

УДК 504.4.054:556.114(282.247.32)

В.А. Жежеря, П.М. Линник, Т.П. Жежеря

ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ Й ТРАНСФОРМАЦІЇ БІОГЕННИХ РЕЧОВИН І СПОЛУК МЕТАЛІВ У ВОДІ Р. ЛИБІДЬ (М. КИЇВ)

Наведено результати натурних досліджень сучасного стану забруднення р. Либідь біогенними речовинами й сполуками металів. Установлено, що рівень забруднення цієї річки порівняно з попередніми роками майже не змінився. Серед забруднювальних речовин важливе місце займають сполуки неорганічного азоту й неорганічного фосфору, а також металів Al(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). На форми знаходження металів у воді р. Либідь впливають процеси гідролізу, комплексоутворення й адсорбції.

Ключові слова: біогенні речовини, метали, форми знаходження, забруднення, р. Либідь, Канівське водосховище.

Вступ

У сучасних умовах глобалізації й науково-технічного прогресу зростає вплив людини на навколишнє середовище. Особливо це стосується великих міст, на території яких розміщені підприємства різних галузей народного господарства. Зазвичай ці міста характеризуються великою чисельністю і густотою населення. Відомо, що населені пункти з великою чисельністю населення енергетично затратні й негативно впливають на навколишнє середовище [11]. Це призводить до порушення самоочисної здатності ґрунтів, поверхневих, ґрунтових і підземних вод та їхнього забруднення органічними й неорганічними хімічними сполуками. Поверхневі води урбанізованих територій без застосування належних водоохоронних заходів перетворюються на водні об'єкти, які не придатні для рекреації, рибного господарства та життєдіяльності багатьох гідробіонтів. До таких водних об'єктів належить р. Либідь, яка протікає в правобережній частині м. Києва. Для цієї річки характерна висока ступінь урбанізації водозбірної площі, яка становить 80,4 %, а частка стічних вод, які надходять до річки, досягає 54 % її загального стоку або 4,142 млн. м³/рік [16]. Довжина річки становить 16,8 км, площа водозбору – 67,8 км², а падіння річки – 101,5 м, швидкість течії в гирлі зазвичай становить 0,7-0,8 м/с. Витік р. Либідь, за результатами узагальнення В.І. Вишневецького, знаходиться в підземному колекторі, найвіддаленішому від гирла, на перехресті вулиць Радищева й Світлогірської, а впадає вона в Канівське водосховище на відстані ~ 1,5 км нижче Південного

мосту. До її основних приток належать струмки Відрадний і Волочаєвський, р. Вершинка, струмки Шулявка і Піщаний, річки Кадетський Гай і Скоморох, струмок Ботанічний, річки Мокра, Клов, Ямка, Совка, Оріхуватка, Живець, Буслівка. Ці притоки зазначені в порядку їхнього впадіння в р. Либідь, починаючи від її витоків. Для досліджуваної річки властиві швидкі зміни витрат води в гирловій ділянці в межах 1-100 м³/с, які збільшуються під час танення снігу та тривалих злив. Це пов'язано з тим, що значна частина водозбірної площі вкрита асфальтом, а також з наявністю крутих схилів і великою кількістю приток, скидом стічних і скидних вод [3]. У результаті раніше проведених досліджень було виявлено забруднення води р. Либідь неорганічними сполуками азоту, фосфору, органічними речовинами з різною стійкістю до деструкції, сполуками металів (кадмій, плюмбум, цинк, хром, купрум), нафтопродуктами, синтетичними поверхнево-активними речовинами та іншими специфічними забруднювальними речовинами [3, 15-17]. За вмістом головних йонів воду р. Либідь віднесено до гідрокарбонатно-хлоридного класу групи кальцію-натрію. Наявність у воді йонів Cl⁻ і Na⁺ свідчить про вплив антропогенного чинника на формування її мінерального складу. У середньому мінералізація води становила 583 мг/дм³ [16].

У межах водозбірної площі р. Либідь розміщено підприємства харчової, легкої, поліграфічної промисловості, а також побутового обслуговування населення, ТЕЦ-3 і ТЕЦ-5, автомийки й автозаправні станції, підприємства будівельної

індустрії, залізниця, Київський електро-вагоно-ремонтний завод [3].

Мета нашої роботи – дослідити сучасний стан забруднення води р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища біогенними речовинами й сполуками металів, установити їхні форми знаходження та основні процеси, що впливають на їхню міграцію й трансформацію.

Матеріал і методи дослідження

Проби води відбирали впродовж 2014 р. (один раз у сезон, за винятком зими) з поверхневого горизонту за допомогою модифікованого батометра-склянки [12]. Станції відбору: 1 – ~ за 50 м вище впадіння р. Мокра, 2 – ~ за 10 м нижче впадіння р. Мокра, 3 – міст до Байкового кладовища (вул. Байкова), 4 – ~ за 5 м нижче впадіння р. Совка, 5 – місце скиду стоків ТЕЦ-5 в р. Либідь (~ 1,6 км від гирла), 6 – гирло, 7 – місце змішування вод р. Либідь і Канівського водосховища, 8 – Канівське водосховище, ~ за 150 м вище впадіння р. Либідь, 9 – Канівське водосховище, ~ за 150 м нижче впадіння р. Либідь.

Для відокремлення завислих речовин використовували метод мембранної фільтрації. Свіжовідібрану пробу води об'ємом 1,5 дм³ пропускали крізь нітроцелюлозний фільтр «Synpro» (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм безпосередньо на місці відбору. Частину отриманого фільтрату води об'ємом 0,5 дм³ підкислювали в поліпропіленовому стакані розчином розбавленої (1:1) H₂SO₄ градації «х. ч.» до рН ~ 3,5 в максимально стислий проміжок часу (~ 3-5 хв.), а потім переливали в поліпропіленову ємкість. Іншу частину фільтрату води об'ємом 1,0 дм³ транспортували в лабораторію в поліпропіленовій ємкості без підкислення. Хоча підкислення проби води призводить до вивільнення частини металів зі складу комплексів, але воно, насамперед, запобігає адсорбції вільних (гідратованих) йонів металів на стінках ємкості, в якій вона транспортується в лабораторію.

Концентрацію досліджуваних металів і силіцію в складі завислих речовин визначали після двостадійної обробки фільтра із зависсю. Послідовність дій, якої необхідно дотримуватись під час використання цього методу, ми описали раніше [4, 20]. Уміст завислих речовин установлювали за різницею між масою фільтра із зависсю, висушеного за кімнатної температури до постійної маси, та масою самого фільтра.

Концентрацію розчинених металів і силіцію вимірювали до та після фотохімічної деструкції розчинених органічних речовин (РОР), які містяться у фільтраті досліджуваної проби води. Для

цього фільтрат природної води об'ємом 50 см³ вносили в кварцовий стакан і підкислювали концентрованою H₂SO₄ градації «х. ч.» до рН 1,0-1,5, а потім додавали 5-7 крапель 35%-ного розчину H₂O₂ і опромінювали ртутно-кварцовою лампою ДРТ-1000 протягом 2,0-2,5 годин. Для розрахунку вмісту вільних (гідратованих) йонів або аквакомплексів, лабільного і зв'язаного в міцніші комплекси з РОР різної хімічної природи алюмінію, феруму і титану визначали концентрацію цих металів у підкисленому і не підкисленому на місці відбору проби води фільтраті природної води до та після фотохімічної деструкції РОР. Уміст досліджуваного металу в складі лабільної фракції оцінювали за константою стійкості комплексу кожного металу з відповідним органічним реагентом, який застосовується для фотометричного визначення¹. Концентрація металу, яка визначається в підкисленому фільтраті води до фотохімічної деструкції РОР відповідає сумі концентрації його вільних (гідратованих) йонів і лабільної фракції досліджуваного металу (Me_{в+лаб}), а після – загальному вмісту металу в розчиненій формі (Me_{заг.розч.}). Концентрація металу, яка визначається в не підкисленому фільтраті води до фотохімічної деструкції РОР відповідає його вмісту в лабільній фракції (Me_{лаб}), а після – його концентрації в розчиненій формі (Me_{розч}) без урахування вільних (гідратованих) йонів, які, можна припустити, швидко адсорбуються на стінках посуду. Уміст вільних (гідратованих) йонів розраховували за формулою: Me_в = Me_{в+лаб} – Me_{лаб}. Уміст досліджуваного металу в складі стійких комплексів з РОР (Me_{компл}) розраховували за формулою: Me_{компл} = Me_{заг.розч} – Me_{в+лаб}. Зазначені вище розрахунки використовувались для тих металів, методи визначення яких не дозволяють вимірювати концентрацію вільних йонів металу. Водночас, методи визначення купруму, цинку, кадмію і плумбуму позбавлені цього недоліку, але ці розрахунки можна використовувати для розрахунку втрат вільних йонів металу в ході транспортування. Вивчення розподілу досліджуваних металів та силіцію серед розчинених сполук, які відрізняються за знаком заряду, виконували методом йонообмінної хроматографії. Для цього фільтрат природної води пропускали послідовно крізь поліпропіленові колонки, заповнені целюлозними йонітами виробництва фірми «SERVA». Спочатку його пропускали крізь колонку з діетиламіно-

¹ Частка лабільної фракції металу – це та його частина, яка зв'язана в комплекси з РОР, але вивільняється в процесі фотометричного визначення під час додавання реагента, з яким утворюються міцніші (стійкіші) комплекси, ніж з РОР природної води.

