. Передусім це стосується річок Тиса, Латориця й Уж і дещо меншою мірою річок Убля й Уличка. Безперечно, сам розподіл металів залежить як від їхніх властивостей, так і від компонентного складу розчинених органічних речовин (РОР).

Оскільки досліджувані річки гірського типу, то концентрація РОР у них мала б характеризуватися порівняно невисокими показниками [7]. У цьому переконують наведені нижче (рис. 2) результати визначення хімічного споживання кисню (ХСК), що характеризує як загальну концентрацію РОР (дихроматний метод), так і вміст легкоокиснюваних органічних сполук (перманганатний метод). Так, результати визначення ХСК_{Cr} у воді р. Тиси на різних її ділянках (сmt Виллок і м. Чоп) показали, що протягом 2009–2016 рр. цей показник змінювався в середньому в межах відповідно 5,9–11,4 і 7,7–21,2 мг О/дм³, а концентрація С_{орг} на підставі розрахункових даних становила 2,2–4,3 і 2,9–8,0 мг/дм³. Загальна концентрація РОР у воді р. Тиси протягом 2009–2013 рр. та 2016 р. змінювалась на різних ділянках у середньому від 4,4 до 8,6 (сmt Виллок) та від 6,6 до 15,9 мг/дм³ (м. Чоп), а легкоокиснюваних органічних сполук – відповідно від 1,6 до 4,0 та від 2,5 до 6,2 мг/дм³ (рис. 3). Частка останніх у загальному складі РОР протягом 2009–2012 рр. виявилась порівняно невисокою і становила 21,9–30,2 та 16,0–24,4% С_{орг} (рис. 4). У 2013 р. та 2016 р. вона істотно зросла, досягнувши 61,4 і 66,1% С_{орг} на ділянці поблизу сmt Виллок та 61,2 і 45,6% С_{орг} на ділянці в районі м. Чоп, що спостерігалось і раніше [7].

Таблиця. Розподіл металів між фракціями з різним знаком заряду у воді річок басейну Тиси

