

Жежеря В.А., Линник П.М., Ігнатенко І.І.
Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

РОЛЬ РІЗНИХ ГРУП РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ПОВЕРХНЕВИХ ВОД В МІГРАЦІЇ МЕТАЛІВ

Ключові слова: гумусові речовини, білковоподібні речовини, вуглеводи, метали, форми знаходження, водойми з уповільненим водообміном

Постановка та актуальність проблеми. У природному водному середовищі метали в розчиненому стані можуть знаходитись у вигляді гідроксокомплексів, комплексних сполук з неорганічними (фосфат-, фторид-, сульфат-, силікат-йонами тощо) й органічними (переважно з гумусовими та білковоподібними речовинами (ГР та БПР) й вуглеводами) лігандами [3, 7, 9, 12, 13, 16, 30, 32, 36]. Поверхневі водні об'єкти відрізняються між собою як за вмістом у воді розчинених органічних речовин (РОР), так і за їхнім компонентним складом, який, до того ж, зазнає сезонних і просторових змін. У зв'язку з цим роль тієї чи іншої групи РОР в міграції металів буде відрізнятись. При дослідженні найбільшу увагу приділяють, зазвичай, трьом основним групам РОР, а саме ГР, БПР і вуглеводам. У більшості випадків дослідження стосуються саме ролі ГР в міграції металів, оскільки зазначена група РОР домінує у поверхневих водах. Однак результати наших багаторічних досліджень показали, що у водних об'єктах, які не мають живлення з болотних масивів, частка металів у складі комплексів з ГР зменшується з одночасним її збільшенням у складі комплексів з вуглеводами [5].

Потенційний вплив металів на розвиток живих організмів залежить значною мірою від того, в якій формі (доступній або недоступній) вони знаходяться у водному середовищі. Відповідно саме це й визначає їхню біологічну роль – вони або життєво необхідні, або ж можуть проявляти негативну роль в розвитку гідробіоти. До біологічно доступної форми металів відносять їхні вільні йони, гідроксокомплекси і комплексні сполуки, молекулярна маса яких не перевищує 5 кДа. Саме ця форма металів здатна проникати крізь біологічну мембрану [34]. Тому при вивченні форм знаходження металів у поверхневих водах важливо з'ясувати не лише їхній розподіл між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи, але також і молекулярну масу. При оцінюванні потенційної біодоступності комплексів метала з РОР слід враховувати також стійкість органічних речовин до деструкції [17, 18, 23, 24, 31, 35, 37, 38]. Серед зазначених груп РОР найбільшою стійкістю характеризуються ГР, а вуглеводи й БПР вважаються легкоокислюваними органічними сполуками. Вони зазнають розщеплення з підвищенням температури води й активізацією діяльності мікрофлори. Отже, зростання не лише частки низькомолекулярних комплексів, але й комплексних сполук з вуглеводами і БПР може бути причиною збільшення частки металу у біологічно доступній та активній формі.

Мета роботи – встановлення впливу компонентного складу РОР на форми знаходження розчинених алюмінію, феруму, купруму, мангану і хрому у поверхневих водних об'єктах з уповільненим водообміном.

Матеріали і методи досліджень. Дослідження проводились на верхній ділянці Канівського водосховища (Оболонська затока) і Горіхуватському ставку № 5 на р. Горіхуватка (м. Київ). Проби води відбирали не рідше одного разу за сезон протягом 2016 р. як з поверхневого, так і з придонного шарів за допомогою

модифікованого батометра-склянки [11]. Для вилучення завислих речовин свіжо відібрану пробу води об'ємом 1,0–1,5 дм³ пропускали через нітроцелюлозний фільтр "Synpro" (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм безпосередньо на місці відбору, використовуючи фільтраційну установку УК 40–2М.

Дослідження розподілу POP і розчинних сполук досліджуваних металів за знаком заряду і молекулярною масою здійснювали за допомогою методів йонообмінної та гель-хроматографії. Використовували поліпропіленові колонки, заповнені відповідно аніонітом діетиламіноетилцелюлозою (ДЕАЕ) та катіонітом карбоксиметилцелюлозою (КМ). Йонообмінне розділення передбачає послідовне пропускання фільтрату природної води спочатку крізь колонку з ДЕАЕ-целюлозою, а потім – з КМ-целюлозою. В результаті цього розділення отримували кислотну (домінують ГР і комплекси металів з ними), основну (превалюють БПР і комплекси металів з ними, а також гідроксокомплекси мангану (можливо й інших металів) з позитивним знаком заряду) і нейтральну (містяться вуглеводи й комплекси металів з ними, а також сполуки металів без заряду) фракції. Детальна інформація стосовно методики йонообмінного розділення POP описана нами раніше [4, 29]. Молекулярно-масовий розподіл ГР, вуглеводів та відповідно їхніх комплексів з металами досліджували за допомогою гель-хроматографії. Застосовували скляні колонки, одна з яких була заповнена гелем Toyopearl HW-50F (Японія) для дослідження ГР, а інша – Toyopearl HW-55F (Японія) для дослідження вуглеводів. Першу колонку калібрували за допомогою поліетиленгліколів (1,0, 2,0, 15,0 і 20,0 кДа) і глюкози (0,18 кДа), а для другої, окрім зазначених речовин, використовували ще й розчин декстрану (70 кДа). Як елюенти використовували 0,05 моль/дм³ розчин KNO₃ для першої колонки і 0,025 моль/дм³ фосфатний буферний розчин з рН 7,0 для другої колонки.

Концентрацію алюмінію і феруму визначали фотометричним методом з використанням відповідно хромазуолу S і о-фенантроліну [1, 15], а купруму, мангану і хрому – хемілюмінесцентним методом [8, 10, 28]

Вміст досліджуваних металів у складі комплексних сполук з POP різної хімічної природи та молекулярної маси визначали після їхньої фотохімічної деструкції. Для цього отримані фракції після йонообмінної і гель-хроматографії об'ємом відповідно 25 і 15 см³ вносили у кварцові склянки і підкислювали концентрованою H₂SO₄ градації "х. ч." до рН 1,0–1,5, а потім додавали ще по 5–7 крапель 35%-ного розчину H₂O₂ і опромінювали ртутно-кварцовою лампою ДРТ-1000 протягом 2,0–2,5 годин.

У кислотній фракції фільтрату природної води. концентрацію ГР встановлювали за кольоровістю води, яку знаходили за градувальним графіком "Кольоровість води, °Cr-Co-шкали – концентрація ГР, мг/дм³". Для побудови градувального графіка використовували очищені сухі препарати фульвокислот і гумінових кислот з води Канівського водосховища. Вміст БПР і вуглеводів визначали фотометричним методом з використанням відповідно реактиву Фоліна і антрону [2, 14].

Результати досліджень та їхнє обговорення.