тилцелюлозою, а потім – через колонку з карбоксиметилцелюлозою. Таким чином отримували кислотну (домінують гумусові речовини й сполуки досліджуваних хімічних елементів з негативним зарядом), основну (превалюють білковоподібні речовини і сполуки досліджуваних хімічних елементів з позитивним зарядом) і нейтральну (містяться вуглеводи й сполуки досліджуваних хімічних елементів без заряду) фракції. Методичні особливості розділення з використанням йонообмінної хроматографії викладено в наших попередніх статтях [5, 21]. В отриманих фракціях визначали вміст досліджуваних хімічних елементів до та після фотохімічної деструкції POP. Це дозволяє встановити вміст хімічних елементів у вигляді сполук, які відрізняються за знаком заряду, та в складі комплексів з POP різної хімічної природи.

Концентрацію алюмінію, феруму й титану визначали фотометричним методом з використанням хромазолу S, о-фенантроліну і хромотропової кислоти [2, 13] відповідно, купруму – хемілюмінесцентним методом [19], а силіцію – фотометричним методом, який базується на утворенні та наступному відновленні силіцій-молібденової гетерополексисполучення [2]. Уміст цинку, кадмію і плюмбуму визначали методом анодної інверсійної вольтамперометрії згідно з методиками [7, 8] з використанням 0,05 моль/дм³ боратного буферного розчину (рН 8,0), 0,1 моль/дм³ лимоннокислого натрію і насиченого розчину Na₂SO₃.

Уміст у воді неорганічних форм азоту й фосфору визначали з використанням загальноживаних фотометричних методик. Для визначення амонійного азоту застосовували сегнетову сіль з реактивом Несслера, нітриків – реактив Грісса, нітратів – саліцилат натрію, а неорганічного фосфору – амоній молібдат з аскорбіновою кислотою [2]. Кольоровість води встановлювали за допомогою імітаційної дихроматно-кобальтової шкали з використанням фотометричного методу згідно з методикою [2]. Концентрацію гумусових речовин (ГР) визначали в кислотній фракції, яку отримували після йонообмінної хроматографії фільтрату природної води. Уміст ГР знаходили за калібрувальним графіком «Кольоровість води, °Сг-Со-шкали – концентрація ГР, мг/дм³». Для побудови калібрувального графіка використовували очищені сухі препарати фульвокислот і гумінових кислот, які були виділені з води Канівського водосховища й очищені з використанням катіонообмінника КУ-23 в Н-формі. Отримані препарати висушували шляхом поступового випарювання у фарфорових чашках, доводячи

їхні сухі залишки до постійної маси в ексикаторі з безводним CaCl₂. Значення рН вимірювали за допомогою рН-метра рН-150МИ (Російська Федерація). Концентрацію розчиненого кисню визначали методом Вінклера [2]. Результати визначення концентрації розчиненого кисню та розрахунку ступеня насичення ним води було надано науковим співробітником відділу гідрохімії Інституту гідробіології НАН України Ігнатенко І.І.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Величина рН води р. Либідь протягом 2014 р. змінювалася в межах від 6,69 до 8,24 з мінімальним значенням у місці скиду стічних вод ТЕЦ-5 (табл. 1). Величина рН води прилеглої ділянки Канівського водосховища, в яку безпосередньо впадає р. Либідь, становила – 6,96-8,29. Отже, водна маса р. Либідь достатньою мірою розбавляє слабкі кислоти стічні води ТЕЦ-5, які надходять до неї з певною частотою. Це підтверджується зростанням рН води вниз за течією річки до її гирлової ділянки. Скид стічних вод з ТЕЦ-5 під час відбору проб відбувався з інтервалом 5-10 хв. і щоразу тривав близько 2-3 хв. У місці скиду відмічено локальне підвищення температури води до 31,2 °С, тоді як вище за течією в червні 2014 р. вона не перевищувала 19,0 °С. Зростав

Таблиця 1
Концентрація розчиненого кисню та величини рН води р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	рН	Уміст розчиненого кисню	
		мг/дм ³	% насичення
1	7,89-8,02	8,1-10,2	82,0-110,8
	7,96	9,2	96,4
2	7,84-8,09	6,34-10,5	64,0-127,9
	7,93	8,9	94,4
3	8,11	10,5	95,0
4	7,68-8,24	4,5-11,0	45,0-120,6
	7,98	8,8	87,6
5	6,69	х	х
6	7,96-8,22	5,5-10,5	54,3-97,2
	8,12	8,2	81,6
7	7,98-8,24	7,3-9,7	72,4-102,1
	8,08	8,7	86,7
8	6,96-8,29	8,3-12,5	80,8-124,2
	7,76	10,4	102,2
9	7,92-8,27	6,6-12,9	64,5-107,8
	8,08	9,5	92,7
I категорії*	6,5-8,5	6,0	–
II категорії*	6,5-8,5	4,0	–

Примітка: над рискою – граничні значення, під рискою – середні значення;

* – гранично допустима концентрація для водойм рибогосподарського призначення [1]

також уміст завислих речовин від 4,2-5,1 мг/дм³ до 113,0 мг/дм³, з подальшим зниженням у гирловій ділянці до 15,1 мг/дм³.

Концентрація розчиненого кисню у воді р. Либідь протягом досліджуваного періоду становила 4,5-11,0 мг/дм³, тоді як у прилеглий ділянці водосховища вона була дещо вищою – 6,6-12,9 мг/дм³. Мінімальні величини його вмісту спостерігалися в жовтні 2014 р. Саме в цей час, починаючи з другої станції відбору і до гирла, спостережено деякий дефіцит кисню (насичення ним води не перевищувало 45-72%), який поширювався і на прилеглу ділянку Канівського водосховища (150 м вниз за течією) – рис. 1.

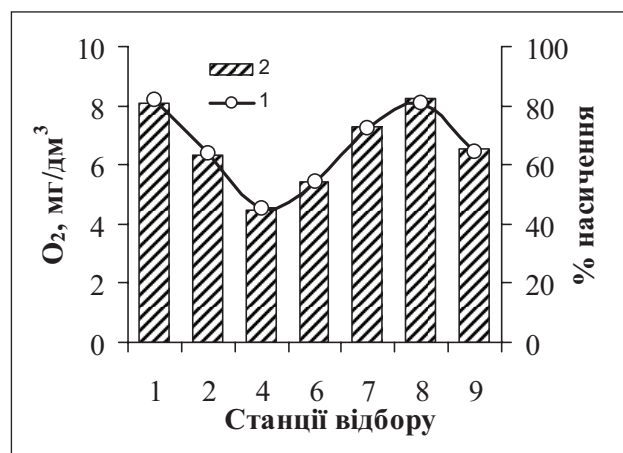


Рис. 1. Просторові зміни концентрації розчинного кисню (1) і насичення ним води (2) в р. Либідь і прилеглий ділянці Канівського водосховища, жовтень 2014 р.