Річки	Метали	M _{розч} , мкг/дм ³	Фракції, % M _{розч}		
			аніонна	катіонна	нейтральна
Тиса (сmt Виллок, м. Чоп)	Cd	<u>0,09–0,47</u> 0,28	<u>23,7–66,7</u> 38,6	<u>2,5–46,7</u> 31,1	<u>10,0–63,3</u> 30,3
	Cu	<u>0,52–3,75</u> 2,02	<u>15,3–91,7</u> 54,2	<u>5,4–39,5</u> 21,0	<u>0,0–55,5</u> 24,8
	Pb	<u>0,75–6,40</u> 1,96	<u>13,6–75,7</u> 48,8	<u>8,8–27,6</u> 15,1	<u>1,5–76,2</u> 36,1
	Zn	<u>2,11–17,50</u> 8,52	<u>2,8–63,4</u> 39,8	<u>3,9–47,0</u> 28,3	<u>3,0–83,6</u> 31,9
	Ni	<u>0,46–1,30</u> 0,95	<u>19,4–58,3</u> 29,7	<u>6,4–72,3</u> 41,8	<u>1,6–65,9</u> 28,5
	Cr	<u>0,27–2,10</u> 0,95	<u>18,6–82,3</u> 52,6	<u>5,3–21,8</u> 14,0	<u>0,9–69,8</u> 33,4
	Латориця, с.Страж	Cd	<u>0,06–0,46</u> 0,24	<u>45,0–65,0</u> 51,7	<u>18,3–25,0</u> 22,8
Cu		<u>0,20–1,04</u> 0,68	<u>22,0–69,2</u> 38,2	<u>27,2–38,0</u> 29,4	<u>7,8–49,3</u> 32,4
Pb		<u>0,58–1,30</u> 0,95	<u>48,3–71,9</u> 59,9	<u>17,2–19,8</u> 18,8	<u>8,3–34,5</u> 21,3
Zn		<u>5,36–15,48</u> 9,64	<u>17,1–69,6</u> 43,8	<u>2,5–47,4</u> 26,2	<u>1,7–80,4</u> 30,0
Ni		<u>0,27–1,11</u> 0,75	<u>25,2–46,2</u> 35,7	<u>18,4–72,1</u> 35,3	<u>2,7–46,0</u> 29,0
Cr		<u>0,16–0,42</u> 0,33	<u>28,0–75,6</u> 54,5	<u>19,5–40,0</u> 26,6	<u>4,9–32,0</u> 18,9
Уж, с. Сторожниця		Cd	<u>0,21–0,86</u> 0,46	<u>5,7–62,7</u> 50,0	<u>2,5–34,8</u> 22,2
	Cu	<u>0,69–3,86</u> 1,56	<u>9,2–78,8</u> 55,7	<u>4,3–31,9</u> 14,2	<u>1,9–86,2</u> 30,1
	Pb	<u>0,37–1,46</u> 0,72	<u>2,1–90,2</u> 63,8	<u>0,5–24,1</u> 7,6	<u>6,0–97,4</u> 28,6
	Zn	<u>9,90–28,60</u> 17,7	<u>5,4–66,8</u> 35,8	<u>4,3–33,0</u> 19,5	<u>2,6–90,6</u> 44,7
	Ni	<u>0,19–1,71</u> 0,80	<u>21,5–61,4</u> 33,6	<u>2,5–69,8</u> 40,4	<u>1,6–76,0</u> 26,0
	Cr	<u>0,41–2,90</u> 1,03	<u>8,3–73,9</u> 41,4	<u>4,1–24,7</u> 17,7	<u>6,5–87,6</u> 40,9
	Уличка	Cd	<u>0,032–0,12</u> 0,076	<u>33,3–37,5</u> 35,4	<u>21,9–58,3</u> 40,1
Cu		<u>0,70–0,73</u> 0,72	<u>19,0–36,5</u> 27,8	<u>26,4–61,3</u> 43,3	<u>3,2–54,6</u> 28,9
Pb		<u>0,32–1,56</u> 0,94	<u>40,8–57,2</u> 49,0	<u>22,4–49,7</u> 36,0	<u>9,5–20,4</u> 15,0
Zn		<u>3,90–6,40</u> 5,15	<u>7,9–52,1</u> 30,0	<u>3,1–39,6</u> 21,4	<u>8,3–89,0</u> 48,6
Ni		<u>0,30–0,32</u> 0,31	<u>16,7–34,1</u> 25,4	<u>2,2–26,7</u> 14,5	<u>56,6–63,7</u> 60,1
Cr		<u>0,22–0,30</u> 0,26	<u>40,0–41,4</u> 40,7	<u>15,3–30,0</u> 22,6	<u>30,0–43,3</u> 36,7

Річки	Метали	M _{розч} , мкг/дм ³	Фракції, % M _{розч}		
			аніонна	катіонна	нейтральна
Убля	Cd	0,037–0,10	50,0–54,1	16,2–20,0	29,7–30,0
		0,068	52,0	18,1	29,9
	Cu	0,40–0,69	36,2–83,3	5,8–12,5	4,2–58,0
		0,55	59,8	9,2	31,0
	Pb	0,52–0,71	57,8–62,6	19,7–27,0	10,4–22,5
		0,62	60,2	23,4	16,4
	Zn	2,50–7,38	9,4–52,1	1,3–39,6	8,3–89,3
		4,94	30,8	20,5	48,7
	Ni	0,49–0,66	8,2–21,4	2,3–77,6	14,2–76,3
		0,58	14,8	40,0	45,2
	Cr	0,23–0,26	30,4–47,1	17,5–30,4	35,4–39,2
		0,25	38,8	24,0	37,2

Примітка: над рискою – граничні величини, під рискою – усереднені значення.

