

УДК 556.114:556.531(282.247.3)

Жежеря В.А., Линник П.М.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

СПІВІСНУЮЧІ ФОРМИ МЕТАЛІВ У ВОДІ РІЧКИ ПІВДЕННИЙ БУГ

Ключові слова: алюміній; ферум; купрум; форми знаходження; р. Південний Буг

Постановка та актуальність проблеми. Важливість вивчення співіснуючих форм металів у воді поверхневих водних об'єктів зумовлена їхньою різною міграційною рухливістю, токсичністю та біодоступністю. Зазвичай, під час оцінки ступеня забруднення поверхневих вод ме талами більшість дослідників використовують загальну концентрацію металу, яка не надає вичерпної інформації щодо вище зазначених характеристик. Відомо, що в поверхневих водах Al(III), Fe(III) і Cu(II) можуть перебувати в розчиненому, колоїдному і завислому стані. Знаходження металів у розчинній формі, на відміну від завислої форми, збільшує їхню міграційну рухливість у водному середовищі. Окрім цього, від форми знаходження металу в розчиненому стані залежить його біодоступність та токсичність. До найтоксичніших сполук Al(III) і Cu(II) слід віднести їхні вільні іони та гідросокомплекси [9–11, 16]. Однак, Cu(II) окрім токсичних властивостей відіграє важливу роль у розвитку гідробіонтів, оскільки входить до складу багатьох ферментів [10, 11]. Встановлено, що за дефіциту феруму у воді, який відносять до біогенних елементів, спостерігається пригнічення розвитку фітопланктону [17].

Слід зазначити, що у водному середовищі за певних умов відбувається трансформація розчинної форми металу в завислу і навпаки. Токсичність і біодоступність досліджуваних металів істотно зменшується за рахунок утворення комплексних сполук як з неорганічними (фторид-, фосфат-, сульфат-, силікат-, карбонат-іонами), так і з органічними лігандами (гумусовими речовинами (ГР), оксикарбоновими кислотами, білковоподібними речовинами (БПР), вуглеводами) [9–11, 16].

Для водойм рибогосподарського призначення гранично допустима концентрація Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді з розрахунку на іонну форму металу становить відповідно 36, 300 і 1 мкг/дм³ [1, 3].

Метою роботи було дослідження співіснуючих форм Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Південний Буг.

Матеріали та методи дослідження. Відбір проб води з р. Південний Буг (поблизу м. Хмельницького) здійснювали протягом 2011 р. із поверхневого шару (~0,5 м) не рідше одного разу за сезон. Для встановлення маси завислих речовин і концентрації завислої форми досліджуваного металу використовували метод мембранної фільтрації. Для цього пробу води об'ємом 1,0–1,5 дм³ пропускали крізь мембранний фільтр “Synpro” (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Масу зависі визначали за різницею між масою фільтра із зависсю, висушеного при кімнатній температурі до постійної маси, та масою самого фільтра. Концентрацію досліджуваних металів у складі завислих речовин вимірювали після “мокрого спалювання” фільтра із зависсю в суміші концентрованих кислот градації “х. ч.” (відповідно 2,0 см³ HNO₃ і 1,0 см³ H₂SO₄) [4].

Вміст розчинного Al(III), Fe(III) і Cu(II) у фільтраті води визначали після фотохімічної деструкції розчинених органічних речовин (РОР). Для цього фільтрат води об'ємом 20,0–40,0 см³ вносили у кварцеву склянку і підкислювали концентрованою H₂SO₄ (х. ч.) для досягнення рН 1,0–1,5, а також додавали 5–6 краплин 35%-ного розчину H₂O₂ і опромінювали УФ-світлом (ртутно-кварцева лампа ДРТ-1000) протягом 2,0–2,5 годин.

Розподіл Al(III), Fe(III) і Cu(II) серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи досліджували методом іонообмінної хроматографії з використанням іонообмінних целюлоз, який дозволяє отримувати кислотну або аніонну, оснóвну або катіонну і нейтральну фракції [8, 14]. До складу кислотної фракції входять переважно ГР, тоді як оснóвна і нейтральна фракції містять в основному БПР і вуглеводи. Для встановлення молекулярної маси комплексних сполук Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОР аніонної фракції застосовували метод гель-хроматографії з використанням скляної колонки, яка була заповнена TSK-гелем HW-50F (Японія) [8]. Вміст досліджуваних металів у складі комплексів з РОР різної хімічної природи, а також у кожній із фракцій після гель-хроматографічного розділення РОР кислотної фракції визначали після фотохімічної деструкції РОР.