Це свідчить про забруднення води різноманітними хімічними сполуками, на окиснення яких витрачається розчинений кисень. Наприклад, у 1998 р. величини перманганатної і біхроматної окиснюваності води в нижній частині

р. Либідь становили 10,8-24,6 і 23,6-64,8 мг О/дм³ відповідно. З цих результатів витікає, що більше ніж 50 % РОР представлено сполуками, які не схильні до деструкції [17]. За результатами інших досліджень [16] величина біхроматної окиснюваності води становила в середньому 75,4 мг О/дм³. У жовтні 2014 р. у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища неорганічний азот був на 74,0-96,1% представлений нітратами, а частка амонійного азоту й нітритів становила лише 2,4-21,8 і 1,5-4,5% (табл. 2). Концентрація амонійного азоту у воді р. Либідь коливалася в межах 0,140-0,689 мг N/дм³ і перевищувала гранично допустиму концентрацію (ГДК) для водойм рибогосподарського призначення в 1,3-1,8 раза в її гирловій ділянці на станціях 6 і 7 (табл. 2). Концентрація нітритів змінювалася в межах від 0,072 до 0,136 мг N/дм³, а нітратів – від 1,771 до 2,371 мг N/дм³. Уміст нітритів перевищував ГДК для водойм рибогосподарського призначення в 3,6-6,8 раза, збільшуючись вниз за течією (табл. 2).

Водночас, у прилеглий ділянці Канівського водосховища концентрація амонійного азоту і нітритів не перевищувала ГДК, а вміст нітратів був нижчим у 4,1-7,5 раз. Згідно з методикою екологічної оцінки якості поверхневих вод [10] вода р. Либідь за вмістом амонійного азоту належить до слабко й помірно забрудненої, нітритів – до брудної та дуже брудної, а нітратів – до брудної. Водночас, у прилеглий ділянці Канівського водосховища спостерігається лише локальне забруднення води неорганічними формами азоту на відстані, яка не перевищує 150 м. Це свідчить про достатнє розбавлення водної маси р. Либідь на досліджуваній ділянці акваторії Канівського водосховища. Раніше було зазначено, що у воді р. Либідь дуже слабо виражені трансформаційні

Таблиця 2
Уміст і співвідношення неорганічних форм азоту та неорганічного фосфору у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, жовтень 2014 р.

Станції відбору	Форми неорганічного азоту						N _{неорг} , мг N/дм ³	P _{неорг} , мг P/дм ³
	NH ₄ ⁺ , мг N/дм ³	%	NO ₂ ⁻ , мг N/дм ³	%	NO ₃ ⁻ , мг N/дм ³	%		
1	0,140	7,0	0,072	3,5	1,799	89,5	2,011	0,153
2	0,170	8,4	0,078	3,9	1,771	87,7	2,019	0,188
4	0,233	8,9	0,104	4,0	2,271	87,1	2,608	0,215
6	0,498	16,6	0,136	4,5	2,371	78,9	3,005	0,287
7	0,689	21,8	0,133	4,2	2,343	74,0	3,165	0,331
8	0,014	2,4	0,009	1,5	0,570	96,1	0,593	0,197
9	0,022	6,4	0,011	3,2	0,312	90,4	0,345	0,197
ГДК*	0,390		0,020		9,10			–

Примітка: * – гранично допустима концентрація для водойм рибогосподарського призначення [1]

процеси сполук неорганічного азоту із-за відсутності умов для повноцінного функціонування нітрифікуючих та денітрифікуючих бактерій [17].

Високий уміст амонійного азоту й нітритів у воді р. Либідь фіксували і в попередні роки. Так, у 1998 р. їхня концентрація становила 0,350-0,940 і 0,050-0,240 мг N/дм³ відповідно, а вміст нітратів – 0,240-0,760 мг N/дм³ був дещо нижчим порівняно з 2014 р. [17]. Інші автори відмічали ще більше забруднення р. Либідь амонійним азотом і нітритами, концентрація яких у середньому становила 2,7 і 0,125 мг N/дм³ відповідно [16].

За вмістом неорганічного фосфору вода досліджуваного об'єкта в жовтні 2014 р. була від помірно забрудненої до дуже брудної. А вниз за течією зростала концентрація неорганічного фосфору і в прилеглий ділянці Канівського водосховища (табл. 2) досягала рівня (0,197 мг P/дм³).

Отже, у воді р. Либідь спостерігалось поступове зростання вмісту неорганічних форм азоту й фосфору від станції 1 до гирлової ділянки. У прилеглий ділянці Канівського водосховища спостерігалось локальне забруднення неорганічни-

ми формами азоту й фосфору (рис. 2), що може бути причиною зростання рівня її евтрофікації. Однак, інтенсивний розвиток фітопланктону в р. Либідь маловірогідний, оскільки цьому не сприяє велика швидкість течії та підвищення каламутності води під час дощів, танення снігу та скиду стічних вод.

Серед біогенних елементів важливу роль у функціонуванні різних представників фітопланктону, передусім діатомових водоростей, відіграє силіцій, як один з небагатьох хімічних елементів поверхневих вод, що не вважається забруднювальним чи токсичним. Його сполуки можуть проявляти, навіть, детоксикаційні властивості щодо деяких металів, зокрема алюмінію, за відсутності комплексоутворювачів органічної природи (гумусові речовини, вуглеводи, білковоподібні речовини). Відомо, що саме розчинна форма силіцію характеризується більшою доступністю для живих організмів, ніж зависла. Насамперед, завислий силіцій – це сукупність дрібних силіційумісних складових абіотичного і біотичного походження, співвідношення між якими зале-

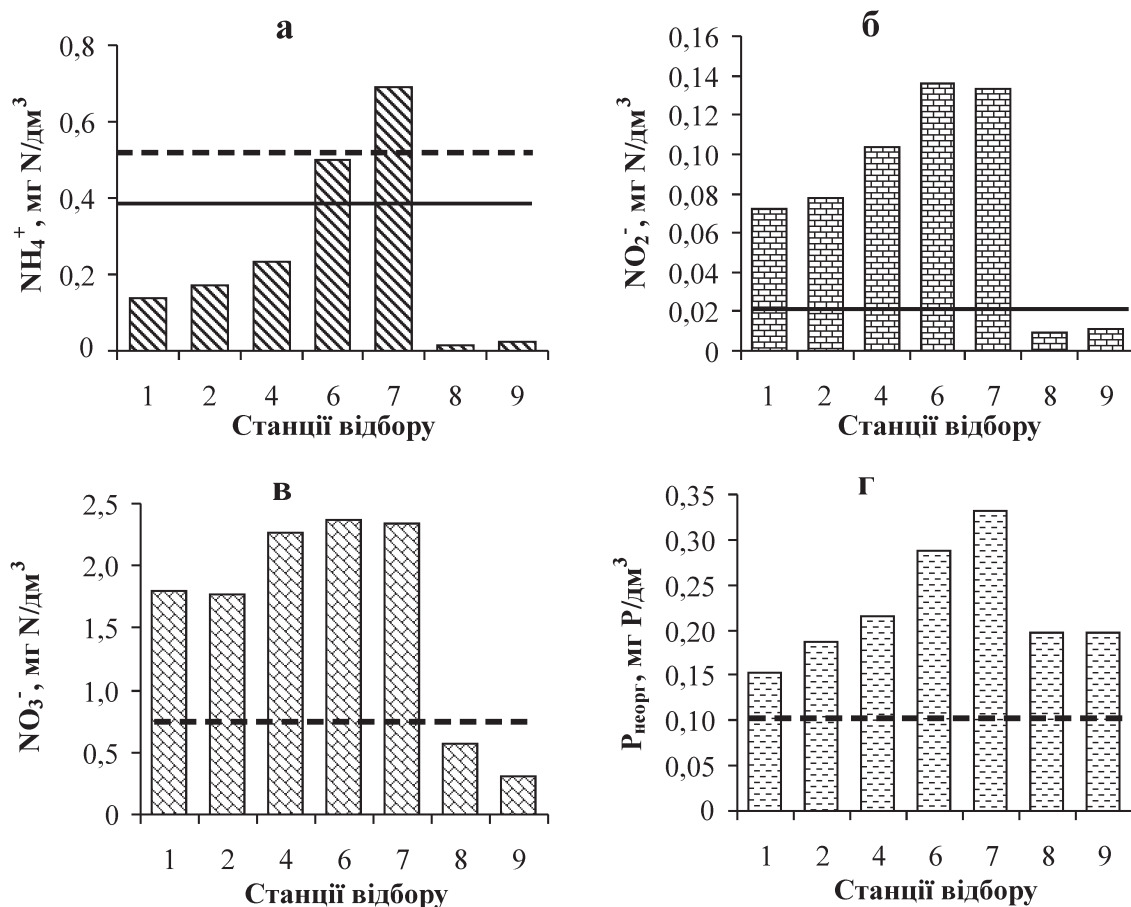


Рис. 2. Просторові зміни концентрації амонійного азоту (а), нітрит- (б) і нітрат-йонів (в) та неорганічного фосфору (г) у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, жовтень 2014 р.