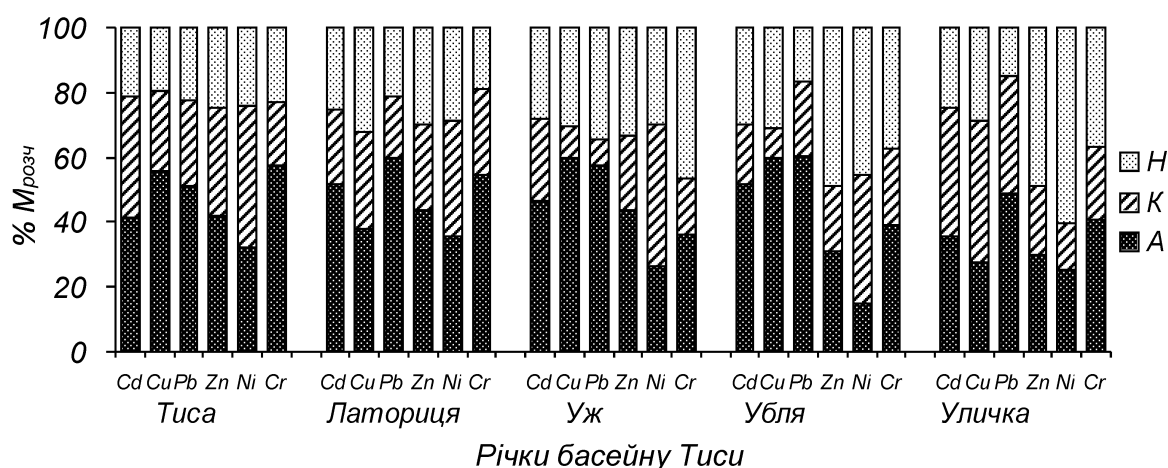


Рис. 1. Масова частка металів у складі фракцій з різним знаком заряду у воді річок басейну Тиси. А, К, Н – відповідно аніонна, катіонна і нейтральна фракції розчинених металів.

Концентрація POP у воді р. Тиси поблизу м. Чоп виявилась більшою, ніж в районі смт Виллок (див. рис. 2), що пояснюється антропогенним впливом. Серед джерел антропогенного забруднення річок басейну Тиси органічними речовинами важливе місце займають комунальні стічні води, промисловість та сільське господарство. За рахунок зазначених джерел до річок басейну Тиси щорічно надходить від 1,1 до 1,2 тис. тонн органічних речовин, з яких 93% з комунальними стічними водами [5].

На підставі результатів проведених досліджень можна стверджувати, що у зв'язуванні металів беруть участь різні групи POP. Основну ж роль відіграють ГР, частка яких у річкових водах досягає 50% загальної маси POP [9]. За результатами досліджень Осадчої Н.М. [6], концентрація ГР у воді річок басейну Тиси становить у середньому 6,2 мг/дм³. Якщо вважати, що середньорічна концентрація POP у воді р. Тиси поблизу м. Чоп протягом 2009–2013 рр. і 2016 р. становила 12,4 мг/дм³, то стане зрозумілим, що ГР домінують серед інших груп і складають 50% C_{орг}, тобто отримані результати узгоджуються з вищезазначеним. В річках з болотним живленням основу POP складають саме ГР (не менше 80,0% C_{орг}). До таких

належать річки басейну Прип'яті, в них частка ГР досягає 71,0–91,5% $S_{орг}$ [17]. Необхідно зазначити, що саме в цих річках у складі аніонних комплексів зосереджена найбільша частка розчинених металів – від 63,0 до 90,0% [19].