Концентрацію Al(III) і Fe(III) визначали фотометричним методом з використанням відповідно хромазуолу S і о-фенантроліну, а Cu(II) – хемілюмінесцентним методом [2, 12, 13]. Кольоровість води встановлювали за дихроматно-кобальтовою шкалою (Cr-Co-шкалою) [2].

Результати досліджень та їх обговорення. Річка Південний Буг бере свій початок на Подільській височині, а впадає у Бузький лиман Чорного моря. У Південному Бузі розмежовують три ділянки, а саме верхню, середню та нижню течію. В першій з них річка протікає крізь заболочену долину, у середній течії – через каньйон з гранітними берегами, а для нижньої течії характерна заплава, яка розчленована протоками, рукавами, старицями. Довжина річки 806 км, а площа басейну – 63,7 тис. км². Тип живлення – змішаний, але з переважанням снігового та дощового. Для Південного Бугу характерне виражене весняне водопілля і дощові паводки протягом року. На річці збудовано каскад водосховищ [5]. Загальна концентрація феруму і купруму протягом 1996–2006 рр. коливалась в межах відповідно 0,0–1,81

мг/дм³ і 0,0–30,0 мкг/дм³, а величина кольоровості становила 7–48° Pt-Co-шкали. Вміст завислих речовин знаходився в широкому інтервалі – від 1 до 118 мг/дм³ [6]. Щодо досліджень вмісту Al(III) у воді р. Південний Буг варто зазначити, що вони практично не проводилися раніше.

Як показують результати наших досліджень (табл.), загальна концентрація Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Південний Буг знаходилась в таких межах: 17,6–142,5, 146,0–805,4 і 13,6–39,4 мкг/дм³. Слід зазначити, що у воді досліджуваного водного об'єкта Al(III) мігрує переважно у завислій формі, частка якої становить 76,1–86,3%. Однак і в розчиненому стані його частка інколи досягає 60,8–96,9%, зокрема за дуже низьких величин вмісту зависі (див. табл.). Окрім цього, на вміст завислого Al(III) впливає не лише маса завислих речовин, а також їхня природа, що нами було встановлено раніше для інших водних об'єктів [7, 8]. Ферум, на відміну від Al(III) і Cu(II), постійно домінував у завислій формі, частка якої становила 58,1–91,3%. Cu(II), навпаки, мігрує головним чином у розчинній формі, відносний вміст якої становив 83,0–96,3% (табл. 1).

Таблиця 1. Сезонні зміни кольоровості води, вмісту завислих речовин, загальної концентрації металів (заг) та частки їх завислої (зав) і розчинної (розч) форм у воді р. Південний Буг, 2011 р.

Дати	K	Маса зависі, мг/дм ³	Al _{заг} , мкг/дм ³	Al _{зав} , %	Al _{розч} , %	Fe _{заг} , мкг/дм ³	Fe _{зав} , %	Fe _{розч} , %	Cu _{заг} , мкг/дм ³	Cu _{зав} , %	Cu _{розч} , %
IV	11,0	1,4	17,6	39,2	60,8	146,0	86,1	13,9	14,1	17,0	83,0
VII	18,5	0,3	138,3	3,1	96,9	248,0	58,1	41,9	13,6	10,3	89,7
IX	39,0	7,5	44,8	78,6	21,4	613,0	65,1	34,9	26,6	7,5	92,5
X	15,7	14,9	142,5	76,1	23,9	805,4	91,3	8,7	39,4	14,2	85,8
XII	11,9	2,3	55,6	86,3	13,7	398,5	61,4	38,6	21,7	3,7	96,3

Примітка: K – кольоровість води у градусах Cr-Co-шкали, у стовпчику “Дати” зазначено місяці відбору проб води.