жить, головним чином, від типу водного об'єкта та пори року. Зростання частки завислої форми силіцію спостерігається у тих водних об'єктах, де завись переважно мінерального походження, тобто у водотоках. Збільшення вмісту завислих речовин завдяки їхній мінеральній складовій відіграє важливу роль у формуванні якості води й біопродуктивності водних об'єктів.

Згідно з екологічною класифікацією якості поверхневих вод за еколого-санітарними критеріями вміст завислих речовин належить до показників, які підлягають моніторингу [10]. Оскільки основний компонент завислих речовин мінерального походження – це силіціймісні мінерали, тому дослідження цієї форми силіцію має важливий науковий інтерес.

Тут і на рис. 4: суцільною лінією зазначено ГДК для водойм рибогосподарського призначення, а пунктирною лінією – концентрацію, яка відповідає III класу, 5-ій категорії якості води (помірно брудні) відповідно до екологічної класифікації [10]. У випадку нітрит-йонів зазначені концентрації збігаються і позначені лише суцільною лінією

Результати натурних досліджень показали, що концентрація розчинної форми силіцію ($Si_{розч}$) у воді р. Либідь протягом досліджуваного періоду становила 5,8–8,3 мг/дм³ (табл. 3), що не перевищує ГДК силіцію для водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового призначення (10 мг/дм³) [14].

Таблиця 3

Уміст завислих речовин і концентрація розчиненого ($Si_{розч}$) та завислого ($Si_{зав}$) силіцію у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	Завислі речовини, мг/дм ³	$Si_{розч}$		$Si_{зав}$	
		мг/дм ³	% $Si_{зав}$	мг/дм ³	% $Si_{зав}$
1	$\frac{4,0-5,0}{4,5}$	$\frac{6,3-7,6}{7,1}$	91,0	$\frac{0,5-1,0}{0,7}$	9,0
2	$\frac{2,4-8,2}{5,2}$	$\frac{6,2-8,3}{6,9}$	89,6	$\frac{0,3-1,2}{0,8}$	10,4
3	7,4	7,3	86,9	1,1	13,1
4	$\frac{3,9-15,7}{7,9}$	$\frac{5,9-8,2}{6,7}$	75,3	$\frac{0,6-5,1}{2,2}$	24,7
5	113,0	1,7	25,8	4,9	74,2
6	$\frac{6,4-35,1}{18,9}$	$\frac{5,8-8,1}{6,7}$	70,5	$\frac{0,5-4,9}{2,8}$	29,5
7	$\frac{4,2-36,7}{16,5}$	$\frac{5,8-8,2}{6,7}$	72,0	$\frac{0,5-6,6}{2,6}$	28,0
8	$\frac{3,1-6,9}{4,7}$	$\frac{1,4-6,3}{4,3}$	81,1	$\frac{0,8-1,1}{1,0}$	18,9
9	$\frac{3,4-13,3}{8,4}$	$\frac{1,5-6,3}{4,3}$	69,4	$\frac{1,2-2,6}{1,9}$	30,6

Водночас, уміст $Si_{розч}$ в прилеглої до річки ділянці Канівського водосховища варіював у межах від 1,4 до 6,3 мг/дм³, а в самій річці діапазон коливань концентрації $Si_{розч}$ виявився не таким широким (табл. 3). Це, вочевидь, пов'язано з меншим видовим багатством фітопланктону у воді річки, яка має каналізоване русло [9], на відміну від прилеглої ділянки водосховища.

Адже саме кількісні показники фітопланктону, зокрема діатомових водоростей, зумовлюють помітні коливання концентрації $Si_{розч}$ в поверхневих водних об'єктах різного типу. Таким чином, з водами р. Либідь до Канівського водосховища надходить більше $Si_{розч}$ порівняно з його фоновим умістом у цьому водосховищі, особливо у весняно-літній період під час інтенсивного розвитку діатомових водоростей.

Концентрація завислої форми силіцію ($Si_{зав}$) у воді р. Либідь змінювалася від 0,3 до 5,1 мг/дм³, а в прилеглої ділянці Канівського водосховища – від 0,8 до 2,6 мг/дм³. Отже, з водами р. Либідь до Канівського водосховища надходить силіцій як у розчиненій, так і в завислій формах. Установлено, що в місці скиду стічних вод ТЕЦ № 5 вміст $Si_{розч}$ був нижчим (1,7 мг/дм³), ніж у самій річці, а концентрація $Si_{зав}$ виявилась, навпаки, в декілька разів вищою (як за абсолютними, так і за відносними величинами) порівняно з річковою водою (табл. 3). Однак завись, що надходить зі стічними водами, належить до низькосиліціймісної (40 мг Si/г сухої маси завислих речовин), а високу концентрацію $Si_{зав}$ зумовлено значною масою завислих речовин.

На якість води як середовища існування гідробіонтів також впливає вміст металів. Однак, відомо, що біодоступність та токсичність останніх залежить від їхньої форми знаходження. До токсичних форм металів належать, насамперед, вільні (гідратовані) йони, тоді як їхні комплекси з неорганічними лігандами, зокрема, фторид-, фосфат-, силікат-, сульфат-йонами, токсичні меншою мірою. Комплексні сполуки металів з ГР, білковоподібними речовинами (БПР) і вуглеводами характеризуються зазвичай низькою токсичністю або навіть її відсутністю. Водночас, вони біологічно малодоступні, що залежить від їхньої молекулярної маси. Якщо вона не перевищує 5 кДа, то такі комплекси здатні проникати крізь клітинну мембрану, акумулюватися в організмі і в подальшому негативно впливати на метаболічні процеси гідробіонтів [22]. Однак метали здатні мігрувати не лише в розчиненій, але й у завислій формі. Розроблений нами метод двостадійної обробки зависі дозволяє визначити частку металу, що мігрує в адсорбованому ста-

ні, та ту, яка безпосередньо знаходиться в складі кристалічної ґратки мінеральних частинок. Ми визначали вміст та форми знаходження алюмінію, феруму, титану, купруму, цинку, кадмію і плюмбуму. Серед цих металів до токсичних належать алюміній, кадмій та плюмбум. Ферум, купрум і цинк часто розглядаються як есенціальні хімічні елементи, а тому їхній негативний вплив на живі організми проявляється лише за умови перевищення ГДК тією частиною металів, що не зв'язана в комплекси з РОР. Для феруму в ступенях окиснення +2, +3 вона становить відповідно 5 і 100 мкг/дм³, а для купруму і цинку відповідно – 1 і 10 мкг/дм³. Щодо алюмінію, кадмію та плюмбуму, то їхня ГДК для водойм рибогосподарського призначення становить 36, 5 і 100 мкг/дм³ відповідно [2]. Негативний вплив титану, який раніше вважали біологічно інертним, відбувається завдяки дії наночастинок, які здатні порушувати метаболічні процеси в гідробіонтів за його вмісту у воді >100 мкг/дм³, що було підтверджено гістологічними дослідженнями тканин райдужної форелі (*Oncorhynchus mykiss*) [18]. Для коректності оцінки потенційної токсичності металів у воді необхідно порівнювати з ГДК концентрацію їхніх вільних йонів (так звана вільна форма металів).