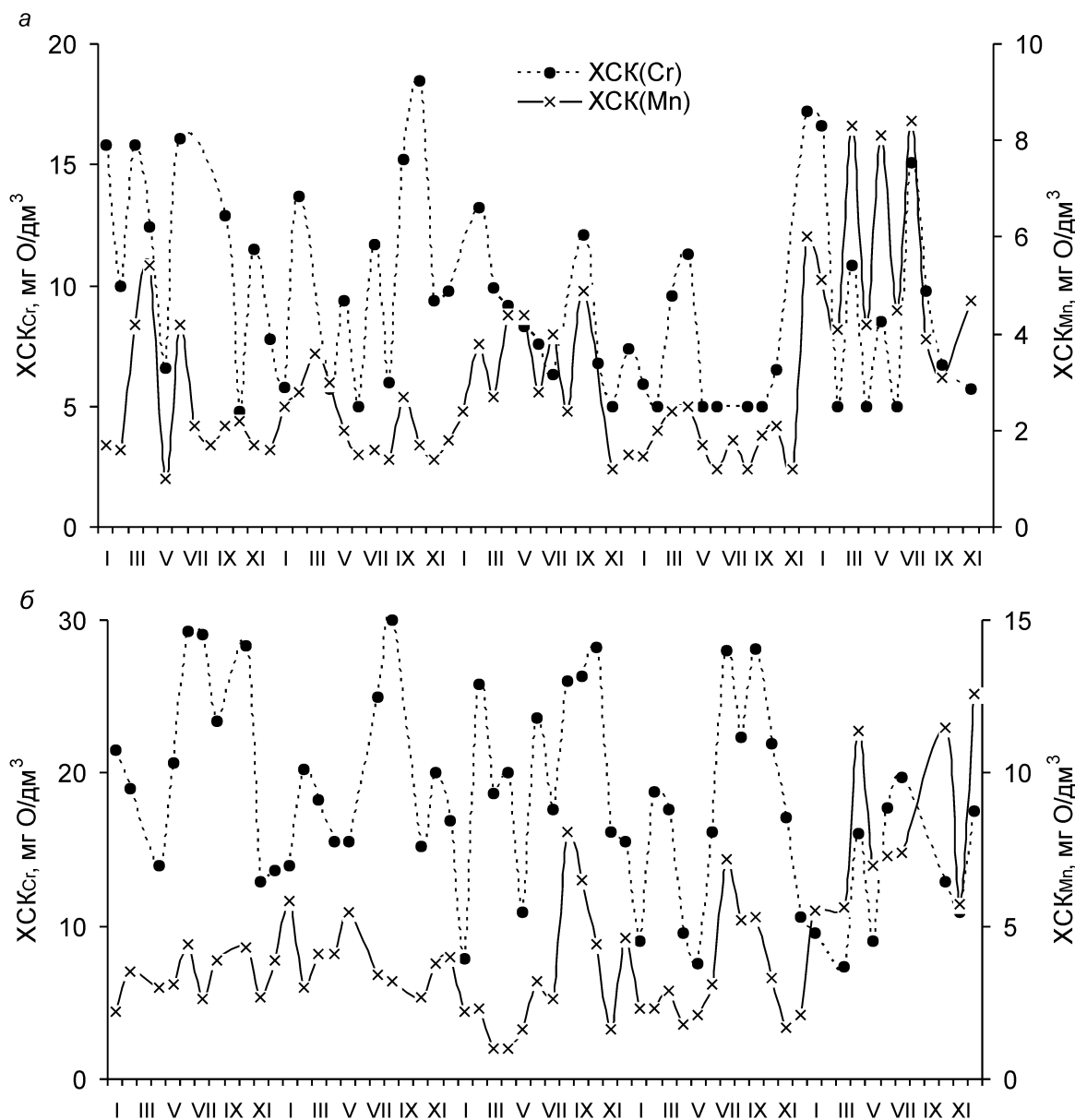


Рис. 2. Багаторічна динаміка хімічного споживання кисню (ХСК) у воді р. Тиси на різних її ділянках: а – смт Вилків, б – м. Чоп. ХСК(Сr) і ХСК(Мn) – відповідно дихроматний та перманганатний методи визначення ХСК.

Оскільки заряд ГР негативний, то й комплекси металів з ними знаходяться у вигляді від'ємно заряджених сполук, що утворюють аніонну фракцію. Найбільша частка аніонних комплексів припадає на $Cu(II)$, $Pb(II)$ та $Cr(III)$. Катионну фракцію металів складають, найвірогідніше, "вільні" (гідратовані) йони, гідросокомплекси та комплекси з неорганічними лігандами, зокрема гідрокарбонатні. Ми не виключаємо також, що певна частина металів може зв'язуватись у комплекси з білковими речовинами, але частка таких комплексів, напевно, незначна, бо навіть у водосховищах Дніпровського каскаду вона, за середніми показниками, не

перевищує 6,0–15,0% у загальному балансі органічних комплексних сполук [1]. Розділити метали у складі катіонної (основної) групи POP на окремі фракції надзвичайно складно, зважаючи на дуже низький їхній вміст у воді річок басейну Тиси в цілому та в катіонній групі POP зокрема. Знаходження металів у складі нейтральної групи POP зумовлене їхнім зв'язуванням у комплекси за участю вуглеводів. Про наявність таких комплексів у поверхневих водах свідчать результати багаточисельних досліджень, що викладені як в оригінальних, так і оглядових статтях, присвячених цій тематиці [8, 12, 20].

