Представлены результаты исследований сезонной динамики содержания растворенных органических веществ в воде р. Десны, оз. Центрального и Ореховатского пруда в г Киеве. Приведены некоторые гидрохимические характеристики, а также концентрации гуминовых кислот, фульвокислот, углеводов и белковоподобных веществ в этих водных объектах.

Ключевые слова: *гуминовые кислоты; фульвокислоты; углеводы; белковоподобные вещества; сезонная динамика; водные объекты.*

Seasonal dynamics of the major groups of dissolved organic matters in different water objects

Osypenko V.P., Vasylchuk T.O., Evtuch T.V.

The results of investigations of the seasonal dynamics of dissolved organic matters in water of the Desna river, Centralne lake and Gorichovatsky pond in Kyiv are presented. The some hydrochemical characters, also humic acid, fulvo acid, protein and carbohydrate concentrations in these water objects are considered.

Keywords: *humic acids; fulvic acids; carbohydrates; proteins; seasonal dynamics; water objects.*

Надійшла до редколегії 15.02.12

УДК 556.114:556.531(282.247.3)

Линник П.М., Жежеря В.А., Іванечко Я.С.
Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

РОЛЬ РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У МІГРАЦІЇ МЕТАЛІВ У ВОДІ РІЧКИ РОСЬ

Ключові слова: *алюміній, ферум, купрум, форми знаходження, розчинені органічні речовини, гумусові речовини, вуглеводи, білковоподібні речовини, р. Рось*

Постановка та актуальність проблеми. Річка Рось належить до правобережних приток Дніпра і впадає у Кременчуцьке водосховище. Її гідрохімічний режим вивчався багатьма дослідниками як в Інституті гідробіології НАН України [3, 7, 8], так і в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка [10, 11]. Нещодавно вийшла з друку монографія авторів цього ж університету, присвячена гідроекологічному стану басейну р. Рось [4]. Значне місце в ній відведено узагальненню результатів досліджень гідрохімічного режиму самої річки. Розглядається, зокрема, мінералізація води, концентрація головних іонів, біогенних елементів і органічних речовин та кисневий режим за тривалий період – з 1991 по 2005 рр. Узагальнено також середньорічні дані щодо вмісту у воді р. Рось деяких металів ($Fe_{заг}$, Cu, Mn, Zn і Cr) за цей же період.

Водночас, аналіз літературних даних показує, що вивчення форм знаходження металів у воді р. Рось дотепер не проводилося, що і стало предметом наших досліджень. Не вивчалася також і роль розчинених

органічних речовин (РОР) у поведінці, міграції та розподілі металів між абіотичними компонентами. Хоча це дуже важливо з еколого-токсикологічних позицій та для оцінки хімічної і біологічної активності металів, оскільки вона істотно змінюється залежно від того, у якому стані знаходиться метал – вільному чи зв'язаному.

Проведені нами дослідження стосуються алюмінію, феруму і купруму. Зазначені метали належать не лише до важливих біоелементів, але розглядаються і як токсиканти, що стосується, насамперед, Al(III) і Cu(II). Крім того, вони активно зв'язуються в комплекси з органічними лігандами поверхневих природних вод і утворюють міцні комплексні сполуки з ними, внаслідок чого відбувається їхня детоксикація.

Варто зазначити, що р. Рось не належить до водних об'єктів з високими показниками концентрації РОР. Так, дихроматна окиснюваність води (раніше вживався термін "біхроматна окиснюваність", БО) складає за середньорічними величинами від 16,8 до 29,8 мг О/ дм^3 [5]. Порівняно невисоким виявився і вміст у ній гумусових речовин (ГР) – від 7,6 до 10,3 мг/дм^3. Це підтверджується також результатами визначення кольоровості води, яка, за середньорічними величинами, протягом 1995–2006 рр. змінювалася в межах 17–26 градусів платино-кобальтової шкали [5]. Незважаючи на це, дослідження ролі РОР і їх окремих груп в міграції металів залишається актуальним завданням.

Мета нашої роботи полягала у дослідженні співіснуючих форм металів у воді р. Рось та з'ясуванні ролі РОР у їхній міграції у різні пори року.

