

УДК 556.114:546.56(282.247)

Жежеря В.А.¹, Линник П.М.¹, Линник Р.П.²

¹Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ЛАБІЛЬНА ФРАКЦІЯ МЕТАЛІВ У РІЗНОТИПНИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ УКРАЇНИ ЗАЛЕЖНО ВІД ВМІСТУ І КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ЇЇ БІОЛОГІЧНА РОЛЬ

Ключові слова: лабільна фракція; метали; розчинені органічні речовини; гумусові речовини; вуглеводи; білкові сполуки; поверхневі води

Постановка та актуальність проблеми. Як відомо, сполуки металів у поверхневих водах – це невід’ємна складова їхнього хімічного складу, що формується як природним, так і антропогенним шляхом. Дослідження співіснуючих форм металів у поверхневих водних об’єктах проводяться тривалий період, причому їхня важливість не втрачає своєї актуальності і в сучасних умовах. Це зумовлено, з одного боку, необхідністю з’ясування шляхів міграції та трансформації сполук металів у різномісних водних об’єктах, а з іншого, оцінкою їхньої потенційної біологічної ролі, яка істотним чином залежить від фізико-хімічного стану металів у природному водному середовищі. Результати багаточисельних досліджень показують, що біодоступність та токсичність важких металів залежать не стільки від їхньої загальної концентрації у воді, як від співвідношення різних форм, що може змінюватись за дії низки як абіотичних, так і біотичних чинників середовища. На сучасному етапі досліджень вважається, що так звані вільні (гідратовані) йони металів, їхні гідросокомплекси, а також комплексні сполуки з неорганічними лігандами проявляють найбільшу токсичність, оскільки вони біодоступні та здатні проникати через біологічну мембрану [1–4]. Водночас, хімічна й біологічна активність металів істотно знижується, коли вони знаходяться у воді в розчиненому стані у вигляді комплексних сполук з природними органічними лігандами або ж мігрують у складі завислих частинок різного походження [5–7]. На це не завжди звертається належна увага, а часто допускається некоректне порівняння загальної концентрації металів у природній воді з гранично допустимою (ГДК), на підставі чого робиться висновок про їхню небезпечність для нормального розвитку й функціонування водної біоти. Проте не всі співіснуючі форми металів становлять небезпеку для гідробіонтів, що мешкають у водному середовищі. У разі оцінки їхньої ролі важливо спиратися на результати визначення потенційно токсичних і біодоступних форм, що було зазначено вище, і саме їхню концентрацію порівнювати з ГДК для того чи іншого металу. Безперечно, дослідження співіснуючих форм металів у природних водах як багатокомпонентних і складних хіміко-біологічних системах вимагає комплексного підходу та застосування сучасних методів розділення й аналітичного їх детектування, що не завжди співпадає з можливостями лабораторій, які задіяні у проведенні моніторингових досліджень.

Останнім часом кількість публікацій, присвячених дослідженню частки лабільної фракції металів у поверхневих водних об’єктах, невпинно зростає,

оскільки саме ця фракція найбільшою мірою визначає їхню потенційну біодоступність для водних організмів.

Метою нашої роботи стало узагальнення результатів багаторічних досліджень частки лабільної фракції розчинених металів у поверхневих водних об'єктах, що відрізняються гідрологічними умовами їхнього функціонування та хімічним складом води, передусім, його органічною складовою, оскільки саме вона значною мірою впливає на стан металів у природному водному середовищі.

Матеріали і методи досліджень. Об'єктами досліджень у різні роки були водосховища Дніпровського каскаду, Кілійська дельта р. Дунай, річки басейну р. Прип'ять, а також Десна (гирло), Тетерів, Самара, Гірський Тікич, озерні і ставкові системи м. Києва, зокрема озера Тельбін, Вербне, системи Опечень, Китаївські ставки. Проби води (0,5 або 1,0 дм³) відбирали в поліетиленові ємкості з поверхневого (~ 0,5 м) та придонного (~ 0,5 м від поверхні дна) горизонтів, використовуючи різні батометри (Молчанова, Руттнера, батометр-пляшка) залежно від типу водних об'єктів і умов проведення експедицій. Після відбору проб їх у максимально стислі терміни пропускали через мембранні фільтри Synpro (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Аліквоту фільтратів (~ 150–200 см³) заморожували і доставляли в лабораторію для подальших досліджень або ж одразу після фільтрації вимірювали в них концентрацію металів. Метали, вміст яких визначений у фільтратах води без попередньої пробопідготовки, відносять до лабільної фракції. Консервування проб води підкисленням на місці відбору неприпустиме, оскільки призводить до порушення рівноваги та дисоціації частини комплексних сполук, що унеможлиблює коректну оцінку частки лабільної фракції металів.