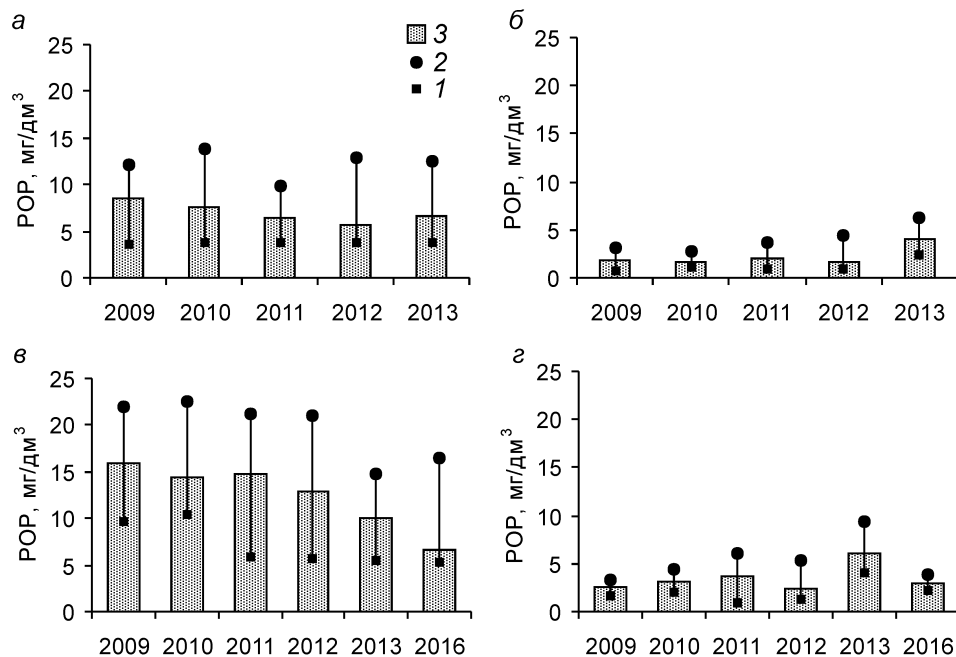


Рис. 3. Усереднені величини загальної концентрації POP (а, в) та вмісту легкоокиснюваних органічних сполук (б, г) у воді р. Тиси на ділянках поблизу смт Вилोक (а, б) та м. Чоп (в, г).

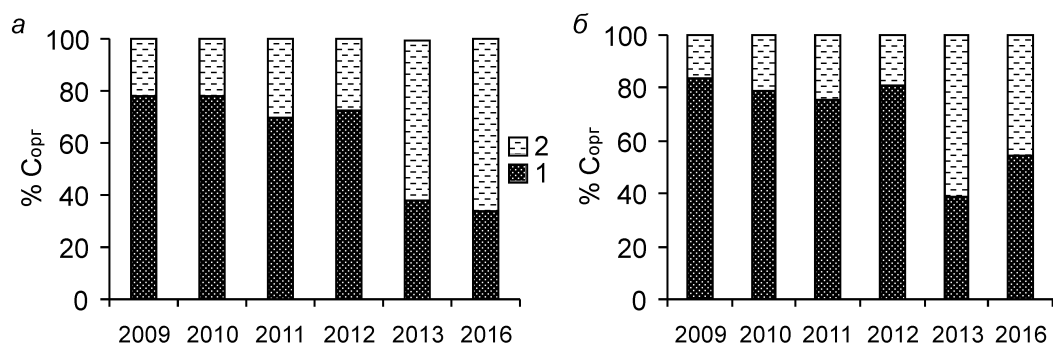


Рис. 4. Співвідношення важко- (1) і легкоокиснюваних (2) органічних речовин у воді р. Тиси на різних її ділянках, 2009–2013 рр., 2016 р. а – смт Вилोक, б – м. Чоп.

Основним джерелом вуглеводів у природних поверхневих водах виступають фітопланктон і вища водяна рослинність [9, 12, 13, 16]. Частка вуглеводів у прісноводних об'єктах становить, зазвичай, від 5,0 до 20,0% C_{орг}. У високопродуктивних озерах вона може досягати 50,0% C_{орг} і навіть більше [21]. Концентрації вуглеводів у річкових водах, зазвичай, невисокі, оскільки інтенсивність розвитку фітопланктону в них нижча, ніж у водоймах з уповільненим водообміном.