Матеріал і методи дослідження. Проби води відбирали протягом 2011 р. поблизу м. Біла Церква з поверхневого шару на глибині 0,3–0,4 м і доставляли до лабораторії. Для розділення завислої і розчинної форм металів використовували мембранну фільтрацію. Проби води об'ємом 1,0–1,5 дм^3 пропускали під тиском (≈ 2 атм) через мембранний фільтр "Synpor" (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Фільтр із зависсю висушували до постійної маси при кімнатній температурі, а масу завісі знаходили за різницею між масою фільтра із зависсю та масою самого фільтра. Вміст металів у складі завісі визначали після її "мокрого" спалювання у суміші концентрованих кислот H_2SO_4 і HNO_3 "х.ч.". Фільтрати об'ємом 1,0–1,5 дм^3 послідовно пропускали через колонки з целюлозними іонітами ДЕАЕ і КМ для розділення РОР на три групи: кислотну, оснóвну і нейтральну [13]. У першій з них концентруються переважно ГР, у другій – білковоподібні речовини (БПР), а в третій – вуглеводи. У процесі такого розділення відбувається значне концентрування речовин кислотної і оснóвної фракцій (не менше, ніж у 40–60 разів), що надзвичайно важливо для подальших досліджень, зокрема гель-хроматографічних. Сполуки нейтральної групи РОР не концентруються при такому розділенні, тому для їхнього концентрування (в 10–12 разів) використовували метод виморожування.

Гель-хроматографічні дослідження стосувалися переважно кислотної групи РОР, оскільки більша частина розчинених металів, зазвичай, концентрується саме в цій фракції. Для розділення РОР зазначеної групи, а це

переважно ГР, за молекулярною масою використовували скляну колонку, заповнену гелем HW-50F (Японія) і попередньо відкалібровану за допомогою речовин з відомою молекулярною масою (М.м.) – поліетиленгліколів (М.м. 1,0, 2,0, 15,0 і 20,0 кДа) і глюкози (М.м. 0,18 кДа). Збирали по 17 фракцій об'ємом 15 $см^3$ кожна.

Концентрацію Al(III) і Fe (II) у складі завислих речовин, фільтратах природної води і в окремих фракціях після іонообмінного і гель-хроматографічного розділення визначали фотометричним методом з використанням реагентів хромазуролу S і о-фенантроліну [1, 12], а Cu(II) – хемілюмінесцентним методом [9].

Результати досліджень та їх обговорення. Нижче (таблиця) наведено результати визначення розчинної та завислої форм Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Рось.

Таблиця. **Кольоровість води (К), маса завісі та вміст завислої (З) і розчинної (Р) форм алюмінію, феруму і купруму у воді р. Рось, 2011 р.**

Дата відбору проб води	К	Маса завісі, $мг/дм^3$	$Al_{заг}$, $мкг/дм^3$	Форми Al(III), %		$Fe_{заг}$, $мкг/дм^3$	Форми Fe(III), %		$Cu_{заг}$, $мкг/дм^3$	Форми Cu(II), %	
				З	Р		З	Р		З	Р
27.02	12,7	×	30,5	13,4	86,6	178,4	36,1	63,9	10,2	16,7	83,3
22.05	11,0	6,0	52,4	44,7	55,3	167,0	35,3	64,7	5,5	5,5	94,5
28.06	13,8	16,6	155,5	75,6	24,4	462,6	72,4	27,6	14,3	9,1	90,9
11.09	17,5	10,4	55,7	68,6	31,4	309,8	35,4	64,6	12,7	18,9	81,1
16.10	16,6	4,1	96,1	53,2	46,8	263,0	58,9	41,1	20,6	3,9	96,1
27.11	13,8	4,0	13,2	74,2	25,8	97,8	76,5	23,5	25,2	3,6	96,4

Примітка: *кольоровість води виражено в градусах Cr-Co-шкали; × – масу завісі не визначали.*