Вміст та співвідношення POP різної хімічної природи. Досліджувані водні об'єкти були обрані з тієї причини, що вони, за результатами раніше проведених досліджень, містять різну концентрацію ГР. Оскільки ці органічні речовини відносяться до домінуючої групи POP поверхневих вод, то слід було очікувати, що співвідношення між ними й іншими групами POP у цих водних об'єктах буде різним. Передбачалось, що у воді Канівського водосховища переважатимуть ГР, а у воді Горіхуватського ставка № 5 зростатиме частка вуглеводів у літньо-осінній період, що, безперечно, впливатиме на розподіл металів серед комплексних сполук з ГР, БПР і вуглеводами. Зростання концентрації і частки вуглеводів ми пов'язуємо

з прижиттєвими виділеннями езаметаболітів вуглеводної природи представниками фітопланктону, а також під час їхнього відмирання та решток вищої водної рослинності.

Загальна концентрація POP у воді Канівського водосховища зазнавала сезонних змін і коливалась в межах 18,6–27,4 мг/дм³, досягаючи максимальних значень влітку (табл. 1). Це зростання відбувалось за рахунок збільшення вмісту ГР і вуглеводів. Домінування перших пов'язане з надходження вод р. Прип'ять з високим вмістом ГР, які сформувались під час весняного водопілля. Зростання частки вуглеводів, порівняно з іншими сезонами зумовлене, на нашу думку, збільшенням вмісту езаметаболітів вуглеводної природи під час інтенсивного розвитку фітопланктону. Частка вуглеводів становила 16,6% від загального вмісту POP. Отже, у Канівському водосховищі, як і очікувалось, ГР домінують серед інших груп POP. Їхня частка протягом досліджуваного періоду варіювала в межах 58,6–85,8%. Відносний вміст вуглеводів змінювався від 4,8 до 16,6%, а БПР майже не зазнавав істотних часових змін і становив 0,4–0,7%. Окрім досліджуваних груп POP у воді містилися органічні речовини інших класів, які нами не ідентифікувались. Частка цих POP змінювалась в межах 4,0–36,2%, складаючи в середньому 14,6% (див. табл. 1).

Таблиця 1. Концентрація ГР, БПР і вуглеводів та їхня частка у складі POP у воді Канівського водосховища і Горіхуватського ставка № 5, 2016 р.

Пора року	Вміст POP різної хімічної природи								Всього, мг/дм ³
	ГР		В		БПР		Інші POP		
	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	
Канівське водосховище (Оболонська затока)									
Зима	10,90	58,6	0,90	4,8	0,07	0,4	6,73	36,2	18,6
Весна	15,52	78,0	1,18	5,9	0,13	0,7	3,07	15,4	19,9
Літо	21,60	78,8	4,55	16,6	0,16	0,6	1,09	4,0	27,4
Осінь	18,53	85,8	1,14	5,3	0,12	0,6	1,81	8,3	21,6
Середнє	16,64	76,0	1,94	8,9	0,12	0,5	3,20	14,6	21,9
Горіхуватський став № 5									
Зима	5,29	38,9	1,68	12,4	0,12	0,9	6,51	47,8	13,6
Весна	5,64	39,2	1,87	13,0	0,22	1,5	6,67	46,3	14,4
Літо	6,04	31,5	1,76	9,2	0,23	1,2	11,17	58,1	19,2
Осінь	10,93	64,3	2,25	13,2	0,45	2,7	3,37	19,8	17,0
Середнє	7,00	43,5	1,90	11,8	0,27	1,7	6,93	43,0	16,1

Примітка: Загальну концентрацію POP розраховано на підставі результатів визначення хімічного споживання кисню (ХСК, дихроматний метод).

У всі пори року, за винятком осені, у воді Горіхуватського ставка № 5 спостерігалось домінування POP іншого походження, відносний вміст яких становив 46,3–58,1% (див. табл. 1). Частка ГР і вуглеводів знаходилась в межах відповідно 31,5–64,3 і 9,2–13,2%, а БПР не перевищувала 2,7%. Уміст ГР за середніми показниками зрівнявся з концентрацією інших органічних сполук, що нами не досліджувались (відповідно 7,0 і 6,93 мг/дм³). Для Горіхуватського ставка № 5, на відміну від Канівського водосховища, зростання концентрації ГР, вуглеводів і навіть БПР було характерним восени. На нашу думку, збільшення вмісту ГР пов'язане з утворенням автохтонного гумусу у самому водному об'єкті. Цей факт нами було встановлено раніше на прикладі інших водних об'єктів з уповільненим водообміном, у яких відсутнє значне надходження ГР з водозбору за рахунок поверхневого і латерального стоку [6]. Водночас, зростання вмісту вуглеводів і БПР було зумовлене, напевно, їхнім надходженням у воду під час відмирання фітопланктону і решток вищої

водної рослинності. При порівнянні вмісту ГР і вуглеводів у досліджуваних водних об'єктах було встановлено, що у воді Канівського водосховища співвідношення вмісту ГР до вуглеводів становило влітку 4,75:1, тоді як в інші пори року воно було більшим, ніж 12,1:1. У воді Горіхуватського ставка № 5 це співвідношення змінювалось від 3:1 до 4,86:1. Отже, можна припустити, що влітку у воді Канівського водосховища вуглеводи, напевно, більше конкурують з ГР за зв'язування металів у комплекси, ніж в інші пори року. Водночас, це не було характерним для Горіхуватського ставка № 5, оскільки співвідношення зазначених РОР мало відрізнялось протягом року.

Лабільна фракція розчинених металів. У період досліджень концентрація розчинених Al, Fe, Cu, Mn і Cr у воді Канівського водосховища знаходилась в межах відповідно 5,2–19,9, 15,7–137,0, 15,6–40,8, 5,2–38,3 і 1,4–9,6 мкг/дм³. У воді Горіхуватського ставка № 5 їхня концентрація становила – 3,1–20,4, 63,0–193,4, 8,9–50,5, 4,4–364,0 і 6,2–9,6 мкг/дм³. Окрім дослідження загального вмісту металів у розчинній формі, нами визначалась також концентрація кожного з них у складі лабільної фракції, оскільки в ній знаходиться потенційно біодоступна форма металу у розчиненому стані. Концентрація металу у зазначеній фракції вимірювалась до фотохімічної деструкції РОР. При використанні фотометричних методів у цій фракції сукупно визначаються вільні (гідратовані) йони металу і та його частина, яка входить до складу слабких комплексів з РОР. Хемілюмінесцентні методи дозволяють вимірювати концентрацію лише вільних (гідратованих) йонів металу, його гідросокомплексів і, можливо, гідрокарбонатних комплексів. У нашому випадку фільтрати проб води було підкислено на місці їхнього відбору до рН 3,5–4,0, тому зазначеними методами визначався також вміст вільних (гідратованих) йонів і тієї частини металу, яка вивільняється зі складу комплексних сполук при зниженні рН.