Загальний уміст алюмінію ($Al_{\text{заг}}$) у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосхови-

ща перебував у межах 50-527,6 мкг/дм³, а концентрація розчиненого ($Al_{\text{розч}}$) і завислого ($Al_{\text{зав}}$) алюмінію становила 14,0-104,9 і 25-422,7 мкг/дм³ відповідно (табл. 4). Переважну його міграцію в складі завислих речовин зумовлено не лише подекуди високим вмістом останніх (2,4-113,0 мкг/дм³), але й природою самої зависі, яку головним чином представлено мінеральними частинками. Надходження останніх відбувається переважно завдяки змиву еолових наносів з водозбірної площі р. Либідь. Концентрація вільних йонів алюмінію, за нашими розрахунками, була в межах 0,4-12,0 мкг/дм³ і лише в місці скиду стічних вод ТЕЦ-5 вона перевищувала ГДК (табл. 4). Решта $Al_{\text{розч}}$ у воді досліджуваних водних об'єктів за середніми значеннями знаходилась у складі слабких (лабільна форма) і міцних комплексів з РОР – відповідно 6,5-34,7 і 23,7-83,5%. Таку градацію розчинених сполук алюмінію можна використовувати, виходячи із значення константи стійкості його комплексу з хромазуолом S, що використовується для його фотометричного визначення. Подібна класифікація буде стосуватись також до феруму й титану, для визначення яких використовуються о-фенантролін і хромотропова кислота відповідно. Частка $Al_{\text{розч}}$, що входить до складу комплексів з ГР становила 31,2-40,9 %, з БПР – 2,7-34,6 % і вуглеводами – 34,2-59,4 %. При цьому в складі комплексних

Таблиця 4

Концентрація різних форм алюмінію у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	$Al_{\text{розч}}$								$Al_{\text{зав}}$		$Al_{\text{заг}}$
	I		II		III		IV		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³
1	$\frac{2-5}{3,5}$	13,4	$\frac{3-15}{8,8}$	33,7	$\frac{3-25}{13,8}$	52,9	$\frac{19-33}{26,1}$	17,5	$\frac{91-155}{122,7}$	82,5	$\frac{110-188}{148,8}$
2	$\frac{2-12}{7,0}$	22,4	$\frac{5-17}{10,8}$	34,7	$\frac{7-20}{13,4}$	42,9	$\frac{26-37}{31,2}$	25,9	$\frac{25-154}{89,4}$	74,1	$\frac{50-191}{120,6}$
3	×	×	×	×	×	×	21,6	9,2	213,6	90,8	235,2
4	$\frac{0,4-8}{4,2}$	13,5	$\frac{6-12}{9,0}$	28,8	$\frac{13-23}{18,0}$	57,7	$\frac{26-37}{31,2}$	18,1	$\frac{89-192}{140,9}$	81,9	$\frac{115-229}{172,1}$
5	46,0	43,9	34,0	32,4	24,9	23,7	104,9	19,9	422,7	80,1	527,6
6	$\frac{0-6}{3,0}$	8,8	$\frac{6-12}{9,1}$	26,6	$\frac{13-32}{22,1}$	64,6	$\frac{25-44}{34,2}$	14,3	$\frac{60-349}{204,7}$	85,7	$\frac{85-393}{238,9}$
7	$\frac{0-7}{3,5}$	14,2	$\frac{7-10}{8,4}$	34,2	$\frac{12-13}{12,7}$	51,6	$\frac{22-27}{24,6}$	16,6	$\frac{102-145}{123,4}$	83,4	$\frac{124-172}{148,0}$
8	$\frac{0-5}{2,5}$	10,0	$\frac{0-3}{1,6}$	6,5	$\frac{15-26}{20,7}$	83,5	$\frac{19-31}{24,8}$	17,7	$\frac{91-139}{114,9}$	82,3	$\frac{109-170}{139,7}$
9	$\frac{0-3}{1,5}$	5,9	$\frac{4-5}{4,3}$	16,8	$\frac{11-29}{19,8}$	77,3	$\frac{14-37}{25,6}$	10,8	$\frac{144-278}{211,0}$	89,2	$\frac{180-288}{236,6}$

Примітка: I – вільна форма металу, II – лабільна форма металу, яка представлена слабкими комплексами, III – метал, зв'язаний у міцні комплекси, IV – загальний уміст $Al_{\text{розч}}$; × – визначення не проводились, над і під рискою відповідно – граничні і середні величини. Частку форм розчиненого алюмінію (I, II, III) розраховано у % до загального вмісту $Al_{\text{розч}}$ (IV), а відносний уміст $Al_{\text{розч}}$ (IV) і $Al_{\text{зав}}$ – у % до загального вмісту алюмінію ($Al_{\text{заг}}$).

сполук з вуглеводами частка лабільного алюмінію досягала 16,7-100%. Однак, частку алюмінію, що визначається в нейтральній фракції до фотохімічної деструкції вуглеводів, може бути представлено не лише лабільним алюмінієм, але й гідроксокомплексом типу $[Al(OH)_3]$. Невисокий відносний вміст $Al_{розч}$ у складі комплексів з ГР пояснюється порівняно низькою концентрацією останніх у воді р. Либідь. Кольоровість води, як опосередкований показник вмісту ГР, була в межах 14,3-21,5 °Сг-Со-шкали, а вміст ГР протягом досліджуваного періоду не перевищував 5,9-10,8 мг/дм³. У прилеглий ділянці Канівського водосховища кольоровість води була вища і досягала 30,5-38,6 °Сг-Со-шкали. За результатами раніше проведених досліджень встановлено, що частка $Al_{розч}$ у складі комплексів з РОР різної хімічної природи залежить від фізико-географічної зони, в якій знаходиться досліджуваний водний об'єкт, та кольоровості води. У разі зниження останньої відбувається зменшення частки цього металу в складі комплексів з ГР і зростання відносного вмісту $Al_{розч}$ у складі нейтральної фракції [6].

Подібна ситуація характерна також для феруму й купруму, що встановлено вищезазначеними дослідженнями, та підтверджується нижчезазначеними результатами досліджень для цих металів.

Уміст алюмінію в складі завислих речовин був у межах 3,7-46,8 (у середньому 25,2) мг/г маси сухої зависі. А концентрація адсорбованого алюмінію становила 1,2-27,9 мг/г або 22,5-74,5 % від загального його вмісту в складі зависі. Отже, завислі речовини р. Либідь відіграють важливу роль в адсорбції алюмінію та зниженні його міграційної рухливості. Однак, за певних умов середовища, наприклад у разі підкислення води, адсорбовані метали здатні надходити до водного середовища в розчиненому стані. На рис. 3 наведено результати дослідження десорбції алюмінію з поверхні зависі в разі підкислення води до рН 3,5.

Установлено, що з поверхні завислих речовин за вищезазначених умов десорбується від 27,7 до 99,1 (в середньому 58,9) % алюмінію, що був адсорбований ними (рис. 3).

Концентрація загального феруму ($Fe_{заг}$) у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища протягом 2014 р. становила 293-1765 мкг/дм³, а розчинного ($Fe_{розч}$) і завислого ($Fe_{зав}$) феруму – відповідно 97-308 і 160-1457 мкг/дм³ (табл. 5). Концентрація $Fe_{розч}$ і $Fe_{зав}$ у воді р. Либідь була вища, ніж у прилеглий ділянці Канівського водосховища. Локальне забруд-

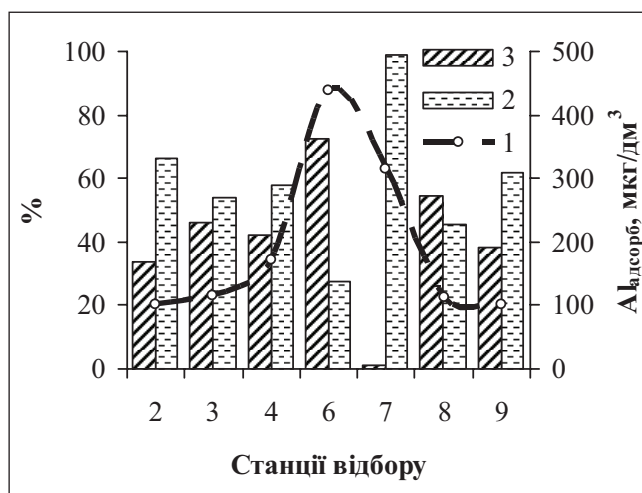


Рис. 3. Концентрація адсорбованого алюмінію ($Al_{адсорб}$) у складі зависі (1) і частка десорбованого (2) та міцно адсорбованого (3) алюмінію під час підкислення проб нативної води (за відсутності фільтрування) р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища до рН 3,5, березень 2014 р.