Загальну концентрацію розчинених у воді металів можна визначити лише після руйнування розчинених органічних речовин (POP), яке досягалось шляхом УФ-опромінення аліквот фільтратів (~ 30–50 см³) у кислому середовищі з додаванням 5–6 краплин 35%-ного розчину пероксиду водню. Для УФ-опромінення, що тривало 2,0–2,5 год., використовували лампу ДРТ-1000.

Концентрацію досліджуваних металів визначали за допомогою методик хемілюмінесцентного (Fe, Mn, Cu) і фотометричного (Al, Fe) аналізу та анодної інверсійної вольтамперометрії (Zn, Pb), що детально описані у відповідних статтях та методичних настановах [8–13].

Концентрацію гумусових речовин (ГР), вуглеводів та білкових сполук вимірювали після їхнього розділення на колонках з целюлозними іонітами ДЕАЕ і КМ (діетиламіноетилцелюлоза і карбоксиметилцелюлоза відповідно) за допомогою методик фотометричного аналізу [14–16].

Результати досліджень та їхнє обговорення.

Вміст розчинених металів у воді досліджуваних об'єктів з різною концентрацією ГР. Оскільки ГР відіграють першочергову роль у комплексоутворенні в поверхневих природних водах та істотно впливають на ступінь зв'язування металів у комплекси, водні об'єкти було розділено на дві групи – з масовою часткою ГР > 70% та 50–70% C_{орг}. У річкових водах басейну Прип'яті концентрація ГР, а відповідно і їхня частка у загальному балансі POP найбільша. Певною мірою це стосується верхніх водосховищ Дніпровського каскаду – Київського та Канівського, а в нижніх водосховищах, зокрема в Дніпровському та Каховському, вона істотно знижується, хоча й залишається домінуючою. Порівняно невисокими величинами концентрації ГР характеризуються річкові води (Кілійська дельта Дунаю, Тетерів, Самара, Гірський Тікич) та озерні й ставкові системи, що знаходяться в межах м. Києва. В цьому можна пересвідчитись, взявши до уваги результати раніше проведених досліджень компонентного складу POP у воді зазначених об'єктів [14, 17, 18].

Результати досліджень, що стосуються співвідношення концентрацій ГР та карбону органічних сполук ($C_{орг}$), наведено на рис. 1. Концентрацію $C_{орг}$ розраховували на підставі величин хімічного споживання кисню (ХСК, дихроматний метод). В озерних і ставкових системах м. Києва, що характеризуються високим рівнем евтрофування, помітну частку у загальний баланс РОР вносять вуглеводи як продукти метаболізму фітопланктону та вищої водної рослинності. Водночас, вони зв'язують йони металів у нейтральні комплексні сполуки, сприяючи їхньому знаходженню у водному середовищі в розчиненому стані. Безперечно, стійкість комплексних сполук металів з ГР й вуглеводами відрізняється, а це може впливати на частку лабільної фракції розчинених металів.