Наприклад, у воді гирлової ділянки р. Десни частка вуглеводів у загальному балансі РОР не перевищує в середньому 7,8% $C_{орг}$, у воді верхньої ділянки р. Південний Буг – 5,8% $C_{орг}$, у воді р. Серет нижче Тернопільського водосховища – 8,4 мг/дм³, у Білоцерківському водосховищі, що на р. Рось, – 9,2% $C_{орг}$ [16]. Цілком вірогідно, що в річках гірського типу вміст вуглеводів, напевно, ще нижчий. Незважаючи на це, певна частина металів зв'язується з вуглеводами в нейтральні комплекси. Частка металів у складі зазначених комплексів змінюється залежно від зміни концентрації самих вуглеводів. Її максимум припадає, зазвичай, на літньо-осінню пору року, як це характерно для рівнинних річок [2, 18]. В гірських річках з холодною водою і високою швидкістю течії розвиток фітопланктону має свої особливості. Явище «цвітіння» води синьо-зеленими водоростями тут спостерігається як виняток, а масовий розвиток нитчастих водоростей відбувається у перифітоні у вигляді обросту, що вкриває каміння на дні та узбережжі [7]. Тому й чітких сезонних змін відносного вмісту металів у складі нейтральних комплексів нами не виявлено.

Висновки. Аналіз результатів досліджень розчиненої форми важких металів у воді річок басейну Тиси показав, що вони знаходяться у складі аніонної, катіонної і нейтральної груп РОР. Незважаючи на те, що це гірські річки з порівняно невисоким вмістом ГР, останні відіграють першочергову роль у зв'язуванні йонів металів у комплекси. У воді річок Тиса, Латориця й Уж частка металів у аніонній групі РОР, де домінують ГР, становить 26,6–59,9% $M_{розч}$. У річках Убля й Уличка вона дещо нижча. Найбільша частка аніонних комплексів припадає на Cu(II), Pb(II) та Cr(III). Водночас, показники зв'язування металів у аніонних комплексах в річках басейну Тиси нижчі, ніж в річках рівнинного типу, де концентрація ГР значно вища. Певну частину досліджуваних нами металів виявлено у складі нейтральних комплексів з вуглеводами. В річках Тиса, Латориця й Уж частка металів у нейтральній фракції становить 19,5–34,3%, а в річках Убля і Уличка – 29,9–60,0% від загальної концентрації їхньої розчиненої форми. Досить помітна й катіонна фракція металів, у складі якої може знаходитись майже 40,0% розчинених металів, зокрема таких як Cd(II) та Ni(II). Найвірогідніше, в цю фракцію входять вільні (гідратовані) йони металів, їхні позитивно заряджені гідроксокомплекси та комплекси з неорганічними лігандами, наприклад, з гідрокарбонатними йонами. Можливо, незначна частина металів знаходиться у складі комплексних сполук з органічними речовинами білкової природи, але дуже важко провести їхнє розділення. Сезонної динаміки комплексних сполук металів з окремими групами РОР виявити не вдалось через недостатній обсяг проведених досліджень.

Список літератури

1. *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. 130–145.
2. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* Роль нейтральной фракции растворенных органических веществ в миграции металлов в поверхностных водах: II.¹ Нейтральные комплексы металлов в разнотипных водных объектах. Экологическая химия. 2017. Т. 26, № 5. С. 249–261.
3. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
4. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
5. Національний план управління басейном р. Тиса. Варіант 2. Розробники: С. Афанасьєв, І. Байсарович, В. Дуркот та інші (всього 17). Червень 2012 р. 217 с.
6. *Осадча Н.М.* Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України. Дисертація докт. геогр. наук. Київ, 2011. 620 с.
7. *Харченко Т.А., Ляшенко А.В., Овчаренко М.О., Кім Ю.В.* Гідроекологічний стан басейну Тиси. Київ, 1999. 152 с.
8. *Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A.* Complexes of natural carbohydrates with