нення цим металом спостерігалось на 3-ій і 5-ій станціях відбору. Як і у випадку з алюмінієм, домінуючою формою міграції феруму була зависла, частка якої становила 60,5-82,5 % $Fe_{заг}$. Частка вільних йонів феруму не перевищувала 0,0-9,8 %, а лабільного і міцно зв'язаного феруму становила відповідно 31,9-59,4 і 37,8-65,3 % від його вмісту в розчиненому стані (табл. 5). Відносний вміст феруму в складі комплексів з ГР, БПР і вуглеводами знаходився в межах відповідно 16,0-33,5%, 7,3-28,5 і 38,0-76,7 % $Fe_{розч}$. Частка лабільного феруму в складі комплексів з вуглеводами змінювалась від 0 до 100 (у середньому 52,1) % загального його вмісту в цій фракції.

Уміст феруму в складі завислих речовин коливався в межах 12,9-97,0 (у середньому 49,3) мг/г їхньої сухої маси. Частка адсорбованого феруму в складі зависі досягала 77,3-99,8 (в середньому 88,9) % $Fe_{зав}$. Абсолютні величини концентрації адсорбованого феруму коливались в межах 12,0-81,6 мг/г, досягаючи в середньому 43,5 мг/г маси сухих завислих речовин. Отже, як і у випадку з алюмінієм, завислі речовини відіграють важливу роль у міграції феруму, а також в трансформації його розчинної форми в завислу.

Загальний вміст титану ($Ti_{заг}$) у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища коливався в межах від 6,0 до 151,0 мкг/дм³, а концентрація розчиненого ($Ti_{розч}$) і завислого ($Ti_{зав}$) титану становила 0,0-56,8 і 5,0-98,0 мкг/дм³ відповідно (табл. 6). Подібно до розглянутих вище металів, титан мігрував переважно в завислому стані, частка якого за середніми величинами

Таблиця 5

Концентрація різних форм феруму у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	Fe _{розч}								Fe _{зав}		Fe _{заг}
	I		II		III		IV		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%			
1	$\frac{0-18}{9}$	8,0	$\frac{12-60}{36}$	31,9	$\frac{67-69}{68}$	60,1	$\frac{97-127}{113}$	24,5	$\frac{312-386}{349}$	75,7	$\frac{409-513}{461}$
2	$\frac{0-6}{3}$	2,8	$\frac{54-72}{63}$	59,4	$\frac{37-43}{40}$	37,8	$\frac{97-115}{106}$	24,1	$\frac{233-434}{334}$	75,9	$\frac{330-549}{440}$
3	×	×	×	×	×	×	153	39,5	234	60,5	387
4	0	0	$\frac{24-96}{60}$	46,2	$\frac{31-112}{70}$	53,8	$\frac{127-133}{130}$	29,5	$\frac{295-324}{310}$	70,5	$\frac{422-457}{440}$
5	30	9,8	138	44,8	140	45,4	308	17,5	1457	82,5	1765
6	0	0	$\frac{36-60}{48}$	42,9	$\frac{61-67}{64}$	57,1	$\frac{103-121}{112}$	27,6	$\frac{290-297}{294}$	72,4	$\frac{400-411}{406}$
7	0	0	$\frac{30-120}{75}$	54,7	$\frac{56-67}{62}$	45,3	$\frac{97-176}{137}$	31,0	$\frac{290-320}{305}$	69,0	$\frac{417-465}{442}$
8	0	0	$\frac{24-60}{42}$	34,7	$\frac{73-85}{79}$	65,3	$\frac{109-133}{121}$	33,2	$\frac{160-328}{244}$	66,8	$\frac{293-437}{365}$
9	0	0	$\frac{30-66}{48}$	35,3	$\frac{85-91}{88}$	64,7	$\frac{121-151}{136}$	36,5	$\frac{193-281}{237}$	63,5	$\frac{345-496}{373}$

Примітка: I – вільна форма металу, II – лабільна форма металу, яка представлена слабкими комплексами, III – метал, зв'язаний у міцні комплекси, IV – загальний вміст Fe_{розч}; × – визначення не проводились, над і під рискою відповідно – граничні і середні величини. Частку форм розчиненого феруму (I, II, III) розраховано у % до загального вмісту Fe_{розч} (IV), а відносний вміст Fe_{розч} (IV) і Fe_{зав} – у % до загального вмісту феруму (Fe_{заг})

Таблиця 6

Концентрація різних форм титану у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	Ti _{розч}								Ti _{зав}		Ti _{заг}
	I		II		III		IV		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%			
1	0	0	$\frac{0,7-41}{20,9}$	100	0	0	$\frac{0,7-41}{20,9}$	57,1	$\frac{10-21}{15,7}$	42,9	$\frac{22-51}{36,6}$
2	0	0	$\frac{4,5-18}{12,7}$	100	0	0	$\frac{4,5-18}{12,7}$	38,8	$\frac{12-33}{20,0}$	61,2	$\frac{17-51}{32,7}$
3	0	0	19,9	100	0	0	19,9	32,7	41,0	67,3	60,9
4	0	0	$\frac{0,7-29}{13,5}$	100	0	0	$\frac{0,7-29}{13,5}$	33,9	$\frac{17-45}{26,3}$	66,1	$\frac{18-74}{39,8}$
5	0	0	7,8	100	0	0	7,8	13,0	52,2	87,0	60,0
6	0	0	$\frac{0-23}{13,5}$	100	0	0	$\frac{0-23}{13,5}$	22,6	$\frac{17-98}{46,2}$	77,4	$\frac{24-121}{59,7}$
7	0	0	$\frac{0-56,8}{19,2}$	100	0	0	$\frac{0-56,8}{19,2}$	32,1	$\frac{13-95}{40,7}$	67,9	$\frac{14-151}{59,9}$
8	0	0	$\frac{0,7-28}{14,3}$	100	0	0	$\frac{0,7-28}{14,3}$	49,3	$\frac{5-30}{14,7}$	50,7	$\frac{6-45}{29}$
9	0	0	$\frac{0-7}{2,5}$	100	0	0	$\frac{0-7}{2,5}$	10,5	$\frac{9-34}{21,3}$	89,5	$\frac{9-41}{23,8}$

Примітка: I – вільна форма металу, II – лабільна форма металу, яка представлена слабкими комплексами, III – метал, зв'язаний у міцні комплекси, IV – загальний вміст Ti_{розч}; над і під рискою відповідно – граничні і середні величини. Частку форм розчиненого титану (I, II, III) розраховано у % до загального вмісту Ti_{розч} (IV), а відносний вміст Ti_{розч} (IV) і Ti_{зав} – у % до загального вмісту титану (Ti_{заг}).

була в межах 42,9-89,5% Ti_{заг}. Особливість Ti_{розч} полягає в тому, що він, на відміну від алюмінію й феруму, повністю перебував у лабільній фракції. Однак до фракції розчинного титану під час фільтрування проби води крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0,4 мкм можуть потрапля-

ти також наночастинки, розмір яких менший за 100 нм. Отже, визначений нами лабільний титан, можливо, був представлений наночастинками, які здатні адсорбувати на своїй поверхні POP. А розчинений титан у воді р. Либідь знаходився переважно в аніонній фракції (в середньому

70,6 %), основу якої складають ГР, а також на 27,9 % у катіонній фракції та на 1,5 % входив до складу нейтральної фракції. Отже, $Ti_{розч}$ мігрував, напевно, у вигляді наночастинок, поверхня яких була вкрита ГР. А для підтвердження цього необхідні додаткові дослідження із залученням методів, які дозволяють відокремлювати наночастинок.

Уміст завислого титану в складі завислих речовин становив 0,7–7,5 мг/г сухих завислих речовин, а частка адсорбованого титану була в межах 57,1–99,4 (у середньому 83,0) % $Ti_{зав}$. Концентрація адсорбованого титану досягала 0,3–6,6 (у середньому 2,7) мг/г маси сухих завислих речовин.

Загальна концентрація купруму ($Cu_{зав}$) у воді р. Либідь становила 9,7–119,0 мкг/дм³, а прилеглої ділянки Канівського водосховища – 6,6–23,6 мкг/дм³ (табл. 7).