У найбільшій концентрації виявлено ферум (97,8–462,6 $мкг/дм^3$), значно меншій алюміній (13,2–155,5 $мкг/дм^3$), а вміст купруму був найнижчим (5,5–25,2 $мкг/дм^3$). Збільшення кольоровості води, що відзначалося восени, не виявило істотного впливу на вміст досліджуваних металів. Водночас, зростання маси завісі зумовило збільшення концентрації феруму та алюмінію, практично не вплинувши на вміст купруму. І це зрозуміло, оскільки збільшення каламутності річкових вод супроводжується зростанням вмісту завислої форми Al(III) та Fe(III). Розподіл металів між завислою і розчинною формами істотно відрізняється. Алюміній і ферум знаходилися переважно у складі завислих речовин (відповідно 13,4–75,6 і 35,3–76,5%), що характерно для цих металів. Річковими водами вони переносяться зазвичай у завислому стані [2, 6]. Купрум у воді Росі мігрує переважно у розчиненому стані.

У цьому можна пересвідчитися також з наведених на рис. 1 усереднених річних даних, з яких виходить, що зависла форма феруму і алюмінію становила відповідно 52 і 55%, а купруму – лише 10%.

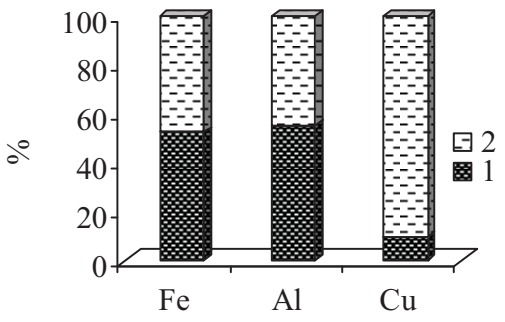

Рис.1. **Співвідношення завислої (1) і розчинної (2) форм металів у воді р. Рось, 2011 р.**

Розподіл металів серед комплексних сполук з органічними речовинами різної хімічної природи має деякі свої особливості (рис. 2).

Більша частина Al(III) і Cu(II) була сконцентрована в кислотній групі РОР, тобто знаходилася у вигляді аніонних комплексів з ГР. В той же час переважну частину Fe(III) виявлено у складі нейтральної фракції РОР. Такий розподіл металів можливий за умови порівняно невисокого вмісту у воді ГР. Деяка частина купруму знаходилася у вигляді нейтральних комплексних сполук практично у всі пори року і їхня частка мало змінювалася (див. рис. 2).