Концентрація розчинного Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Південний Буг знаходилась в наступних межах: 7,6–134,0, 20,3–214,0 і 11,7–33,8 мкг/дм³. У розчиненому стані Al(III), Fe(III) і Cu(II) на 43,5–97,6, 11,9–84,4 і 46,7–78,0% входять до складу комплексних сполук з РОР кислотної фракції, тобто з органічними речовинами гумусової природи (рис. 1). В той же час частка Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексних сполук з РОР основної та нейтральної фракцій становила відповідно 2,0–19,4, 3,2–38,1 і 4,3–20,9 та 0,4–37,1, 0,0–84,9 і 10,6–44,0% (див. рис. 1).

За своїм вмістом у більшості поверхневих водних об'єктів ГР превалюють над іншими групами РОР, зокрема і над БПР і вуглеводами [15]. Тому досліджувані нами метали часто зв'язані в комплекси саме з ГР, оскільки утворюють міцні сполуки з ними. Проте, Al(III), Fe(III) і Cu(II) можуть конкурувати за центри зв'язування у макромолекулах ГР, що може бути причиною перерозподілу металів між комплексами з іншими групами РОР. Це, зокрема, стосується феруму.

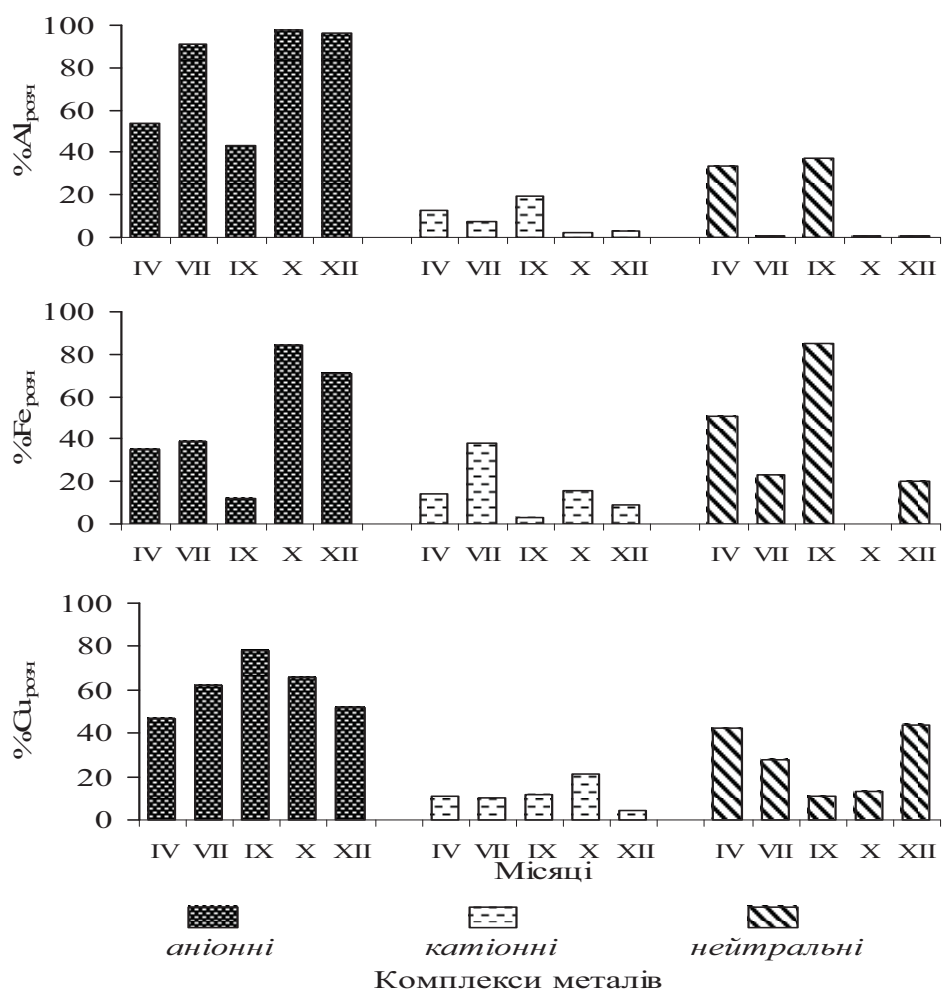


Рис.1. Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи у воді р. Південний Буг

У воді р. Південний Буг Al(III) і Cu(II) у більшості випадків входили до складу комплексів з ГР, що підтверджується і середньорічними величинами часток цих металів у складі зазначених комплексів, які становлять відповідно 76 і 60%, тоді як частка Fe(III) – лише 48% (рис. 2). Відносний вміст Fe(III) у складі нейтральної фракції РОР, на відміну від Al(III) і Cu(II), знаходився в ширших межах – 0,0–84,9%. За середньорічними величинами його частка становила 36%, тоді як відповідна частка Al(III) і Cu(II) досягала лише 15 і 28% (див. рис. 1; 2). Це підтверджує гіпотезу про те, що Al(III) і Cu(II) конкурують із Fe(III) за центри зв'язування в макромолекулах ГР.