metal cations. Russian Chemical Reviews. 1998. Vol. 67, N 8. P. 649–669. **9.** *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / ed. by S. E. G. Findlay, R. L. Sinsabaugh. San Diego: Academic Press, 2003. 512 p. **10.** *Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O.* Analytical relevance of trace metal speciation in environmental and biophysicochemical systems. Amer. J. Anal. Chem. 2013. Vol. 4. P. 633–641. **11.** *De Paiva Magalhães D., Da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F.* Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. Environ. Chem. Lett. 2015. Vol. 13. P. 69–87. **12.** *Gouvêa S.P., Vieira A.A.H., Lombardi A.T.* Copper and cadmium complexation by high molecular weight materials of dominant microalgae and of water from a eutrophic reservoir. Chemosphere. 2005. Vol. 60. P. 1332–1339. **13.** *Jørgensen N.O.G.* Carbohydrates. In: Encyclopedia of inland waters. Ed. By G.E. Likens. Oxford. Elsevier Science, 2009. Vol. 2. P. 727–742. **14.** *Kalis E.J.J.* Chemical speciation and bioavailability of heavy metals in soil and surface waters. Doctoral thesis. Wageningen University, the Netherlands. 2006. 142 p. **15.** *Kungolos A., Samaras P., Tsiroidis V. et al.* Bioavailability and toxicity of heavy metals in the presence of natural organic matter. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2006. Vol. 41, N 8. P. 1509–1517. **16.** *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S.* Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine // Hydrobiological Journal. – 2014. – Vol. 50, N 6. – P. 87–107. **17.** *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humic substances in surface waters of the Ukraine. Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83, N 13. P. 2715–2730. **18.** *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P., Ignatenko I.I., Zubenko I.B.* Metals in surface water of Ukraine: the migration forms, features of distribution between the abiotic components of aquatic ecosystems, and potential bioavailability. Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85, N 13. P. 2965–2984. **19.** *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Zubenko I.B.* Content of metals and forms of their migration in the water of the rivers of the Pripyat River basin // Hydrobiological Journal. 2012. Vol. 48, № 2. P. 85–101. **20.** *Loaëc M., Olier R., Guezennec J.* Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. Water Res. 1997. Vol. 31, N 5. P. 1171–1179. **21.** *Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P., Osadcha N., Nabyvanets Yu.* Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p. **22.** *Reeder R.J., Schoonen M.A.A., Lanzirotti A.* Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2006. Vol. 64. P. 59–113. **23.** *Spry D.J.* Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. Environ. Pollution. 1991. Vol. 71. P. 243–304. **24.** Tessier A., Turner D.R. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. J. Buffle, H. P. Van Leeuwen (Eds). Chichester: John Wiley and Sons, 1995. 696 p. **25.** *Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X.P., Akkanen J.* Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. Vol. 147. P. 430–446. **26.** *Winch S., Ridal J., Lean D.* Increased metal bioavailability following alteration of freshwater dissolved organic carbon by ultraviolet B radiation exposure. Environ. Toxicol. 2002. Vol. 17, N 3. P. 267–274.

**Розчинні фракції важких металів з різним знаком заряду у воді річок басейну Тиси
Линник П.М., Скоблей М.П.**

Узагальнено результати досліджень, що проводились з вересня 2016 р. по серпень 2017 р. та стосувались розподілу розчинених важких металів (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) серед фракцій з різним знаком заряду у воді річок басейну Тиси (Тиса, Латориця, Уж, Убля, Уличка). Встановлено, що досліджувані метали знаходяться у складі аніонної, нейтральної та катіонної фракцій. Це свідчить про те, що в комплексоутворенні беруть участь різні групи розчинених органічних речовин (POP). Найбільшу частку розчинених металів виявлено в аніонній фракції POP, де домінують гумусові речовини. Отже, останні відіграють провідну роль у зв'язуванні йонів металів. У воді річок Тиса, Латориця й Уж частка металів у аніонній групі POP становить 26,6–59,9% $M_{\text{розч}}$. Ці показники нижчі від аналогічних, характерних для рівнинних річок. В малих річках Убля й Уличка аніонна фракція металів виявилась ще нижчою – 14,8–49,0% $M_{\text{розч}}$. Певна частина металів знаходилась у складі нейтральних комплексних сполук, тому можна стверджувати, що їхнє зв'язування в комплекси відбувається за участі вуглеводів. Катіонна фракція металів включає, найвірогідніше, прості йони металів, їхні позитивно заряджені гідроксокомплекси та комплекси з неорганічними лігандами, наприклад, з гідрокарбонат-йонами. У цій фракції можуть знаходитись також комплекси металів з органічними речовинами білкової природи, але їхня частка, мабуть, незначна, зважаючи на низький вміст згаданих органічних сполук у поверхневих водах. Обговорено також результати досліджень вмісту POP та співвідношення важко- і легкоокиснюваних

органічних сполук, оскільки вони здатні до комплексоутворення. Сезонних змін у динаміці комплексних сполук металів з різним знаком заряду не виявлено, що свідчить про певні особливості річок гірського типу порівняно з рівнинними річками.