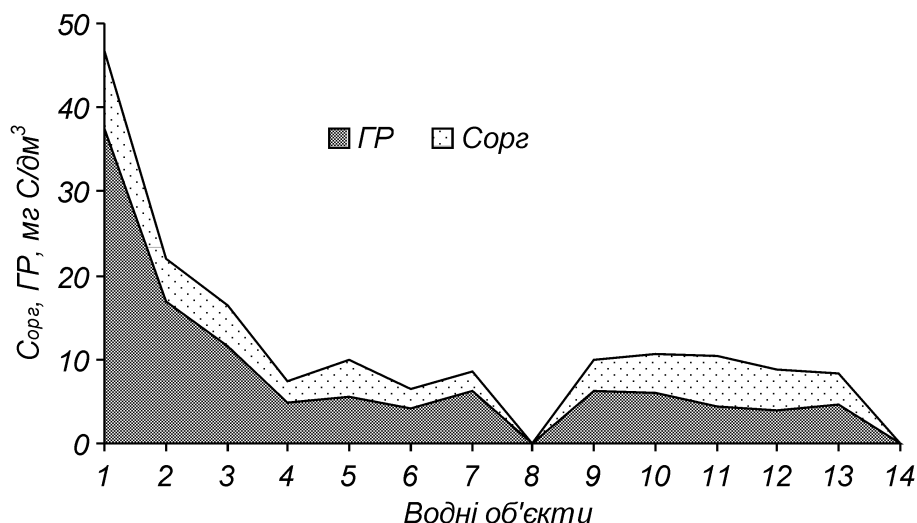


Рис. 1. Усереднені величини концентрації ГР і $C_{орг}$ у воді досліджуваних об'єктів. Тут і на рис. 2, 3, 5: 1 – річки басейну р. Прип'яті, 2–5 – Київське, Канівське, Дніпровське і Каховське водосховища, 6–9 – річки Дунай (Кілійська дельта), Десна (гурло), Тетерів і Гірський Тікич, 10 – Китаївські ставки, м. Київ, 11, 12 – озера Тельбін і Вербне, м. Київ, 13 – озера системи Опечень, м. Київ, 14 – р. Либідь, м. Київ

Нижче (таблиця) наведено концентрацію розчиненої форми досліджуваних нами металів у водних об'єктах з різним вмістом ГР. Можна помітити, що для деяких металів зростання концентрації ГР у воді неминуче супроводжується збільшенням їхнього вмісту в розчиненому стані. Це стосується, передусім, алюмінію, феруму і мангану. Перші два метали утворюють стійкі комплекси з ГР, внаслідок чого зростає концентрація їхньої розчинної форми як в абсолютному, так і відносному вимірі. Це позначається меншою мірою на концентрації мангану, який не так активно зв'язується в комплекси з РОР поверхневих природних вод. Тим не менше, у високо кольорових водах річок басейну Прип'яті вміст $Mn(II)$ у воді тісно корелює з концентрацією ГР, що є наслідком зв'язування йонів Mn^{2+} цими природними органічними лігандами. Переважання комплексних сполук з ГР характерне і для інших металів, однак не завжди можна помітити зростання їхньої концентрації у воді зі збільшенням вмісту цієї групи РОР. Доволі високі концентрації феруму і мангану у воді озерних систем м. Києва зумовлені дещо іншими причинами, зокрема дефіцитом розчиненого кисню, що виникає у придонних шарах води через його витрати на окиснення органічних речовин, головним чином легкоокиснюваних, до яких відносяться вуглеводи та білкові сполуки.

Масова частка лабільної фракції досліджуваних металів та чинники, що на неї впливають. Концентрація лабільної фракції розчинених металів у природних

поверхневих водах, а також її масова частка залежать від низки чинників, передусім, від методів її детектування, вмісту та компонентного складу POP, що беруть участь у комплексоутворенні, стійкості комплексних сполук з різними групами POP та хімічної природи органічних сполук.

Таблиця. Концентрація розчиненої форми досліджуваних металів у водних об'єктах з різною масовою часткою ГР