У сезонному аспекті спостерігалось збільшення частки Cu(II) у складі комплексних сполук з РОР гумусової природи з одночасним збільшенням концентрації самих ГР, про що свідчить опосередкований показник їхнього вмісту – кольоровість води (див. табл. і рис. 1). Для Al(III) і Fe(III) таких сезонних змін не спостерігалось.

Знаходження Al(III), Fe(III) і Cu(II) головним чином у складі комплексних сполук з РОР аніонної природи спонукало нас до вивчення їхнього молекулярно-масового розподілу, оскільки саме низькомолекулярні

комплекси металів ($\leq 2,0$ кДа) потенційно здатні проникати до клітин живих організмів та зумовлювати їхню біоаккумуляцію [18].

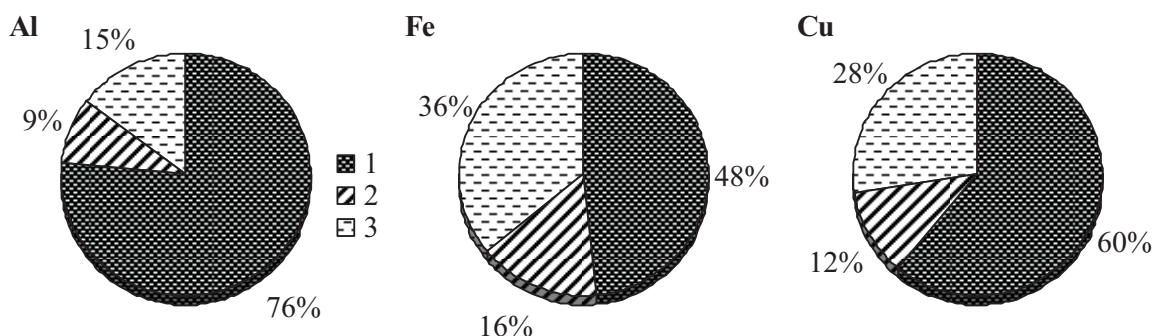


Рис. 2. Співвідношення різних за хімічною природою комплексів металів у воді р. Південний Буг (за середньорічними величинами).
1 – аніонні, 2 – катіонні, 3 – нейтральні комплекси металів.

Протягом досліджуваного періоду частка комплексів Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОР аніонної природи, молекулярна маса яких не перевищує 2,0 кДа, знаходилася в межах відповідно 67,5–74,3, 48,0–67,7 і 55,5–74,5% (рис. 3).