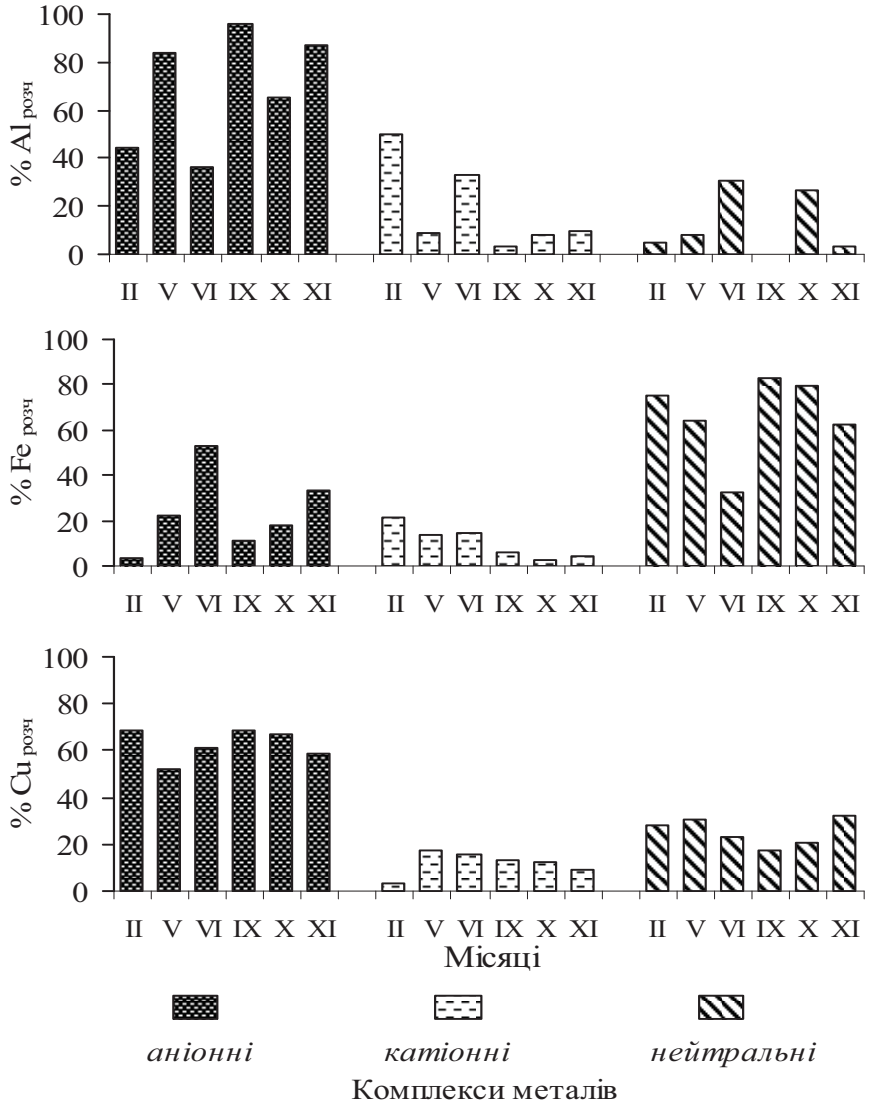

Рис. 2. **Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи у воді р. Рось.**

Домінування аніонних комплексів Al(III) і Cu(II) зумовлене тим, що ГР у воді р. Рось, як і багатьох інших водних об'єктів, переважають у загальному балансі РОР. Це характерно для поверхневих вод суші в цілому [14].

Зазначені органічні кислоти відіграють надзвичайно важливу роль в міграції металів, оскільки утворюють з ними комплексні сполуки та підвищують їхню

міграційну здатність внаслідок стабілізації у розчиненому стані. Проте для феруму це не стало характерним.

Нижче (рис. 3) наведено результати дослідження вмісту окремих груп РОР у воді р. Рось та його сезонних змін. Як і слід було очікувати, кислотна група РОР домінує серед інших. Друге місце посідає нейтральна група, що містить у своєму складі переважно вуглеводи. БПР виявлено в найменших концентраціях.

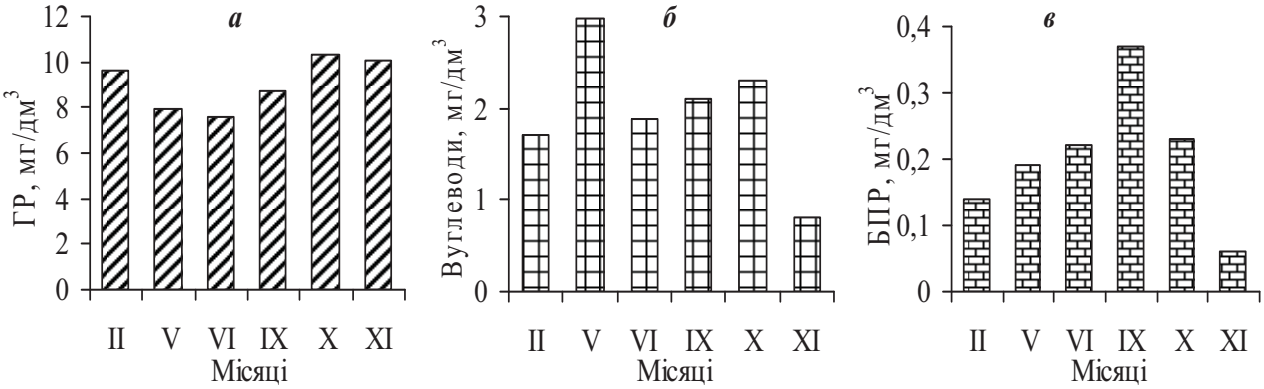

Рис. 3. **Величини концентрації ГР (а), вуглеводів (б) і БПР (в) у воді р. Рось протягом 2011 р.**