Слабке підкислення фільтратів проб води нами проводилось з метою уникнення сорбції металів на стінках посуду та оцінки частки їхніх комплексних сполук, які, зазвичай, можуть розглядатися як слабкостійкі, оскільки здатні до дисоціації навіть за незначного зниження рН води. Часто до слабкостійких відносять комплекси металів з природними органічними лігандами, що здатні дисоціювати в приелектродному шарі при визначенні концентрації металів полярографічними методами [22, 25, 33]. Приймаються до уваги й інші тлумачення слабкої стійкості комплексів, зокрема при використанні йонообмінної смоли Chelex-100 для вилучення лабільної фракції металів з фільтрату природної води [20, 21].

Аналіз результатів проведених досліджень показав, що частка лабільної фракції після підкислення зростала, але для кожного металу це зростання було різним (рис. 1). Наприклад, для Канівського водосховища воно, за усередненими величинами, виявилось таким: Al(III) – 32,2 і 59,3% Al_{розч}, Fe(III) – 23,7 і 31,5% Fe_{розч}, Cu – 9,3 і 61,5% Cu_{розч}, Mn – 18,6 і 55,3% Mn_{розч}. Істотне зростання концентрації Fe_{лаб} було виявлено у воді з Горіхуватського ставка № 5 – з 47,8% за відсутності підкислення до 89,4% Fe_{розч} при рН 3,5–4,0. Дуже складно оцінити, які саме комплекси металів виявились найменш стійкими до зміни рН води, оскільки це можна встановити лише на підставі проведення спеціальних досліджень.

Найімовірніше, це могли бути нейтральні комплексні сполуки металів з вуглеводами, але це лише припущення. Комплекси металів з ГР, як відомо, належать до стійких і дуже часто їхнє руйнування досягається лише за створення жорстких умов, зокрема за дії УФ-опромінювання в сильно кислому середовищі. Тим не менше, результати проведених досліджень свідчать про те, що навіть найменше порушення рівноваги у водній системі може бути причиною зростання як абсолютного, так і відносного вмісту лабільної фракції металів як потенційно біодоступної, а заодно й токсичної для гідробіонтів. Цим не слід нехтувати, особливо

у випадку малих замкннутих водойм, до яких можуть надходити недостатньо очищені стічні води з низькими значеннями рН

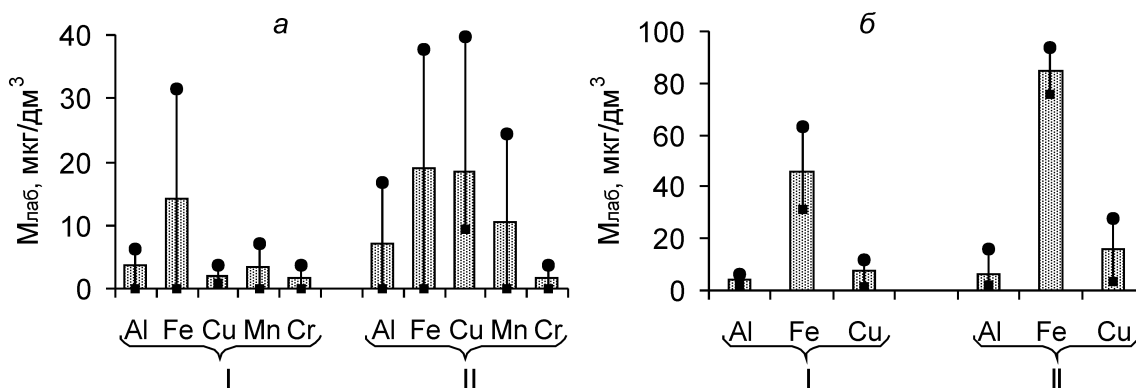


Рис. 1. Граничні й середні величини концентрації лабільної фракції металів у воді Канівського водосховища (а) і Горіхуватського ставка № 5 (б), 2016 р. (I і II – відповідно без підкислення (рН нативної води) та з додаванням H₂SO₄ до фільтратів проб природної води (рН 3,5–4,0) на місці їхнього відбору)

Аналіз результатів сезонних досліджень показав, що у воді Канівського водосховища максимальні концентрації лабільної фракції Fe, Mn і Cr були навесні, тоді як Al і Cu – взимку. Для Горіхуватського ставка № 5 максимальні величини вмісту зазначеної фракції Al, Fe і Cu виявились навесні.

Розподіл розчинних металів між фракціями з різним знаком заряду. У складі РОР досліджуваних водойм, як було зазначено вище, вивчалися ГР, вуглеводи та БПР. Для встановлення ролі цих груп РОР у міграції металів було досліджено вміст та розраховано масову частку кожного з них у їхньому складі. Наведені нижче (рис. 2) результати досліджень свідчать про те, що основну роль у зв'язуванні металів у комплекси відіграють ГР та вуглеводи. При цьому можна констатувати, що з вуглеводами було зв'язано металів навіть трохи більше, ніж з ГР (див. рис. 2, б), незважаючи на ту обставину, що саме ця група РОР найпоширеніша у поверхневих водних об'єктах. Навіть у Канівському водосховищі, де концентрація ГР значно більша, ніж у Горіхуватському ставку № 5, масова частка нейтральних комплексів металів з вуглеводами виявилась дещо вищою, ніж аніонних з ГР, що не зовсім узгоджується з результатами досліджень минулих років [27]. Це можна пояснити змінами в концентрації ГР у воді Оболонської затоки Канівського водосховища, які іноді можуть бути доволі істотними. Наприклад, максимальна кольоровість води як непрямого показника концентрації ГР у згаданій затоці у 2013 р. становила 57,5 °Cr-Co-шкали, тоді як у 2016 р. вона не перевищувала 43,0 °Cr-Co-шкали (рис. 3). За усередненими величинами кольоровість води протягом 2016 р. становила 32,0 °Cr-Co-шкали проти 47,0 °Cr-Co-шкали у 2013 р., тобто відрізнялась майже в 1,5 раза. Це істотним чином позначилось на масовій частці Al(III) і Fe(III) у складі аніонних комплексів з ГР. За максимальних величин кольоровості води у 2013 р. масова частка аніонних комплексів Al(III) і Fe(III) досягала відповідно 82,3 і 85,0% загальної концентрації кожного з металів у розчиненому стані. У 2016 р. аналогічні показники становили 39,9 і 39,5% відповідно Al_{розч} і Fe_{розч}, тобто вдвічі були нижчими (див. рис. 3).

Серед досліджуваних металів манган у складі аніонних комплексів був зв'язаний в найменшій мірі, що слід розглядати як характерну рису поведінки цього металу в природному водному середовищі. Він, на відміну від низки інших металів, схильний меншою мірою до комплексоутворення з природними органічними лігандами [7, 27]. Тому часто домінує у складі лабільної фракції.