Об'єкти дослідження	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
	мкг/дм ³					
<i>Водні об'єкти з масовою часткою ГР > 70% C_{орг}</i>						
Річки басейну Прип'яті	<u>17,2–580</u> 48,7	<u>33–1306</u> 231	<u>14,2–150</u> 56,7	×	<u>4,3–17,0</u> 10,4	×
Київське водосховище	<u>11,3–153</u> 44,8	<u>192–846</u> 475	<u>8,7–120</u> 75,5	<u>9,7–48,6</u> 32,8	<u>14,5–25,0</u> 17,7	<u>1,3–5,9</u> 2,9
Канівське водосховище	<u>7,0–127</u> 43,1	<u>20–678</u> 227	<u>14,8–450</u> 86,4	<u>6,8–43,5</u> 21,7	<u>17,2–32,5</u> 22,8	<u>1,9–7,5</u> 2,8
р. Десна (гирло)	<u>5,2–128</u> 44,1	<u>45–191</u> 103	<u>16,1–58,5</u> 39,8	<u>12,5–54,0</u> 19,5	<u>8,9–55,3</u> 22,0	<u>0,7–7,6</u> 4,3
<i>Водні об'єкти з масовою часткою ГР 50–70% C_{орг}</i>						
Запорізьке водосховище	<u>6,5–67</u> 30,4	×	<u>5,2–140</u> 51,0	<u>19,4–130</u> 57,2	<u>19,4–32,6</u> 23,9	<u>1,6–4,8</u> 2,9
Кілійська дельта Дунаю	<u>3,3–95,3</u> 45,5	<u>35–80,3</u> 60,5	<u>4,5–168</u> 26,5	<u>5,4–92,4</u> 25,2	<u>5,5–48,4</u> 15,3	<u>0,8–28,6</u> 4,7
р. Тетерів	<u>5,7–122</u> 46,2	<u>2,2–262</u> 134,3	×	×	<u>7,6–17,2</u> 10,8	×
р. Самара (гирло)	<u>3,5–57,8</u> 28,0	×	×	×	×	×
р. Гірський Тікич, с. Чорна Кам'янка	<u>6,5–122</u> 46,1	<u>8,7–407</u> 116,4	×	×	<u>5,1–58</u> 23,0	×
р. Либідь, м. Київ	<u>19–105</u> 39,2	<u>97,0–308</u> 151	<u>17,2–188</u> 115	<u>22,6–81</u> 47,8	<u>7,0–82,5</u> 35,6	<u>33,7–1081</u> 59,6
оз. Тельбін, м. Київ	<u>3,2–52,1</u> 21,0	<u>98,9–325</u> 142	<u>34,5–2005</u> 504	<u>21,6–88</u> 52,5	<u>7,6–47,4</u> 23,5	<u>0,3–16,3</u> 3,6
оз. Вербне, м. Київ	<u>13,9–133</u> 42,3	<u>16,9–808</u> 188	<u>5,0–860</u> 167	<u>7,8–107</u> 29,5	<u>21,4–36,5</u> 28,0	<u>0,2–4,2</u> 1,5
Озера системи Опечень, м. Київ	<u>2,2–69,0</u> 19,2	<u>50,0–625</u> 144	<u>31,8–870</u> 263	<u>20,6–142</u> 62,4	<u>1,5–65,9</u> 18,0	<u>3,3–49,0</u> 15,8
Китаївські ставки, м. Київ	<u>3,8–35</u> 15,2	<u>7–187</u> 68	<u>32,5–900</u> 204	×	<u>4,3–16,1</u> 7,9	×

Примітка. Над ризкою – граничні, під ризкою – усереднені величини концентрації.

З багаточисельних аналітичних методів визначення концентрації металів у природних поверхневих водах для прямого детектування лабільної фракції придатні лише деякі з них. Серед них каталітичні, зокрема хемілюмінесцентні методи, анодна й катодна інверсійна вольтамперометрія, диференційна імпульсна полярографія тощо. Зазначені методи характеризуються високою чутливістю (10^{-8} – 10^{-10} моль/дм³), що дозволяє уникати необхідності концентрування проб води та проводити прямий аналіз, і селективністю. Згадані методи придатні для визначення концентрації тієї частини розчиненого металу, яка знаходиться у воді у вигляді так

званих вільних (гідратованих) йонів або неорганічних комплексів, у тому числі гідросокомплексів. Концентрація зазначених форм розчиненого металу, зазвичай, невисока, особливо у водоймах і річках з високим вмістом POP. Такі методи аналізу, як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) і атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією (ETAAS), дають можливість вимірювати загальну концентрацію металів у воді, визначити їхню лабільну фракцію можна лише після її попереднього відокремлення, для якого найчастіше використовують різні іонообмінні смоли.