На відміну від розглянутих вище металів, для купруму властива міграція головним чином у розчиненому стані (60,5–90,1% $Cu_{зав}$). Уміст розчиненого купруму ($Cu_{розч}$) у воді р. Либідь був вищим, ніж у прилеглої ділянки Канівського водосховища, та становив відповідно 7,0–82,5 і 3,8–19,8 мкг/дм³, а локальне забруднення цим металом спостерігалось вище 1-ої станції відбору та в місці скиду стоків ТЕЦ-5 (5-а станція відбору) (див. табл. 7). За вмістом вільних йонів купруму у воді р. Либідь спостерігалось перевищення ГДК для водойм рибогосподарського призначення в

1,7–72,0 рази. Такий широкий інтервал значень свідчить про нерівномірність і непостійність забруднення. Водночас, для прилеглої ділянки водосховища максимальне перевищення ГДК було в 10,6 рази (див. табл. 7). Детоксикація сполук купруму у воді досліджуваних водних об'єктів відбувається завдяки комплексоутворенню та адсорбції завислими речовинами. Роль адсорбції особливо зростає під час підвищення вмісту завислих речовин, і в такому разі вона навіть переважує над комплексоутворенням.

Уміст купруму в складі завислих речовин становив 0,1–1,9 (у середньому 0,7) мг/г їхньої сухої маси. Концентрація адсорбованого купруму коливалася в межах 0,04–1,7 (у середньому 0,5) мг/г маси сухих завислих речовин, складаючи 46,4–89,5 (у середньому 71,9) % $Cu_{зав}$.

Ми провели також дослідження розчинних форм цинку, кадмію й свинцю, яке передбачало визначення концентрації вільних (гідратованих) йонів як найтоксичнішої форми для живих організмів та комплексних сполук з РОР. Установлено, що концентрація цинку, кадмію і свинцю у вигляді вільних йонів була в межах 20,2–79,0, 0,0–31,4 і 1,3–73,4 мкг/дм³ відповідно (табл. 8). Зазначені концентрації цинку й кадмію у воді р. Либідь перевищували ГДК для водойм рибогосподарського призначення в 2,2–7,9, 1,6–6,3 рази відповідно, тоді як вміст свинцю перевищував концентрацію, яка відповідає помір-

Таблиця 7

Концентрація різних форм купруму у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, 2014 р.

Станції відбору	$Cu_{розч}$						$Cu_{зав}$		$Cu_{зав}$
	I		II		III		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%			
1	$\frac{1,7-55,7}{28,7}$	61,2	$\frac{9,5-26,8}{18,2}$	38,8	$\frac{11,2-82,5}{46,9}$	82,6	$\frac{4,3-6,4}{5,4}$	17,4	$\frac{15,5-88,9}{52,3}$
2	$\frac{0,8-29,4}{8,4}$	35,7	$\frac{2,0-28,2}{15,1}$	64,3	$\frac{10,2-31,4}{23,5}$	85,8	$\frac{1,7-4,6}{3,2}$	14,2	$\frac{13,5-36,0}{26,7}$
3	0,7	3,4	20,1	96,6	20,8	85,6	3,5	14,4	24,3
4	$\frac{17,0-31,4}{24,2}$	74,0	$\frac{8,1-8,9}{8,5}$	26,0	$\frac{13,7-39,5}{32,7}$	90,1	$\frac{1,7-5,3}{3,6}$	9,9	$\frac{17,6-44,8}{36,3}$
5	72,0	100	0,0	0,0	72,0	60,5	47,0	39,5	119,0
6	$\frac{2,1-52,9}{27,5}$	67,2	$\frac{4,9-21,8}{13,4}$	32,8	$\frac{7,0-74,7}{40,9}$	89,5	$\frac{2,2-9,6}{4,8}$	10,5	$\frac{9,7-84,3}{45,7}$
7	$\frac{2,1-7,6}{4,4}$	36,4	$\frac{7,3-8,0}{7,7}$	63,6	$\frac{10,1-14,9}{12,1}$	74,6	$\frac{2,5-6,0}{3,8}$	25,4	$\frac{12,6-17,9}{15,9}$
8	$\frac{0,0-10,6}{4,3}$	37,7	$\frac{4,9-9,2}{7,1}$	62,3	$\frac{4,9-19,8}{11,4}$	71,4	$\frac{2,9-4,2}{3,6}$	28,6	$\frac{9,1-23,6}{15,0}$
9	$\frac{0,0-6,9}{3,4}$	26,2	$\frac{3,8-11,9}{9,6}$	73,8	$\frac{3,8-18,8}{13,0}$	76,7	$\frac{2,3-3,4}{2,8}$	23,3	$\frac{6,6-22,2}{15,8}$

Примітка: I – вільна форма металу, II – метал, зв'язаний у комплекси, III – загальний уміст $Cu_{розч}$; над і під рискою відповідно – граничні і середні величини. Частку форм розчиненого купруму (I, II) розраховано у % до загального вмісту $Cu_{розч}$ (III), а відносний уміст $Cu_{розч}$ (III) і $Cu_{зав}$ – у % до загального вмісту купруму ($Cu_{зав}$).

но брудній воді згідно з методикою екологічної оцінки якості поверхневих вод [10] в 1,2-3,5 рази (див. табл. 8 і рис. 4).

Уміст цих металів у прилеглий ділянці Канівського водосховища знижується внаслідок надходження водної маси з р. Либідь. Однак уміст цинку й свинцю навіть на відстані 150 м нижче за течією після впадіння Либеді в Канівське водосховище перевищує ГДК для цинку й концентрацію, яка відповідає 5-ій категорії якості води для свинцю (рис. 4). Високі концентрації цих металів негативно впливають на функціонування екосистеми досліджуваної річки та прилеглої ділянки Канівського водосховища.

На значне забруднення води р. Либідь цими металами вказує їхній переважний уміст у вигляді вільних йонів, тоді як частка цинку, кадмію та

свинцю в складі комплексів з РОР становила лише 1,7-15,7, 1,7-3,8 і 2,4-71,1% відповідно (у середньому 5,1, 2,6 і 18,6) % розчинної форми кожного з металів (табл. 8). Дослідження, проведені раніше, також свідчать про забруднення р. Либідь цими металами. Наприклад, у 1998 р. загальний уміст цинку, кадмію й свинцю в річці становив 16-87, 1-3 і 14-25 мкг/дм³ відповідно [17].

Висновки

У результаті проведених натурних досліджень протягом 2014 р. встановлено рівень забруднення води р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища неорганічними формами азоту, неорганічним фосфором, а також сполуками Al(III), Fe(III), Cu(II), Ti(IV), Zn(II), Cd(II),

Таблиця 8

Концентрація розчинних форм цинку, кадмію і свинцю у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, жовтень 2014 р.

Станції відбору	Zn(II)						Cd(II)						Pb(II)					
	I		II		III	I		II		III	I		II		III			
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³			
1	26,3	84,3	4,9	15,7	31,2	7,8	97,5	0,2	2,5	8,0	31,3	28,9	77,1	71,1	108,4			
2	21,5	95,1	1,1	4,9	22,6	12,1	96,8	0,4	3,2	12,5	73,4	93,9	4,8	6,1	78,2			
3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
4	27,8	99,3	0,2	0,7	28,0	17,7	98,3	0,7	1,7	18,0	49,6	97,6	1,2	2,4	50,8			
5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
6	79,0	97,5	2,0	2,5	81,0	28,0	96,2	1,1	3,8	29,1	25,0	93,6	1,7	6,4	26,7			
7	74,7	98,3	1,3	1,7	76,0	31,4	98,1	0,6	1,9	32,0	31,3	92,9	2,4	7,1	33,7			
8	20,2	61,2	12,8	38,8	33,0	0,0	0,0	0,6	100	0,6	1,3	3,4	36,5	96,6	37,8			
9	22,7	62,4	13,7	37,6	36,4	4,9	92,5	0,4	7,5	5,3	31,0	61,6	19,3	38,4	50,3			

Примітка: I – вільна форма металу, II – метал, зв'язаний у комплекси з РОР, III – загальний уміст розчинної форми досліджуваного металу. Частку розчинених форм кожного з досліджуваних металів (I, II) розраховано у % до загального вмісту розчинної форми відповідного металу (III).