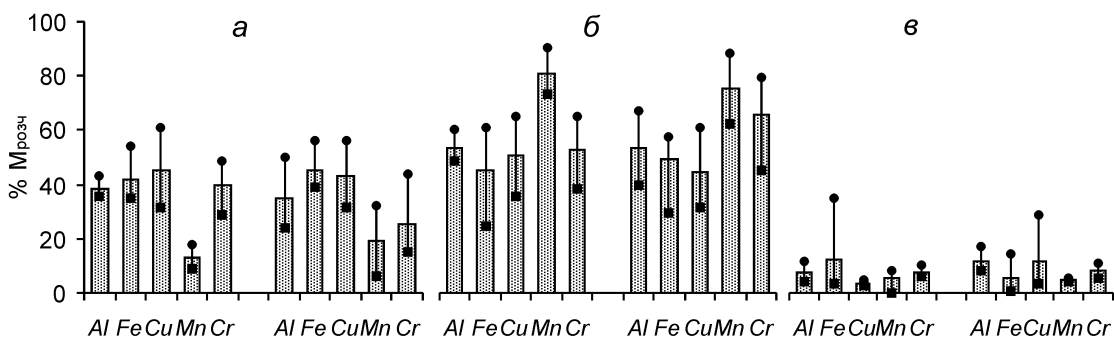


Рис. 2. Граничні та середні величини масової частки розчинених металів у складі аніонної (а), нейтральної (б) і катіонної (в) фракцій у воді Оболонської затоки Канівського водосховища (I) та Горіхуватського ставка № 5 (II), 2016 р.

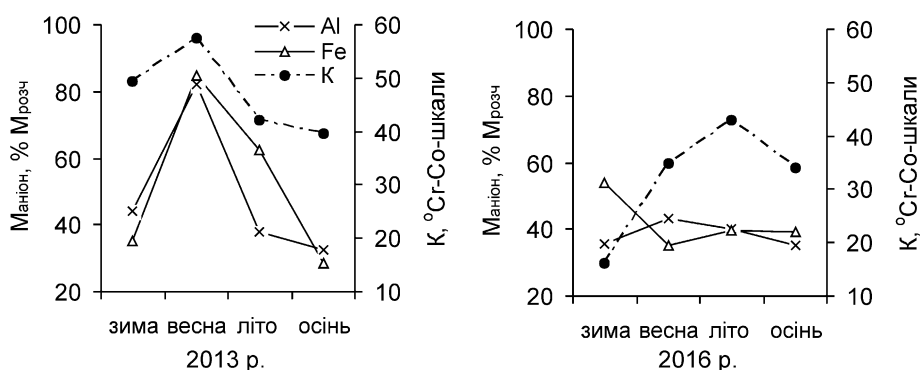


Рис. 3. Залежність масової частки аніонних комплексів Al і Fe ($M_{\text{аніон}}$) від кольоровості води (K) у Оболонській затоці Канівського водосховища у 2013 і 2016 рр.

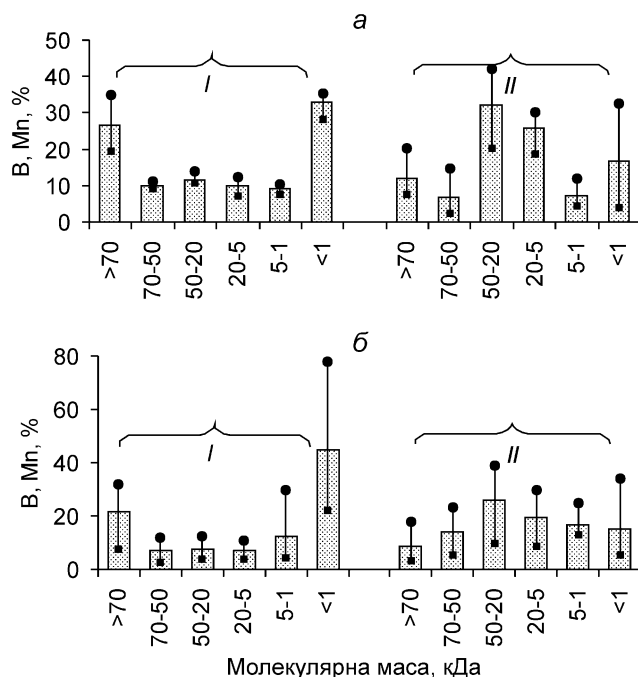


Рис. 4. Граничні й середні величини масової частки різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів (I, % $V_{\text{заг}}$) та нейтральних комплексів мангану з вуглеводами (II, % $Mn_{\text{нейтр}}$) у воді Канівського водосховища (а) і Горіхуватського ставка № 5 (б), 2016 р.

Проте дещо неочікуваним виявилось переважне знаходження мангану у воді верхньої ділянки Канівського водосховища і Горіхуватського ставка у складі нейтральних комплексів з вуглеводами (81,7 і 76,0% $Mn_{розч}$ відповідно, див. рис. 2, б), що було підтверджено результатами гель-хроматографічних досліджень нейтральної групи РОР. Спектр величин молекулярної маси вуглеводів та комплексів мангану з ними доволі широкий (рис. 4). У складі нейтральних комплексів мангану в середньому лише 24,0 і 32,0% займають сполуки з молекулярною масою $\leq 5,0$ кДа, а решта – це високомолекулярні сполуки.

Що стосується катіонної фракції розчинених металів, то її масова частка виявилася найменшою. Слід зазначити, що в цій фракції можуть знаходитися вільні (гідратовані) йони металів, їхні позитивно заряджені гідроксокомплекси, можливо й гідрокарбонатні комплекси, а також комплексні сполуки з БПР. Тому у даному випадку не можна однозначно стверджувати, що це позитивно заряджені органічні комплекси металів. Виходячи з отриманих результатів, можна говорити про те, що масова частка саме таких комплексних сполук незначна у загальному балансі розчинених металів. Це зумовлено тим, що і вміст БПР виявився незрівнянно нижчим, ніж інших досліджуваних нами груп РОР. До цього слід додати, що й самі БПР відносяться до нестійких органічних сполук і швидко зазнають деструкції у природному водному середовищі, особливо в літній період, коли підвищується температура води та істотно зростає мікробіологічна активність.

У сезонному аспекті для Al, Fe і Cu було характерним збільшення частки аніонних комплексних сполук з ГР у весняно-літній період, коли саме зростала концентрація ГР. Найбільше значення відносного вмісту Mn у складі аналогічних комплексів спостерігалось восени. У Горіхуватському ставку ситуація була дещо іншою. Восени, під час збільшення вмісту ГР, помітним було зростання частки аніонних комплексних сполук лише для Al, Mn і Cr. В цей же період характерним було збільшення також частки вуглеводів (див. табл. 1), що й зумовило підвищення частки нейтральних комплексних сполук Fe до 57,9%. Зазначені зміни компонентного складу РОР не виявили помітного впливу на відносний вміст комплексних сполук Cu з ГР і вуглеводами. Це, можливо, було пов'язано з тим, що співвідношення ГР з вуглеводами майже не зазнавало часових змін і лише восени дещо збільшувалось, про що зазначалося раніше. Для Канівського водосховища характерним було зростання частки розчинених Al, Fe і Cu у складі нейтральних комплексів восени, тоді як максимальні концентрації самих вуглеводів спостерігалися влітку. В цю пору року відносний вміст зазначених металів у складі нейтральних комплексів становив відповідно 54,3, 25,9 і 36,0%, тоді як восени він зростав до 60,8, 53,4 і 52,3% від загальної концентрації розчиненої форми кожного з металів. Ця особливість може бути з'ясована лише шляхом додаткових експериментальних досліджень, що стосуються кінетики зв'язування металів з вуглеводами у комплексні сполуки.