Нижче (рис. 2) наведено результати досліджень частки лабільної фракції розчинених мангану і купруму ($Mn_{розч}$ і $Cu_{розч}$) у воді досліджуваних об'єктів. Для її визначення використовувались методики хемілюмінесцентного аналізу [9, 10]. Можна пересвідчитись, що частка лабільної фракції мангану змінюється в середньому від 40 до 84% $Mn_{розч}$. Максимальні ж значення досягають 90–98% $Mn_{розч}$. Це свідчення того, що $Mn(II)$, на відміну від більшості інших металів, не активно вступає в реакції комплексоутворення у природних поверхневих водах, за винятком тих водних об'єктів, що характеризуються високим вмістом ГР. До таких належать річки басейну Прип'яті, Київське водосховище, де ступінь зв'язування йонів Mn^{2+} в комплекси досягає в середньому 60%. Частка лабільної фракції купруму значно менша і становить у середньому 15–28% $Cu_{розч}$. У більшості поверхневих водних об'єктів ступінь зв'язування йонів Cu^{2+} в комплекси, зазвичай, високий, оскільки $Cu(II)$ активно вступає в реакції комплексоутворення, що відбуваються у природному водному середовищі, передусім з ГР. Лише у водних об'єктах м. Києва частка лабільної фракції купруму виявилась дещо більшою, що пояснюється нижчою концентрацією ГР.

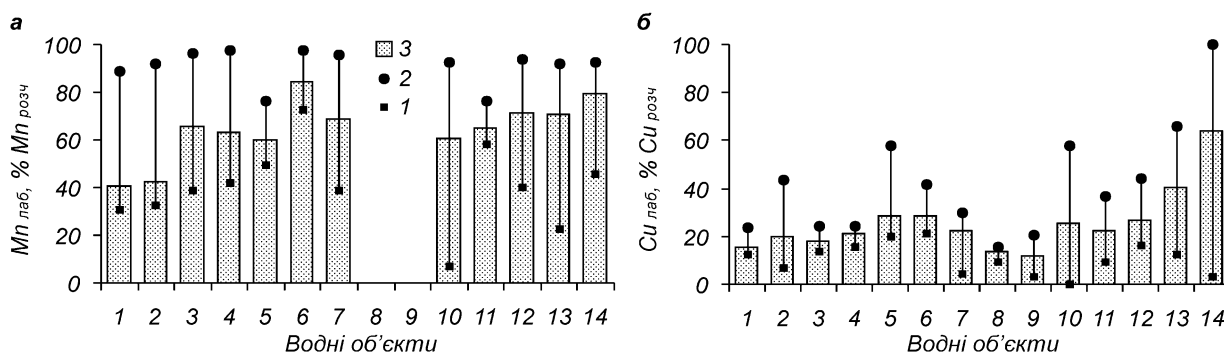


Рис. 2. Масова частка лабільної фракції $Mn(II)$ і $Cu(II)$ у воді досліджуваних водних об'єктів. Тут і на рис. 3–6: 1, 2 – граничні, 3 – усереднені величини

Концентрацію лабільної фракції $Al_{розч}$ і $Fe_{розч}$ визначали безпосередньо у фільтратах природної води за допомогою методик фотометричного аналізу [11, 12]. Незважаючи на те, що обидва метали активно зв'язуються в комплекси з ГР, частка лабільної фракції як $Al_{розч}$, так і $Fe_{розч}$ виявилась доволі високою (рис. 3), що важко пояснити з хімічної точки зору. Можна лише зазначити, що за своєю стійкістю комплекси обох металів у поверхневих природних водах істотно відрізняються. У зв'язку з цим не слід нехтувати тим, що і алюміній, і ферум можуть вилучатися зі складу комплексних сполук невисокої стійкості та зв'язуватись в комплекси з хромазуолом S і о-фенантроліном, що використовуються як фотометричні реагенти для визначення $Al(III)$ і $Fe(II)$ [11, 12]. Для $Al(III)$ цей факт був підтверджений отриманими раніше результатами досліджень. Виявилось, що частина $Al(III)$ визначалась зазначеним методом у складі фракцій ГР, отриманих за допомогою гель-хроматографії, до їхньої фотохімічної деструкції [19]. За рахунок цього частка лабільної фракції зазначених

металів може зростати та не відповідати істинному значенню, що характерне для нативної води з того чи іншого об'єкта. Це підтверджується відповідними результатами вимірювання концентрації лабільної фракції $Fe_{розч}$, що були отримані за допомогою хемілюмінесцентного й фотометричного методів аналізу (рис. 4).