Ключові слова: важкі метали; розчинна форма; аніонна, катіонна і нейтральна фракції; розчинені органічні речовини, річки басейну Тиси

Растворенные фракции тяжелых металлов с различным знаком заряда в воде рек бассейна Тисы

Линник П.Н., Скоблей М.П.

Обобщены результаты исследований, проведенных в сентябре 2016 г. – августе 2017 г. и касающихся распределения растворенных тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) среди фракций с различным знаком заряда в воде рек бассейна Тисы (Тиса, Латорица, Уж, Убля, Уличка). Установлено, что исследованные металлы находятся в составе анионной, нейтральной и катионной фракций. Это свидетельствует о том, что в комплексообразовании участвуют различные группы растворенных органических веществ (РОВ). Наибольшая доля растворенных металлов обнаружена в анионной фракции РОВ, где доминируют гумусовые вещества. Следовательно, последние играют первоочередную роль в связывании ионов металлов. В воде рек Тиса, Латорица и Уж доля металлов в анионной группе РОВ составляет 26,6–59,9% $M_{\text{раств.}}$. Эти показатели ниже аналогичных, характерных для равнинных рек. В малых реках Убля и Уличка анионная фракция металлов оказалась еще ниже – 14,8–49,0% $M_{\text{раств.}}$. Некоторая часть металлов находилась в составе нейтральных комплексных соединений, поэтому можно утверждать об участии углеводов в их связывании. Катионная фракция металлов состоит, вероятней всего, из простых ионов металлов, их положительно заряженных гидроксокомплексов и комплексов с неорганическими лигандами, например, с гидрокарбонат-ионами. В этой фракции могут находиться также комплексы металлов с органическими веществами белковой природы, однако их доля, наверное, незначительна из-за низкого содержания упомянутых органических соединений в поверхностных водах. Обсуждены также результаты исследований содержания РОВ и соотношения тяжело- и легкоокисляемых органических соединений, поскольку они способны к комплексообразованию. Сезонные изменения в динамике комплексных соединений металлов с различным знаком заряда не выявлены, что свидетельствует об особенностях рек горного типа по сравнению с равнинными реками.

Ключевые слова: тяжелые металлы; растворенная форма; анионная, катионная и нейтральная фракции; растворенные органические вещества; реки бассейна Тисы

Dissolved fractions of heavy metals with a different charge sign in water of the Tisza River basin

Linnik P.N., Skobley M.P.

There were summarized the results of studies carried out in September 2016 – August 2017 and concerning the distribution of dissolved heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) among the fractions with different charge sign in the water of the Tisza river basin (Tisa, Latoritsa, Oh, Ublya, Ulica). It is established that the metals studied are in the composition of anionic, neutral and cationic fractions. This indicates that different groups of dissolved organic matter (DOM) participate in complexation. The highest proportion of dissolved metals was found in the anionic fraction of DOM, where humic substances dominate. Consequently, the latter play a primary role in the binding of metal ions. In the water of the Tisza, Latoritsa and Uzh rivers, the share of metals in the anionic group of DOM is 26,6-59,9% $M_{\text{dissolv.}}$. These indicators are lower than those characteristic for lowland rivers. In the small rivers Ublya and Ulichka, the anionic fraction of metals was even lower – 14,8–49,0% $M_{\text{dissolv.}}$. Some part of the metals was in the composition of neutral complex compounds, so we can state about the involvement of carbohydrates in their binding. The cationic fraction of metals consists, most likely, of simple metal ions, their positively charged hydroxocomplexes and complexes with inorganic ligands, for example, with bicarbonate ions. It is possible that in this fraction there may be complexes of metals with organic substances of a protein nature, but their proportion is probably insignificant because of the low content of these organic compounds in surface waters. The results of studies on the content of DOM and the ratio of heavily and easily oxidized organic compounds also are discussed, since they are capable to complexation. Seasonal changes in the dynamics of complex metal compounds with different charge sign are not revealed, which indicates about the peculiarities of mountain type rivers in comparison with lowland rivers.

Keywords: heavy metals; dissolved form; anionic, cationic and neutral fractions; dissolved organic matter; the Tisza river basin

Надійшла до редколегії 21.11.2017