Зв'язувальна здатність ГР та вуглеводів щодо досліджуваних металів. На нашу думку, коректної оцінки зв'язувальної здатності ГР і вуглеводів стосовно досліджуваних металів в реальних умовах поверхневих вод можна досягнути, визначивши вміст кожного з них в 1 мг як ГР, так і вуглеводів у цілому. Безперечно, потенційна зв'язувальна здатність зазначених груп РОР може бути значно більшою, оскільки в реальних умовах не досягається "насичення" зв'язувальних центрів у макромолекулах речовин йонами металів. Результати розрахунків наведено в табл. 2. Можна пересвідчитись у доволі широких інтервалах зв'язувальної здатності як ГР, так і вуглеводів. Однак видно, що вуглеводи характеризуються більшою зв'язувальною здатністю, ніж ГР. Однак концентрації останніх у поверхневих водних об'єктах, зазвичай, більші і це стало причиною того, що аніонні комплекси металів

домінують. До цього ж слід додати, що згадані комплексні сполуки металів відрізняються більшою стійкістю до впливу різних чинників середовища, тоді як нейтральні комплекси, як було вже зазначено вище, менш стійкі через можливі трансформації самих вуглеводів. Нами не розраховувалась зв'язувальна здатність БПР, оскільки виникають труднощі методичного характеру, передусім, у визначенні точної концентрації тієї частки металів у катіонній фракції, яка безпосередньо зв'язана в комплекси з білковими сполуками. Цьому могли б зарадити результати гель-хроматографічних досліджень БПР, які дають можливість оцінити не лише молекулярну масу речовин в окремих їхніх фракціях, але й наявність у кожній з них металів. Це підтвердило б існування відповідних комплексів металів з БПР. Відповідна інформація щодо молекулярно-масового розподілу БПР у поверхневих водних об'єктах України наявні [26], але не проводилися дослідження, пов'язані з визначенням вмісту металів у різних за молекулярною масою фракціях БПР.

Таблиця 2. Порівняльна оцінка здатності різних груп РОР до зв'язування металів у комплекси у воді досліджуваних водних об'єктів, 2016 р.

Метали	Зв'язувальна здатність щодо металів	
	ГР, мкг/мг	Вуглеводів, мкг/мг
Канівське водосховище (Оболонська затока)		
Al	0,14–0,25	1,43–3,54
Fe	0,33–3,10	4,33–47,1
Cu	0,33–0,73	1,47–11,4
Mn	0,03–0,37	0,72–10,4
Cr	0,03*	1,21*
Горіхуватський став № 5		
Al	0,34–1,24	1,10–5,76
Fe	2,78–8,20	7,1–43,6
Cu	0,22–3,58	0,84–10,4
Mn	0,25–2,72	1,09–16,0
Cr	0,13–0,30	0,66–3,74

Примітка: * –осінній період.

Розрахунки, що стосуються зв'язувальної здатності 1 мг ГР щодо металів, показали, що мінімальні її значення у воді Горіхуватського ставка № 5 припадають на осінь, окрім феруму, тоді як у воді Канівського водосховища не було виявлено чіткої закономірності її сезонних змін (див. табл. 2).

Дослідження ролі різних за молекулярною масою фракцій ГР у міграції та зв'язуванні металів у комплексні сполуки проводились нами раніше. Встановлено, що ГР з молекулярною масою >20 кДа і <1 кДа беруть найбільш активну участь у цьому процесі [6]. Отже, отримані результати спонукали нас провести аналогічні дослідження для встановлення ролі різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів у міграції металів. Хоча всі комплексні сполуки металів з вуглеводами можна вважати потенційно біодоступними із-за низької стійкості останніх до деструкції. Однак, комплексні сполук металів з молекулярною масою ≤5 кДа вважаються найбільш біодоступними, оскільки здатні проникати крізь клітинну мембрану.

У воді Канівського водосховища і Горіхуватського ставка № 5 частка вуглеводів з молекулярною масою ≤5 кДа зазнавала сезонних змін і знаходилась в межах відповідно 8,2–37,9 і 22,5–48,4% загального вмісту вуглеводів. Встановлено, що в цих водних об'єктах вміст вуглеводів із зазначеною молекулярною масою досягає мінімальних значень у весняно-літній період. Це пов'язано з тим, що саме в цей час збільшується надходження екзаметаболітів водоростей, які представлені високомолекулярними сполуками [19]. З іншого боку, це може бути зумовлено активною асиміляцією низькомолекулярних вуглеводів біотою, тому домінують високомолекулярні сполуки. Відносний вміст Al, Fe, Cu, Mn і Cr у складі комплексних сполук з вуглеводами з молекулярною масою ≤5 кДа у воді

Канівського водосховища становив відповідно 22,8–64,1, 17,0–52,4, 34,6–70,2 35,7–45,2 і 16,1–29,5% $M_{\text{нейтр}}^1$, тоді як їхня концентрація у складі цієї фракції вуглеводів не перевищувала відповідно 2,4, 33,0, 5,3, 7,0 і 1,0 мкг/дм³. Частка зазначених комплексних сполук металів у воді Горіхуватського ставка № 5 знаходилась також в широких межах – 18,6–53,7, 35,8–55,0, 21,0–43,5, 42,1–82,0 і 32,3% $M_{\text{нейтр}}$. Максимальна ж концентрація Al, Fe, Cu, Mn і Cr у складі комплексних сполук з вуглеводами з молекулярною масою ≤5 кДа становила відповідно 8,6, 57,4, 4,7, 30,9 і 0,5 мкг/дм³.

Аналіз молекулярно-масового розподілу вуглеводів показав, що у їхньому складі у більшості випадків домінували сполуки з молекулярною масою 50–20 і 20–5 кДа, частка яких у досліджуваних водних об'єктах знаходилась в межах відповідно 9,7–42,4% (в середньому 30,0%) і 8,4–30,2% (в середньому 22,1%) від загального вмісту вуглеводів у воді. Передбачалось, що саме ці фракції вуглеводів беруть активну участь у міграції досліджуваних металів в поверхневих водах. Для порівняльної оцінки зв'язувальної здатності різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів щодо металів нами було використано такий же принцип розрахунків, як і раніше, тобто встановлювалась зв'язувальна здатність 1 мг вуглеводів кожної фракції. Однак, згідно розрахунків вмісту досліджуваного металу в 1 мг вуглеводів з певною молекулярною масою встановлено, що найбільші її значення були характерні для фракцій вуглеводів з молекулярною масою ≥50 і ≤5 кДа (табл. 3).