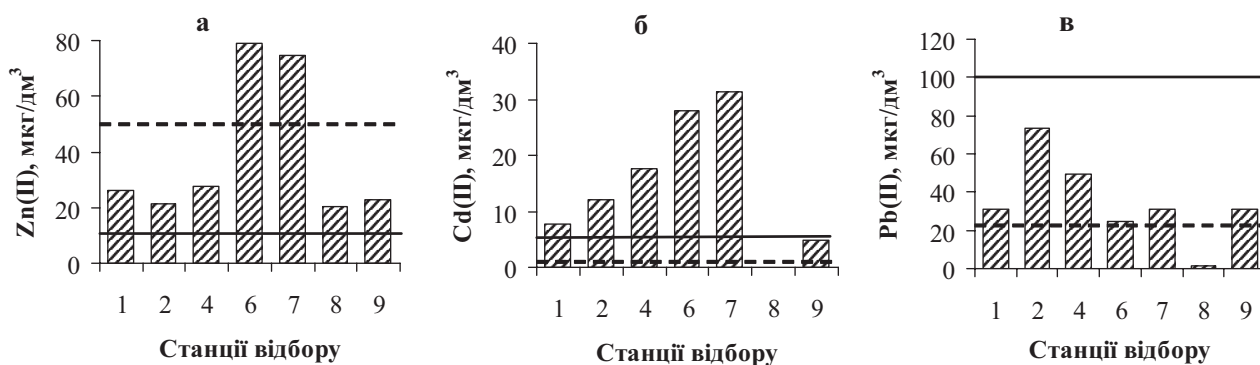


Рис. 4. Просторові зміни концентрації вільних (гідратованих) йонів Zn(II), Cd(II) і Pb(II) (а, б і в) у воді р. Либідь і прилеглої ділянки Канівського водосховища, жовтень 2014 р.

Pb(II). Установлено, що їхній уміст збільшується вниз за течією, а у воді прилеглої ділянки Канівського водосховища він знижується завдяки розбавленню чистішими водами водосховища. Трансформаційні процеси сполук неорганічного азоту в річці виражені слабо, що зумовлено низькою активністю нітрифікуючих і денітрифікуючих бактерій. Високі концентрації неорганічного азоту й фосфору у воді р. Либідь спонукають до локальної евтрофікації прилеглої ділянки Канівського водосховища, оскільки в самій річці спостерігаються несприятливі умови для розвитку фітопланктону й вищої водної рослинності. Концентрація розчиненого силіцію у воді р. Либідь достатня для нормального функціонування діатомових водоростей, тоді як в прилеглий ділянці водосховища відмічено сезонні коливання його вмісту.

Це, напевно, пов'язано з його асиміляцією під час інтенсивного їхнього розвитку. Локальне забруднення води р. Либідь алюмінієм спостережено в місці скиду стічних вод ТЕЦ-5, а купрумом, цинком, кадмієм і плумбом на всіх станціях відбору з дещо нижчим умістом у прилеглий ділянці водосховища. Треба зазначити, що на міграцію і форми знаходження металів у досліджуваному об'єкті впливають, передусім, гідроліз, комплексоутворення й адсорбція на поверхні завислих речовин. Зростання ролі адсорбції в трансформації й детоксикації сполук металів особливо слід очікувати в разі збільшення вмісту завислих речовин, що відбувається під час злив і танення снігу. Комплексоутворення у воді р. Либідь, на нашу думку, виражено меншою мірою, порівняно з адсорбцією, але воно відбувається, про що свідчать результати дослідження розподілу металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи.

* *

1. Алтунин В.С., Белащова Т.М. Контроль качества воды: Справочник. — М.: Колос, 1993. — 367 с.
2. Аналітична хімія поверхневих вод / Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
3. Вишневецький В.І. Малі річки Києва. — К.: Інтерпрес ЛТД, 2013. — 84 с.
4. Жежеря В.А., Линник П.М., Жежеря Т.П. Методичні особливості визначення хімічних елементів у складі завислих речовин у природних поверхневих водах // Сучасні тенденції 2014: Тези доповідей Київської конф. з аналітичної хімії / 9-12 черв. 2014 р., Київ. — К., 2014. — С. 160-161.
5. Линник П.Н., Жежеря В.А., Иванченко Я.С., Линник Р.П. Гумусовые вещества и их роль в миграции металлов в высокоцветных поверхностных водах (на примере рек бассейна Припяти) // Экологическая химия. — 2014. Т. 23, №2. — С. 74-91.
6. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П., Иванченко Я.С. Влияние компонентного состава органических веществ на соотношение растворенных форм металлов в поверхностных водах // Гидробиологический журнал. — 2012. — Т. 48, №5. — С. 97-114.
7. Линник П.Н., Искра И.В. Определение свободных и связанных ионов кадмия в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Гидробиологический журнал. — 1993. — Т. 29, №5. — С. 96-103.
8. Линник П.Н., Набиванець Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиологический журнал. — 1988. — Т. 24, №1. — С. 68-71.
9. Мантурова О.В. Фітопланктон малих річок урбанізованих територій : Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук : спец. 03.00.17 «Гідробиологія»/ О. В. Мантурова. — К. : 2006. — 19 с.
10. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіюк та ін. — К.: Символ-Т, 1998. — 28 с.
11. Одум Ю. Экология: В 2-х т. Т. 1 Пер. с. англ. — М.: Мир, 1986. — 328 с.
12. Пат. 75995 Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка; Жежеря В.А.; винахідник Жежеря В.А., власник Ін-т гідробиології НАН України. — № у 2012 05246; заяв. 27.04.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
13. Савранский Л.И., Наджафова 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.
14. СанПиН №4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. — М.: Минздрав СССР, 1988. — 69 с.
15. Ситник Ю.М., Шаповал Т.М., Кукля І.Г та інші Еколого-токсикологічний стан деяких водойм гідроекосистеми р. Сирець // Екологічний стан водойм м. Києва. — Фітосоціоцентр, 2005. — С. 30-48.
16. Хільчевський В.К., Бойко О.В. Гідрохімічна характеристика малих річок м. Києва // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К.: Ніка-центр. — 2000. — Т. 1. — С. 106-112.
17. Шевцова Л.В., Ткачук Н.Г., Малафеев В.В., Васильковская В.В. Эколого-санитарное состояние р. Лыбеди // Гидробиологический журнал. — 2000. — Т. 36, №5. — С. 34-43.
18. Gillian F., Shaw B.J., Handy R.D. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects // Aquatic Toxicology. — 2007. — Vol. 84. — P. 415-430.
19. 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. — P. 405-412.
20. Linnik, P.N., Dikaya, T.P. Concentration, coexisting forms, and features of silicon distribution and migration

in surface waters of Ukraine // Water Resources. — 2014. — Vol. 41, №6. — P. 696-708.

21. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Systematic features in the study of humic substances in natural surface waters // J. Water Chem. and Technol. — 2013. — Vol. 35, №6. — P. 295-304.
22. Rubini P., Lakatos A., Champmartin D., Kiss T. Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules // Coord. Chem. Reviews. — 2002. — Vol. 228. — P. 137-152.

Інститут гідробіології НАН України, Київ

Жежеря В.А., Линник П.Н., Жежеря Т.П.

Особенности миграции и трансформации биогенных веществ и соединений металлов в воде р. Лыбидь (г. Киев)

Приведены результаты натурных исследований современного состояния загрязнения р. Лыбидь биогенными веществами и соединениями металлов. Установлено, что уровень загрязнения этой реки по сравнению с предыдущими годами почти не изменился. Среди загрязняющих веществ важное место занимают соединения неорганического азота и неорганического фосфора, а также металлов Al(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). На формы нахождения металлов в воде р. Лыбидь влияют процессы гидролиза, комплексообразования и адсорбции.

Ключевые слова: биогенные вещества, металлы, формы нахождения, загрязнение, р. Лыбидь, Каневское водохранилище.

Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P.

Features of migration and transformation of biogenic substances and metal compounds in the water of the Lybid' River (Kiev City)

The results of natural researches of the modern state of Lybid' River pollution by biogenic substances and metal compounds are given. It was established that contamination level of this river compared to previous years almost has not changed. Among pollutants important are inorganic nitrogen compounds and inorganic phosphorus and metals Al(III), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). It was established that hydrolysis, complexation and adsorption impact on the coexisting forms of metals in water of the Lybid' River.

Keywords: biogenic substances, metals, coexisting forms, pollution, Lybid' River, Kanev Reservoir.