Відмінність у розподілі алюмінію і купруму, з одного боку, та феруму, з іншого, між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи зумовлена, напевно, конкурентними властивостями самих металів за центри зв'язування у макромолекулах ГР. Відомо, що всі ці метали утворюють достатньо міцні комплекси з РОР поверхневих вод, зокрема з ГР. Тому слід було очікувати, що всі вони знаходитимуться у складі кислотної групи РОР. Однак виявилося, що частка Fe(III) у складі аніонних комплексів незначна порівняно з відповідними частками Al(III) і Cu(II), а наявність вуглеводів у воді протягом усього року стала, вірогідно, вагомою причиною його перерозподілу і домінування у складі нейтральних комплексних сполук. У цьому можна пересвідчитися також на підставі результатів розрахунків співвідношення різних за хімічною природою комплексів металів з урахуванням середньорічних величин (рис. 4).

Аналіз результатів дослідження молекулярно-масового розподілу комплексних сполук металів з РОР кислотної групи показав, що більша частина Al(III) і Fe(III) знаходилася у складі комплексів, молекулярна маса яких не перевищувала 2,0 кДа (рис. 5).

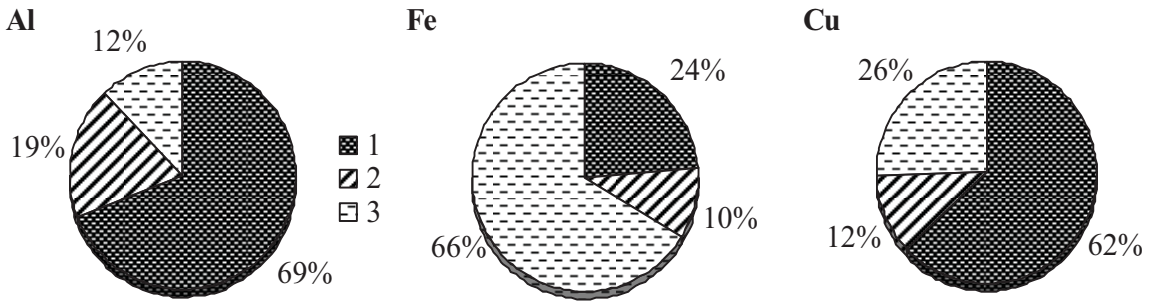

Рис. 4. **Частка аніонних (1), катіонних (2) і нейтральних (3) комплексів металів у воді р. Рось (за середньорічними величинами).**