Таблиця 3. Зв'язувальна здатність різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів щодо металів у досліджуваних водних об'єктах

Метал	Зв'язувальна здатність (мкг/мг) фракцій вуглеводів з молекулярною масою (кДа)					
	>70	70–50	50–20	20–5	5–1	<1
Канівське водосховище (Оболонська затока)						
Al	<u>4,8–17,8</u> 10,6	<u>0,4–12,6</u> 5,1	<u>0,2–3,6</u> 1,1	<u>0,2–3,1</u> 1,4	<u>0,8–10,0</u> 4,7	<u>3,1–24,6</u> 10,0
Fe	<u>7,5–210</u> 83,6	<u>1,6–520</u> 142	<u>0,4–21,0</u> 8,4	<u>0,1–23,9</u> 9,3	<u>2,6–66,8</u> 36,7	<u>8,1–161</u> 60,0
Cu	<u>1,0–19,7</u> 12,3	<u>0,8–45,4</u> 16,1	<u>0,2–4,1</u> 1,9	<u>0,4–22,3</u> 7,8	<u>2,9–21,2</u> 11,3	<u>6,9–33,0</u> 20,7
Mn	<u>3,0–40,0</u> 18,7	<u>0,6–45,5</u> 29,0	<u>0,2–9,3</u> 4,1	<u>0,4–9,0</u> 3,9	<u>2,2–24,6</u> 10,9	<u>8,1–20,5</u> 14,5
Cr	<u>2,6–8,6</u> 5,6	<u>1,4–14,1</u> 7,7	<u>0,4–1,1</u> 0,7	<u>0,3–0,5</u> 0,4	<u>2,0–5,8</u> 3,9	<u>0,7–3,3</u> 2,0
Горіхуватський став № 5						
Al	<u>1,8–48,3</u> 27,8	<u>1,9–5,3</u> 3,0	<u>1,2–5,9</u> 2,5	<u>0,9–4,2</u> 2,2	<u>1,0–4,2</u> 2,5	<u>1,3–42,0</u> 18,1
Fe	<u>42,0–93,9</u> 64,0	<u>4,0–78,6</u> 24,8	<u>3,0–55,9</u> 17,4	<u>6,4–34,2</u> 15,2	<u>7,5–47,7</u> 21,0	<u>34,2–55,6</u> 54,6
Cu	<u>8,1–34,3</u> 20,5	<u>1,1–8,1</u> 4,3	<u>2,4–4,5</u> 3,0	<u>0,9–12,9</u> 5,9	<u>1,7–10,5</u> 4,8	<u>0,7–33,8</u> 12,8
Mn	<u>7,3–61,2</u> 22,4	<u>0,6–8,8</u> 4,0	<u>0,8–6,4</u> 2,4	<u>0,4–5,5</u> 2,8	<u>1,5–4,9</u> 3,4	<u>3,4–38,6</u> 25,0
Cr	1,6*	0,8*	0,7*	0,3*	0,7*	0,3*

Примітка: над рискою і під рискою відповідно – граничні і середні значення; * – осінь 2016.

Для підтвердження отриманих результатів досліджень щодо ролі різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів у міграції металів необхідно провести додаткові експериментальні дослідження, які б дали змогу зрозуміти, наскільки різні за молекулярною масою вуглеводи здатні додатково зв'язувати метали у

¹ $M_{\text{нейтр}}$ – загальний вміст кожного з металів у складі нейтральної групи POP.

комплексні сполуки. Це важливо з екологічної точки зору, оскільки за умови переважного зв'язування металів вуглеводами з невисокою молекулярною масою (≤ 5 кДа) будуть утворюватись біодоступні комплексні сполуки. У такому випадку про детоксикацію металів за участі у комплексоутворенні вуглеводів говорити не доводиться. Їхня роль у цьому процесі буде незначною.

Висновки. Для встановлення ролі різних за хімічною природою груп РОР у міграції металів (Al, Fe, Cu, Mn і Cr) проведено дослідження їхнього компонентного складу у воді верхньої ділянки Канівського водосховища та Горіхуватського ставка № 5. Ці водні об'єкти відрізняються як за загальним вмістом РОР, так і за співвідношенням ГР і вуглеводів. У Канівському водосховищі це співвідношення влітку становило 4,75:1, а в інші пори року воно перевищувало 12,1:1. У воді Горіхуватського ставка № 5 зазначене співвідношення змінювалось від 3,0:1 до 4,86:1. У Канівському водосховищі серед РОР домінували ГР, частка яких протягом 2016 р. варіювала в межах 58,6–85,8%. Відносний вміст вуглеводів змінювався від 4,8 до 16,6%, а БПР майже не зазнавав істотних часових змін і становив 0,4–0,7%. Частка РОР іншого походження змінювалась в межах 4,0–36,2%. Максимальні величини концентрації ГР і вуглеводів припадають на літній період. У воді Горіхуватського ставка № 5 відносний вміст ГР і вуглеводів знаходився в межах відповідно 31,5–64,3 і 9,2–13,2%, а БПР не перевищував 2,7%. Для зазначеного ставка зростання концентрації ГР, вуглеводів і навіть БПР було характерним для осіннього періоду. Збільшення вмісту ГР восени, напевно, пов'язане з утворенням автохтонного гумусу у самому водному об'єкті, а вуглеводів і БПР – прижиттєвими та постлетальними виділеннями цих сполук гідробіонтами.

Масова частка лабільної фракції досліджуваних металів як потенційно біодоступної для гідробіонтів в реальних умовах водойм була порівняно невисокою. У воді затоки Оболонь Канівського водосховища вона становила в середньому 32,2% $Al_{розч}$, 23,7% $Fe_{розч}$, 9,3% $Cu_{розч}$, 18,6% $Mn_{розч}$ і 33,3% $Cr_{розч}$. Для Горіхуватського ставка № 5 аналогічні показники були дещо вищими – $Al_{лаб}$ – 25,5% $Al_{розч}$, $Fe_{лаб}$ – 47,8% $Fe_{розч}$, $Cu_{лаб}$ – 23,8% $Cu_{розч}$. Однак при підкисленні природної води до рН 3,5–4,0 масова частка лабільної фракції деяких металів істотно збільшувалась. У воді Канівського водосховища вона досягала 59,3% $Al_{розч}$, 61,5% $Cu_{розч}$, 55,3% $Mn_{розч}$. Підкислення води мало вплинуло на вміст лабільної фракції феруму і хрому, масова частка якої становила 31,5% $Fe_{розч}$, 33,3% $Cr_{розч}$. Підкислення води з Горіхуватського ставка призвело до зростання масової частки лабільної фракції металів у 1,5–2 рази порівняно з її вмістом у нативній воді: $Al_{лаб}$ – 38,0% $Al_{розч}$, $Fe_{лаб}$ – 89,4% $Fe_{розч}$, $Cu_{лаб}$ – 49,5% $Cu_{розч}$. Встановлено, що у воді Канівського водосховища максимальні концентрації лабільної фракції Fe, Mn і Cr спостерігались навесні, тоді як Al і Cu – взимку. Для Горіхуватського ставка № 5 максимальні величини вмісту цієї фракції Al, Fe і Cu встановлено навесні.