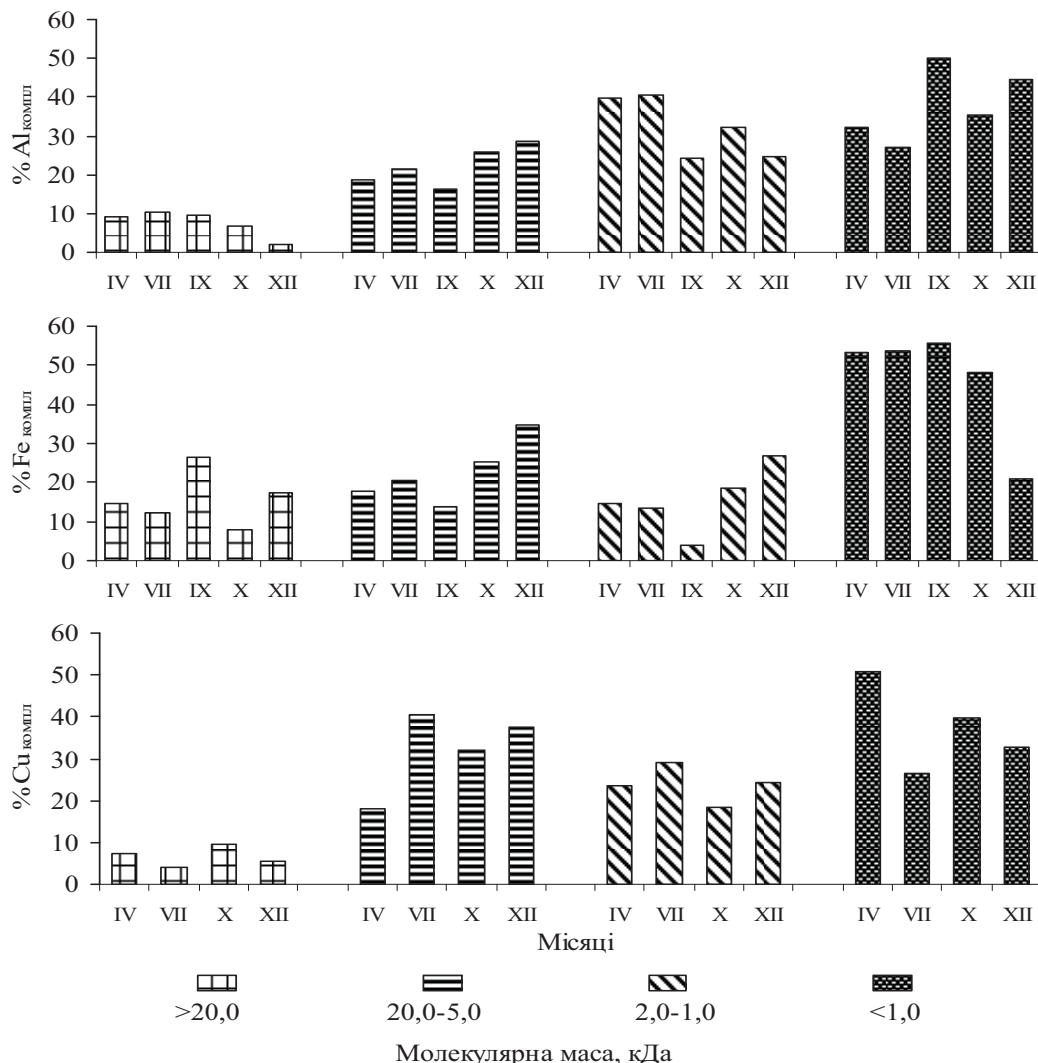


Рис. 3. Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР кислотної групи, що характеризуються різною молекулярною масою, у воді р. Південний Буг

В той же час, у липні і грудні відбувалось збільшення частки комплексних

сполук Cu(II) з РОР аніонної природи з молекулярною масою 20–5 кДа, яка знаходилася в інтервалі величин 37,4–40,5%, тоді як частка таких же комплексних сполук Al(III) і Fe(III) становила відповідно 16,1–28,8 і 14,0–34,6% (рис. 3). Це свідчить про різну комплексоутворювальну здатність окремих фракцій ГР, що відрізняються за молекулярною масою, стосовно досліджуваних металів.

Незважаючи на те, що в окремі місяці відбувається збільшення частки високомолекулярних комплексних сполук металів з РОР аніонної природи, однак загалом домінують низькомолекулярні комплекси металів ($\leq 2,0$ кДа), про що свідчать середньорічні величини. Частка цих комплексів для Al(III), Fe(III) і Cu(II) становить відповідно 70,2, 61,9 і 61,3% (рис. 4).

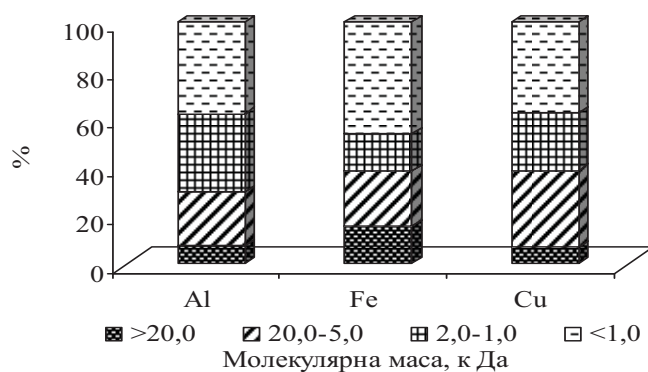


Рис. 4. Співвідношення різних за молекулярною масою комплексних сполук металів з РОР кислотної групи у воді р. Південний Буг (за середньорічними величинами)