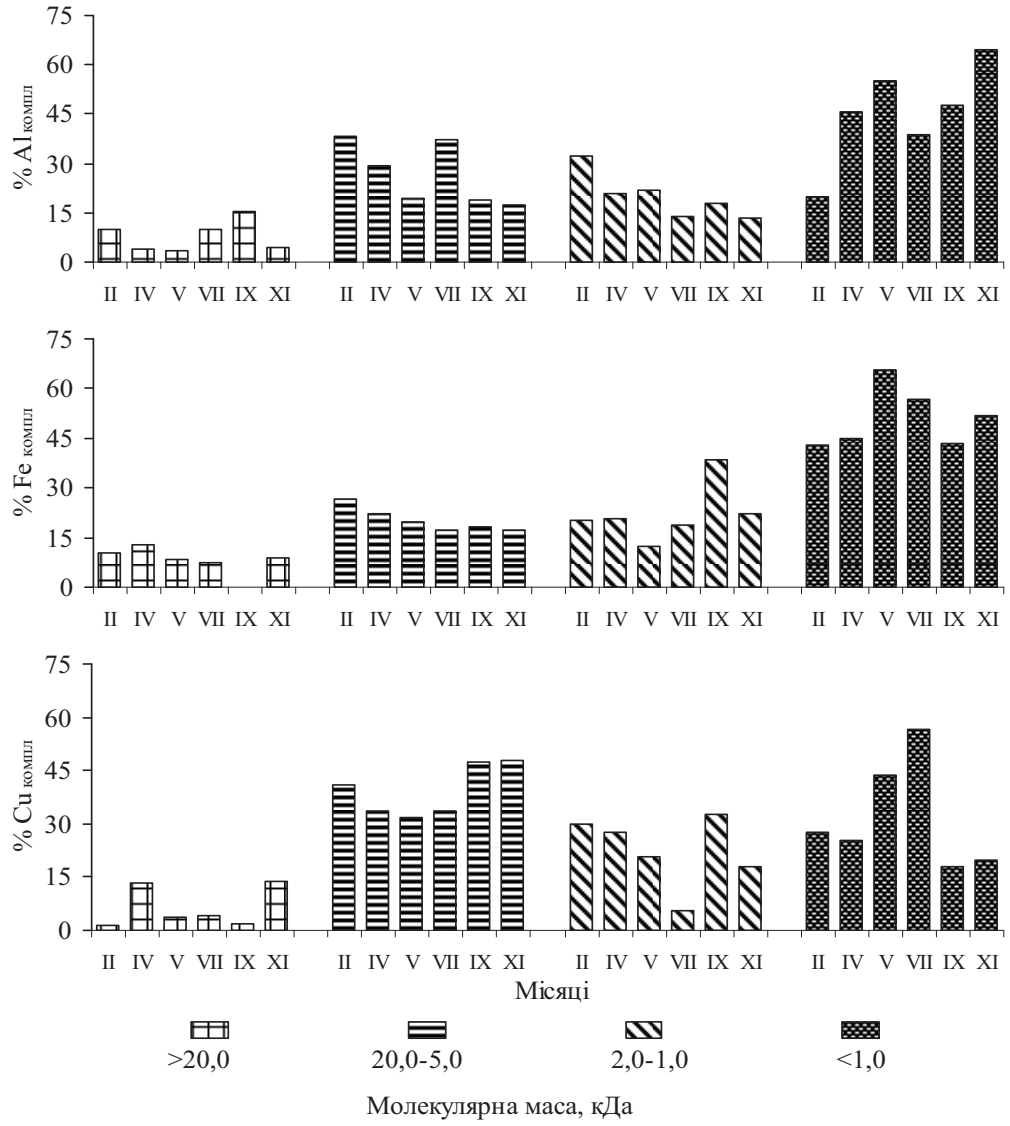

Рис. 5. **Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР аніонної групи, що характеризуються різною молекулярною масою, у воді р. Рось**

Для Cu(II) поряд з цим характерними виявилися також комплексні сполуки з більшою молекулярною масою (20,0–5,0 кДа), що свідчить про неоднакову зв'язувальну здатність різних за молекулярною масою фракцій ГР стосовно окремих йонів металів. У цьому можна пересвідчитися на підставі узагальнених

середньорічних величин вмісту різних за молекулярною масою комплексів металів (рис. 6). У складі комплексних сполук з молекулярною масою <2,0 кДа виявлено 60% алюмінію і майже 70% феруму, тоді як частка таких же комплексів купруму складає приблизно 50%. Не виключено також, що й тут має місце конкуренція між йонами металів за зв'язування активними центрами в макромолекулах ГР, що відрізняються між собою величинами молекулярної маси.

Висновки. Вперше проведено дослідження форм знаходження металів у воді р Рось. Встановлено, що алюміній і ферум мігрують більшою мірою у складі завислих речовин, що характерно для них. Переважна ж частина купруму знаходилася у розчиненому стані, що є особливістю поведінки цього металу у поверхневих природних водах.

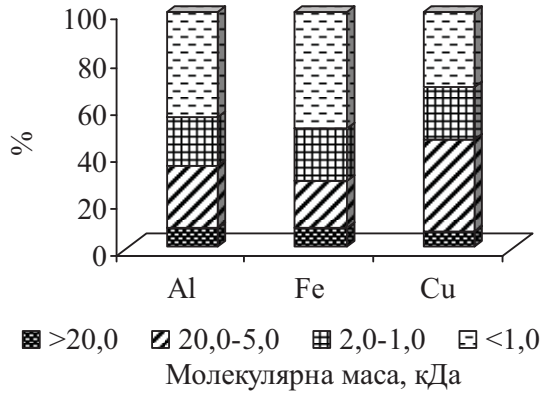

Рис. 6. **Середньорічні величини співвідношення різних за молекулярною масою комплексів металів з РОР кислотної групи у воді р. Рось.**

Відносно невисокі показники вмісту завислих речовин у річковій воді стали причиною збільшення частки розчинних форм досліджуваних металів. Виявлено особливості розподілу металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи. Більша частина Al(III) і Cu(II) знаходилася у складі комплексів з ГР, тоді як переважна частина Fe(III) – у вигляді нейтральних комплексних сполук.