У Канівському водосховищі зростання частки Al, Fe і Cu у складі комплексних сполук з ГР відбувалось у весняно-літній період, коли збільшувалась концентрація ГР. Максимальне значення відносного вмісту Mn у складі аналогічних комплексів виявлено восени. Це пов'язано з тим, що манган, порівняно з іншими металами, менше схильний до комплексоутворення. У Канівському водосховищі частка розчинених Al, Fe, Cu і Mn у складі комплексних сполук з ГР знаходилась в межах відповідно 35,4–43,1, 35,1–54,0, 31,8–60,8, 9,1–18,0% розчиненої форми кожного з металів. Незважаючи на домінування ГР у складі РОР, частка нейтральних комплексів металів з вуглеводами неочікувано виявилась дещо вищою і становила відповідно 49,0–60,8% $Al_{розч}$, 25,9–61,5% $Fe_{розч}$, 36,0–65,6% $Cu_{розч}$, 73,9–90,8% $Mn_{розч}$. Найімовірніше, це слід пов'язувати з деяким зниженням концентрації ГР у воді Оболонської затоки у 2016 р. порівняно з минулими роками, зокрема з 2013 р.

В середньому вміст ГР за показниками кольоровості води у 2016 р. знизився майже у 1,5 раза – з 47° у 2013 р. до 32° Cr-Co-шкали у 2016 р.

У Горіхуватському ставку частка розчинених Al, Fe, Cu, Mn і Cr у складі комплексних сполук з ГР становила відповідно 24,1–50,3, 38,9–55,9, 31,3–56,0, 6,5–32,1 14,9–43,9%. Відносний вміст зазначених металів у складі нейтральних комплексних сполук знаходився в межах відповідно 40,3–67,5, 29,6–57,9, 31,7–61,6, 62,7–89,2 і 45,4–79,9% розчиненої форми кожного з металів, тобто також був вищим. Але для ставка, де концентрація ГР у воді значно нижча, ніж у Канівському водосховищі, а вміст вуглеводів був більшим, така ситуація з розподілом металів можлива.

За розрахунками вмісту металів в 1 мг ГР і вуглеводів було встановлено, що останні не поступаються у зв'язуванні металів у комплексні сполуки. Водночас переважне знаходження металів у складі аніонних комплексних сполук з ГР зумовлене їхнім домінуванням у складі POP поверхневих вод.

Встановлено, що у досліджуваних водних об'єктах відносний вміст вуглеводів з молекулярною масою ≤ 5 кДа зазнавав сезонних змін і досягав мінімальних значень у весняно-літній період. Частка цих сполук у воді Канівського водосховища і Горіхуватського ставка № 5 знаходилась в межах відповідно 8,2–37,9 і 22,5–48,4% загального вмісту вуглеводів. Це пов'язано з тим, що саме в цей час збільшується надходження екзаметаболітів водоростей, які представлені високомолекулярними сполуками. Не виключено також, що саме ця фракція вуглеводів активно асимілюється фітопланктоном та вищою водною рослинністю у процесі їхнього розвитку, що створює передумови для домінування високомолекулярних вуглеводів. Комплекси металів з вуглеводами зазначеної вище молекулярної маси слід оцінювати як біодоступні для гідробіонтів. Відносний вміст Al, Fe, Cu, Mn і Cr у складі нейтральних комплексних сполук з молекулярною масою ≤ 5 кДа у воді Канівського водосховища становив відповідно 22,8–64,1, 17,0–52,4, 34,6–70,2 35,7–45,2 і 16,1–29,5%, а у воді Горіхуватського ставка № 5 – в межах 18,6–53,7, 35,8–55,0, 21,0–43,5, 42,1–82,0 і 32,3% загальної концентрації кожного із зазначених металів у нейтральній фракції (групі) POP.

За розрахунками вмісту досліджуваних металів у 1 мг фракцій вуглеводів певної молекулярної маси було встановлено, що найбільші його значення характерні для фракцій вуглеводів з молекулярною масою ≥ 50 і ≤ 5 кДа. Водночас, фракції вуглеводів з молекулярною масою 50–20 і 20–5 кДа домінували, але поступались за зв'язувальною здатністю щодо металів. Для встановлення потенційної ролі різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів у зв'язуванні металів в комплекси необхідні додаткові експериментальні дослідження.

Список літератури

1. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець та ін. К. : Наукова думка, 2007. 456 с.
2. Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванець Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах. Гидробиол. журн., 1973. Т. 9, № 6. С. 109–113.
3. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор). Гидробиол. журн., 2004. Т. 40, № 1. С. 81–107.
4. Линник П.Н., Жежеря В.А., Иванечко 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.
5. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П., Иванечко Я.С. Влияние компонентного состава органических веществ на соотношение растворенных форм металлов в поверхностных водах. Гидробиол. журн., 2012. Т. 48, № 5. С. 97–114.
6. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. Сравнительная оценка связывающей способности различных фракций гумусовых веществ поверхностных вод по отношению к ионам Al(III), Fe(III) и Cu(II). Экологическая химия, 2014. Т. 23, № 4.