Висновки. У воді р. Південний Буг загальна концентрація Al(III), Fe(III) і Cu(II) знаходилася в межах 17,6–142,5, 146,0–805,4 і 13,6–39,4 мкг/дм³. Встановлено, що для Al(III) і Fe(III) характерне домінування у завислому стані – відповідно 76,1–86,3 і 58,1–91,3%, але зменшення вмісту завислих речовин зумовлює зниження концентрації та частки завислого Al(III). Купрум, на відміну від Al(III) і Fe(III), протягом досліджуваного періоду завжди домінував у розчинній формі, частка якої становила 83,0–96,3%. Вміст розчинного Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Південний Буг знаходився в межах 7,6–134,0, 20,3–214,0 і 11,7–33,8 мкг/дм³. За результатами досліджень встановлено, що частка комплексів Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОР кислотної фракції становить відповідно 43,5–97,6, 11,9–84,4 і 46,7–78,0%. Водночас, відносний вміст Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексних сполук з РОР основної та нейтральної фракції становив відповідно 2,0–19,4, 3,2–38,1 і 4,3–20,9 та 0,4–37,1, 0,0–84,9 і 10,6–44,0%. Частка комплексів Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОР аніонної природи з молекулярною масою $\leq 2,0$ кДа знаходилась в межах відповідно 67,5–74,3, 48,0–67,7 і 55,5–74,5%. Окрім цього, для Cu(II), на відміну від Al(III) і Fe(III), характерне зростання частки комплексних сполук з молекулярною масою 20–5 кДа. Слід зазначити, що у воді р. Південний Буг досліджувані метали знаходились у нетоксичних формах, оскільки вони входили до складу комплексів з РОР різної хімічної природи і завислих речовин. Значення величин рН водного середовища (7,5–8,5) також не сприяли появі токсичних форм Al(III) і Cu(II).

Список літератури

1. Алтунин В. С. Контроль качества воды: справочник / В. С. Алтунин, Т. М. Белавцева. – 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. Бессонов Н. М. Рыбохозяйственная гидрохимия / Н. М. Бессонов, Ю. А. Привезенцев. – М. : Агропромиздат, 1987. – 159 с.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии : перевод с англ. / Р. Бок ; [под ред.] А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. – М. : Химия, 1984. – 432 с.
5. Географічна енциклопедія України: в 3-х т. / Редкол.: ... О. М. Маринич (відп. ред.) та ін. – К.: “Українська енциклопедія” ім. М. П. Бажана, 1989–1993. – Т. 3: П–Я. – 480 с.
6. 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.
7. Жежеря В. А. Співіснуючі форми алюмінію у воді Килійської дельти Дунаю / В. А. Жежеря, П. М. Линник // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2011. – Т. 1(22). – С. 119–127.
8. Линник П. Н. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа / П. Н. Линник, В. А. Жежеря // Гидробиол. журн. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 92–109.
9. Линник П. Н. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминисцентным определением концентрации свободных ионов Cu^{2+} / П. Н. Линник, Э. П. Щербань // Экологическая химия. – 1999. – Т. 8, № 3. – С. 168–176.
10. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Гидрометеоздат, 1986. – 270 с.
11. Мур Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Дж. В. Мур, С. Рамамурти – М. : Мир, 1987. – 288 с.
12. Набиванець Б. И. Кинетические методы анализа природных вод / Набиванець Б. И., Линник П. Н., Калабина Л. В. – К. : Наукова думка, 1981. – 140 с.
13. Савранский Л. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu , Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Л. И. Савранский, О. Ю. Наджафова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617.
14. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / И. С. Сироткина, Г. М. Варшал, Ю. Ю. Лурье, Н. П. Степанова // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 8. – С. 1626–1633.
15. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / Edited by Stuart E. G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. – San Diego: Academic Press, 2003. – 512 p.
16. *Driscoll C.T. The chemistry of aluminum in the environment* / C.T. Driscoll, W.D. Schecher // Environ. Geochem. Health. – 1990. – Vol. 12. – P. 28–48.
17. *Elder J.F. Iron transport in a lake Tahoe tributary and its potential influence upon phytoplankton growth* / J.F. Elder, K.E. Osborn, C.R. Goldman // Water Res. – 1976. – Vol. 10, N 9. – P. 783–787.
18. *Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules* / P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss // Coordination Chemistry Reviews – 2002. – Vol. 228. – P. 137–152.