Молекулярно-масовий розподіл аніонних комплексів металів також характеризується певними особливостями. Al(III) і Fe(III) зв'язані переважно в комплекси з молекулярною масою, що не перевищувала 2,0 кДа, тоді як частка таких же комплексів Cu(II) становила лише 50%. Оскільки всі три метали утворюють міцні комплекси з природними органічними лігандами, то вони конкурують між собою за центри зв'язування в макромолекулах ГР.

Список літератури

1. Аналітична хімія поверхневих вод / [Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.] – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с. **2.** *Волков И.И.* Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) / И.И. Волков // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. – М. : Наука, 1975. – С. 85–113. **3.** *Гарасевич И.Г.* Исследование гидрохимического режима малых рек среднего Поднепровья и их самоочищения от сточных вод сахарных заводов: автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / И. Г. Гарасевич. – К., 1975. – 30 с. **4.** Гідроекологічний стан басейну р. Рось / В.К. Хільчевський, С.М. Курило, С.С. Дубняк та ін.; [за ред. В.К. Хільчевського]. – К.: Ніка-Центр, 2009. – 116 с. **5.** Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу / [Осадчий В.І., Набиванець Б. Й., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б.] – К. : Ніка-Центр, 2008. – 656 с. **6.** *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии / В.В. Гордеев. – М.: Наука, 1983. – 160 с. **7.** *Коненко А.Д.* Гидрохимическая характеристика малых рек УССР / А.Д. Коненко. – К.: Изд-во АН УССР, 1952. – 172 с. **8.** *Морозова А. А.* Особенности формирования гидрохимического режима р. Рось и р. Роська / А. А. Морозова // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2005. – Т. 8. – С. 41–44. **9.** *Набиванец Б.И.* Кинетические методы анализа

природных вод / Б. И. Набиванец, П. Н. Линник, Л. В. Калабина. – К. : Наук. думка, 1981. – 140 с. **10.** *Осадчий В.И.* Распределение, накопление и миграция тяжелых металлов в бассейне Днепра: автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. геогр. наук. – Ростов-на-Дону, 1991. – 23 с. **11.** Особливості гідрохімічного режиму р. Рось / [В.К. Хільчевський, С.М. Курило, В.М. Савицький та ін.] // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2007. – Т. 11. – С. 151–162. **12.** *Савранский Л.И.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Л.И. Савранский, О.Ю Наджафова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617. **13.** *Сироткина И.С.* Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / И. С. Сироткина. – М., 1974. – 25 с. **14.** *Aquatic ecosystems:* interactivity of dissolved organic matter / Edited by Stuart E. G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. – San Diego: Academic Press, 2003. – 512 p.

Роль розчинених органічних речовин у міграції металів у воді річки Рось

Линник П.М., Жежеря В.А., Іванечко Я.С.

На прикладі алюмінію, феруму і купруму досліджено вміст і форми знаходження металів у воді р. Рось. Встановлено, що Al(III) і Fe(III) мігрують більшою мірою у складі завислих речовин, тоді як Cu(II) – головним чином у розчиненому стані. Наведено дані стосовно концентрації окремих груп РОР (ГР, вуглеводи, білковоподібні речовини) і її сезонних змін, а також з'ясовано їхній вплив на міграцію та розподіл Al(III), Fe(III) і Cu(II). Розчинна форма досліджуваних металів представлена переважно комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи і молекулярної маси. Основна частина алюмінію і купруму знаходилася у складі кислотної групи РОР, тобто у вигляді комплексів з ГР, а феруму – у складі нейтральної групи РОР. Серед аніонних комплексів Al(III) і Fe(III) домінують сполуки з молекулярною масою, що не перевищує 2,0 кДа (60 і 70% відповідно). Частка аналогічних комплексів Cu(II) не перевищує 50%. Висловлено думку, що розподіл металів між органічними комплексними сполуками залежить від концентрації та компонентного складу РОР, а також конкурентної здатності йонів металів.