С. 223–241. **7.** *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеиздат, 1986. 270 с. **8.** *Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И.* О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах. Гидробиол. журн., 1989. Т. 25, № 2. С. 88–93. **9.** *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М. : Наука, 2006. 261 с. **10.** *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. Киев : Наук. думка, 1981. 140 с. **11.** Модифікований батометр-склянка: *пат. 75995 Україна*: МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00. № u 2012 05246; заяв. 27.04.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24. 4 с. **12.** *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. – М., 2000. 50 с. **13.** *Полов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петербур. у-та, 2004. 248 с. **14.** *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* / под ред. А.Д. Семенова. Л. : Гидрометеиздат, 1977. 542 с. **15.** *Савранский Л.И., Наджафова О.Ю.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазулолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ. Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 9. С. 1613–1617. **16.** *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / ed. by S. E. G. Findlay, R. L. Sinsabaugh. San Diego: Academic Press, 2003. 512 p. **17.** *Carvalho S.I.M., Otero M., Duarte A.C., Santos E.B.H.* Effects of solar radiation on the fluorescence properties and molecular weight of fulvic acids from pulp mill effluents. Chemosphere. 2008. Vol. 71. P. 1539–1546. **18.** *Chefetz B., Hatcher P.G., Hadar Y., Chen Y.* Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. Vol. 62. P. 326–332. **19.** *Chróst R.J., Münster U., Rai H., Albrecht D., Witzel P.K., Overbeck J.* Photosynthetic production and exoenzymatic degradation of organic matter in the euphotic zone of a eutrophic lake. J. Plankton Res. 1989. Vol. 11, no. 2. P. 223–242. **20.** *Faragallah H.M., Abdel-Ghani S.A., Okbah M.A.* Dissolved labile and non-labile trace metal in El-Mex bay water, Alexandria, Egypt. Egypt. J. Exp. Biol. (Zool.). 2010. Vol. 6, N 1. P. 91–98. **21.** *Förstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983. 486 p. **22.** *Karlik B., Szpakowska B.* Labile organic matter and heavy metals in waters of agricultural landscape. Polish Journal of Environmental Studies. 2001. Vol. 10, N 2. P. 85–88. **23.** *Kosobucki P., Buszewski B.* Natural organic matter in ecosystems (a review). Nova Biotechnologica et Chimica. 2014. Vol. 13, no. 2. P. 109–129. **24.** *Kulovaara M., Corin N., Backlund P. and Tervo J.* Impact of UV₂₅₄-radiation on aquatic humic substances. Chemosphere. 1996. Vol. 33, no. 5. P. 783–790. **25.** *Linnik P.N.* Content of metals labile fraction in surface waters as the main element in assessing their potential toxicity. Hydrobiol. J. 2011. Vol. 47, N 2. P. 86–96. **26.** *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S.* Dissolved protein-like substances in surface water bodies of various types. Hydrobiol. J. 2015. Vol. 51, N 2. P. 85–104. **27.** *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. et al.* Metals in surface water of Ukraine: The migration forms, features of distribution between the abiotic components of aquatic ecosystems, and potential bioavailability. Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol.85, N 13. P. 2965–2984. **28.** *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. **29.** *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. **30.** *McDonald S., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K.* Analytical chemistry of freshwater humic substances. Analyt. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 105–124. **31.** *Mostofa K.M.G., Wu F., Liu C.Q. et al.* Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments. Geochem. J. 2011. Vol. 45. P. 235–254. **32.** *Pflugmacher S., Pietsch C., Rieger W. et al.* Humic substances and their direct effects on the physiology of aquatic plants. *Humic substances: nature's most versatile materials* / Ed. by E. A. Ghabbour, G. Davies. New York: Taylor and Francis, Inc., 2004. P. 209–223. **33.** *Roza T.F., Benoit G.* Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, N 19/20. P. 3311–3319. **34.** *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. **35.** *Tercero Espinoza L.A., Ter Haseborg E., Weber M., Frimmel F.H.* Investigation of the photocatalytic degradation of

brown water natural organic matter by size exclusion chromatography. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 87. P. 56–62. **36.** *Tipping E.* Cation binding by humic substances. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 434 p. **37.** *Valencia S., Marín J., Velásquez J., Restrepo G., Frimmel F.H.* Study of pH effects on the evolution of properties of brownwater natural organic matter as revealed by size-exclusion chromatography during photocatalytic degradation. *Water Research*. 2012. Vol. 46, P. 1198–1206. **38.** *Xiao M., Wu F.* A review of environmental characteristics and effects of low-molecular weight organic acids in the surface ecosystem. *J. Environ. Sci.* 2014. Vol. 26. P. 935–954.

Роль различных групп растворенных органических веществ поверхностных вод в миграции металлов

Жежеря В.А., Линник П.Н., Игнатенко И.И.

Рассмотрены результаты исследований влияния компонентного состава растворенных органических веществ поверхностных вод на формы нахождения Al, Fe, Cu, Mn и Cr. Установлено увеличение массовой доли комплексных соединений исследованных металлов с гумусовыми веществами с возрастанием концентрации последних в воде. Повышение содержания углеводов в воде приводит к перераспределению металлов среди комплексных соединений и увеличению относительного содержания нейтральных комплексов. Проведены расчеты связывающей способности различных групп растворенных органических веществ по отношению к исследованным металлам (мкг/мг) и установлено, что углеводы не уступают гумусовым веществам в связывании металлов в комплексы. На основании расчетов связывающей способности различных по молекулярной массе фракций углеводов относительно Al, Fe, Cu, Mn и Cr установлено, что максимальные ее значения характерны для углеводов с молекулярной массой ≥ 50 и ≤ 5 кДа.

Ключевые слова: гумусовые вещества, белковоподобные вещества, углеводы, металлы, формы нахождения, водоемы с замедленным водообменом.

Роль різних груп розчинених органічних речовин поверхневих вод в міграції металів

Жежеря В.А., Линник П.Н., Игнатенко И.И.

Розглянуто результати досліджень впливу компонентного складу розчинених органічних речовин поверхневих вод на форми знаходження Al, Fe, Cu, Mn і Cr. Виявлено збільшення масової частки комплексних сполук досліджуваних металів з гумусовими речовинами зі зростанням концентрації останніх у воді. Підвищення вмісту вуглеводів у воді призводить до перерозподілу металів між комплексними сполуками та збільшення відносного вмісту нейтральних комплексів. Проведено розрахунки зв'язувальної здатності різних груп розчинених органічних речовин щодо досліджуваних металів (мкг/мг) та з'ясовано, що вуглеводи не поступаються гумусовим речовинам у зв'язуванні металів в комплекси. На підставі розрахунків зв'язувальної здатності різних за молекулярною масою фракцій вуглеводів стосовно Al, Fe, Cu, Mn і Cr встановлено, що максимальні її значення характерні для вуглеводів з молекулярною масою ≥ 50 і ≤ 5 кДа.

Ключові слова: гумусові речовини, білковоподібні речовини, вуглеводи, метали, форми знаходження, водойми з уповільненим водообміном.

The role of various groups of dissolved organic substances of surface water bodies in the migration of metals

Zhezherya V.A., Linnik P.N., Ignatenko I.I.

There were considered the results of research influence of changes in the component composition of dissolved organic substances of surface waters on coexisting forms of Al, Fe, Cu, Mn and Cr in the dissolved state. It was established, that the share of complexes of the investigated metals with humic substances increased, when the humic substances concentration increased too. The increase in carbohydrates content leded to redistribution of metals among complexes and increase in the relative content of neutral metal complexes. Calculations of the binding ability of various groups of dissolved organic substances to investigated metals ($\mu\text{g}/\text{mg}$) are carried out. It was established that carbohydrates are not inferior to humic substances in the binding of metals to complexes. Based on the calculation of the binding ability of carbohydrate fractions with different molecular weight to Al, Fe, Cu, Mn and Cr was established that its maximal values were in fractions with molecular weight ≥ 50 and ≤ 5 kDa.

Keywords: humus substances, protein-like substances, carbohydrates, metals, coexisting forms, water bodies with slow water exchange.

Надійшла до редколегії 03.05.2017