Співіснуючі форми металів у воді річки Південний Буг

Жежеря В.А., Линник П.М.

Розглянуто результати досліджень форм знаходження Al(III) , Fe(III) і Cu(II) у воді річки Південний Буг. Встановлено, що Fe(III) і Al(III) мігрують переважно у завислій формі, тоді як для завислого Al(III) характерне зниження його вмісту і частки із зменшенням маси зависі. Купрум мігрує переважно у розчинному стані. Відносний вміст Al(III) , Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з РОР аніонної природи, за середніми величинами, становить відповідно 76, 48 і 60%. Встановлено, що частка розчиненого Fe(III) у складі нейтральних комплексів, за середніми величинами, досягає 36%, тоді як для Al(III) та Cu(II) вона становить відповідно 15 і 28%. З'ясовано, що Al(III) і Cu(II) конкурують із Fe(III) за центри зв'язування в макромолекулах ГР. Серед комплексних сполук досліджуваних металів з РОР аніонної природи домінують комплекси з молекулярною масою, яка не перевищує 2,0 кДа.

Ключові слова: алюміній; ферум; купрум; форми знаходження; р. Південний Буг.

Сосуществующие формы металлов в воде реки Южный Буг

Жезеря В.А., Линник П.Н.

Рассмотрены результаты исследований форм нахождения Al(III), Fe(III) и Cu(II) в воде реки Южный Буг. Установлено, что Fe(III) и Al(III) мигрируют преимущественно во взвешенной форме, тогда как для взвешенного Al(III) характерно снижение его концентрации и относительного содержания с уменьшением массы взвеси. Медь мигрирует главным образом в растворенном состоянии. Относительное содержание Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе комплексов с растворенными органическими веществами (РОВ) анионной природы, по средним величинам, составляет соответственно 76, 48, и 60%. Установлено, что относительное содержание Fe(III) в составе нейтральных комплексов, по средним величинам, достигает 36%, тогда как для Al(III) и Cu(II) оно составляет соответственно 15 и 28%. Установлено, что Al(III) и Cu(II) конкурируют с Fe(III) за центры связывания в макромолекулах гумусовых веществ. Среди комплексных соединений исследуемых металлов с РОВ анионной природы преобладают комплексы с молекулярной массой, которая не превышает 2,0 кДа.

Ключевые слова: алюминий; железо; медь; формы нахождения, р. Южный Буг

Coexisting forms of metals in water of the Pivdenniy Bug River

Zhezherya V.A., Linnik P.M.

Results of investigation of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) coexisting forms in water of the Pivdenniy Bug River are considered. It is established that Fe(III) and Al(III) migrate mainly in composition of the suspended substances, whereas the concentration and the relative content of suspended Al(III) are decreased with decreasing the suspended substances weight. Cu(II) migrates mainly in the dissolved state. Average values of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with dissolved organic matter (DOM) of the anionic nature are 76, 48 and 60%, respectively. It is established that average value of the Fe(III) complexes with DOM of the neutral nature is 36%, while average values of the Al(III) and Cu(II) complexes with DOM of the neutral nature are 15 and 28%, respectively. It is established that Al(III) and Cu(II) compete with Fe(III) for the binding centers in the macromolecules of humic substances. Among the metal complexes with DOM of the anionic nature, the fraction with molecular weight $\leq 2,0$ kDa is dominated.

Keywords: aluminium; iron; copper; coexisting forms; Pivdenniy Bug River

Надійшла до редколегії 12.05.2012

УДК 556.012;167

Курило С.М., Винарчук О.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

АНАЛІЗ БАГАТОРІЧНИХ ЗМІН МІНЕРАЛІЗАЦІЇ І ВМІСТУ ГОЛОВНИХ ІОНІВ У ВОДІ ЛІВОБЕРЕЖНИХ ПРИТОК БАСЕЙНУ ДНІПРА

Ключові слова: гідрохімічний режим; трансформація хімічного складу; мінералізація

Вступ. Природний гідрохімічний режим багатьох річок України у значній мірі трансформувався як під впливом тривалого антропогенного навантаження, так і внаслідок зміни низки природних умов, що впливають

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2012. – Т.2(27)