Ключові слова: *алюміній; ферум; купрум; форми знаходження; розчинені органічні речовини; гумусові речовини; вуглеводи; білковоподібні речовини; р. Рось.*

Роль растворенных органических веществ в миграции металлов в воде реки Рось

Линник П.Н., Жежеря В.А., Иванечко Я.С.

На примере алюминия, железа и меди исследованы содержание и формы нахождения металлов в воде р. Рось. Установлено, что Al(III) и Fe(III) мигрируют в большей степени в составе взвешенных веществ, тогда как Cu(II) – главным образом в растворенном состоянии. Приведены данные о концентрации отдельных групп РОВ (ГВ, углеводы, белковоподобные соединения) и ее сезонных изменениях, а также выяснено их влияние на миграцию и распределение Al(III), Fe(III) и Cu(II). Растворенная форма исследованных металлов представлена преимущественно комплексными соединениями с РОВ различной химической природы и молекулярной массы. Основная часть алюминия и меди находилась в составе кислотной группы РОВ, то есть в виде комплексов с ГВ, а железа – в составе нейтральной группы РОВ. Среди анионных комплексов Al(III) и Fe(III) доминируют соединения с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа (60 и 70% соответственно). Доля аналогичных комплексов Cu(II) не превышает 50%. Высказано мнение о том, что распределение металлов среди органических комплексных соединений зависит от концентрации и компонентного состава РОВ, а также конкурентной способности ионов металлов.

Ключевые слова: *алюминий; железо; медь; формы нахождения; растворенные органические вещества; гумусовые вещества; углеводы; белковоподобные вещества; р. Рось.*

Role of the dissolved organic matter in metal migration in the Ros' River water

Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S.

The content and speciation of aluminium, iron and copper in the Ros' river water are investigated. It is established that Al(III) and Fe(III) substantially migrate in composition of the suspended substances, while Cu(II) – mainly in the dissolved state. Data about concentration of particular groups of dissolved organic matter (DOM): humic substances (HS), carbohydrates, protein-like substances and their seasonal changes are given. The influence of these groups on migration and distribution of Al(III), Fe(III) and Cu(II) is found out. The dissolved form of the metals investigated is mainly presented by complex compounds with DOM of the various chemical nature and molecular weight. The principal part of aluminium and copper was founded in the composition of acid group of DOM, i.e. in the form of complexes with HS, while iron – in the composition of neutral group of DOM. Among the anionic complexes of Al(III) and Fe(III), the compounds with molecular weight ≤2,0 kDa are dominated (60 and 70% accordingly). The share of similar complexes of Cu(II) does not exceed 50%. Expressed in this paper is opinion that distribution of metals among organic complex compounds depends on the concentration and component composition of DOM, and competitive ability of metal ions.

Keywords: *aluminium; iron; copper; speciation; dissolved organic matter; humic substances; carbohydrates; protein-like substances; the Ros' River.*

Надійшла до редколегії 22.02.12

УДК 556.114.2(285.3)

Цапліна К.М., Меленчук Г.В., Лінчук М.І., Шушар О.С.
Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КИСНЕВОГО РЕЖИМУ ВОДОЙМ МІСЬКОЇ МЕРЕЖІ м. КИЄВА

Ключові слова: *автотрофи, кисневий режим водойм, придаткова мережа водосховища*

Вступ. До водних об’єктів міської мережі м. Києва відноситься верхня руслова частина Канівського водосховища та придаткова мережа (руслові водотоки, затоки, та інше). Всі вищезгадані водні об’єкти зазнають антропогенного навантаження за рахунок великого промислового міста і тому стан їх екосистем і якість води має велике значення. Однією з найважливіших характеристик стану водних екосистем є їх кисневий режим [4]. Дефіцит кисню негативно впливає на інтенсивність процесів самоочищення, що особливо важливо в умовах антропогенного навантаження на водойми прилеглих територій м. Києва.

В літературі питанню дослідження кисневого режиму водойм верхньої Київської ділянки Канівського водосховища приділено велику увагу. Досліджено, як впливають об’єми скидів води через греблю Київської ГЕС на кисневий режим водойм, прилеглих до території м. Києва [4,5], визначена роль вищих водних рослин у формуванні кисневого режиму водойм [6],