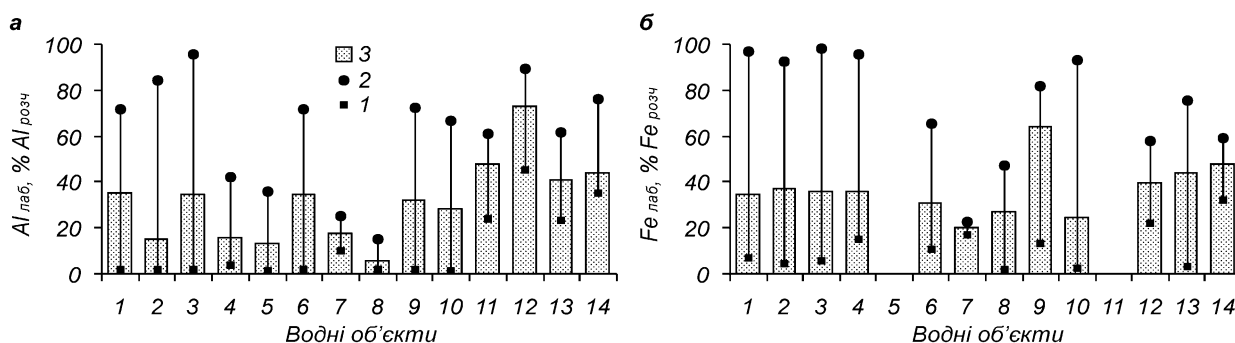


Рис. 3. Масова частка лабільної фракції $Al(III)$ і $Fe(III)$ у воді досліджуваних водних об'єктів

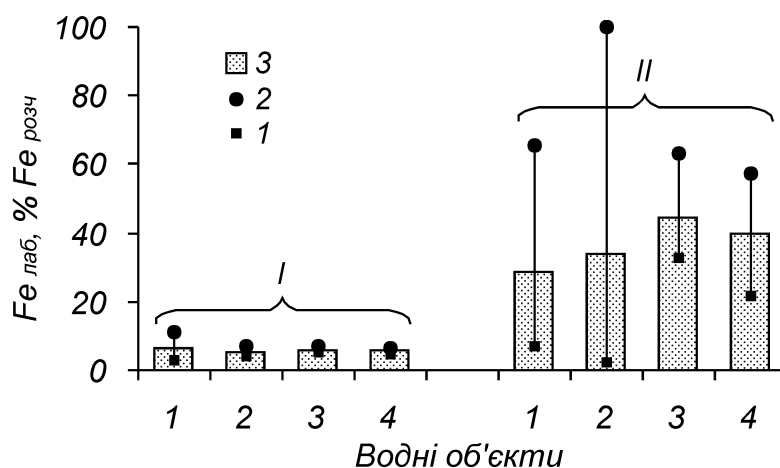


Рис. 4. Масова частка лабільної фракції феруму у воді деяких водних об'єктів залежно від методу її детектування: I – хемілюмінесцентний метод, II – фотометричний метод. 1, 2 – Київське і Канівське водосховища, 3, 4 – озера Тельбін і Вербне (м. Київ)

Виявилось, що частка лабільної фракції феруму при хемілюмінесцентному її визначенні не перевищувала в середньому 6–8% $Fe_{розч}$, причому це характерно для різних водних об'єктів [20]. За результатами фотометричного визначення частка цієї фракції у декілька разів вища.

Істотно відрізняється частка лабільної фракції для розчинних цинку і плюмбуму (рис. 5), що було встановлено за допомогою методу анодної інверсійної вольтамперометрії [13]. Для $Pb_{розч}$ характерний високий ступінь зв'язування в комплекси з природними органічними лігандами, тому частка лабільної фракції, зазвичай, низька. Для $Zn_{розч}$ вона виявилась дещо більшою і становить у середньому 18–30%. Лише у воді озер системи Опечень і р. Либідь частка лабільної фракції обох металів була найбільшою, що зумовлено, вірогідно, впливом антропогенного чинника. Це стосується, передусім, р. Либідь, для якої характерний високий ступінь антропогенного забруднення.

У поверхневих водах компонентний склад POP протягом року зазнає сезонних та просторових змін. Влітку та восени абсолютний і відносний вміст вуглеводів і

білкових речовин зростає, а тому і частка металів у складі комплексів з цими РОР збільшується. Зазвичай, ГР відносять до сполук, які відносно біологічно і хімічно стійкіші, ніж вуглеводи і білкові речовини. Тому метали, які зв'язані останніми в комплексні сполуки, по-перше можуть бути більш лабільними, а по-друге більш біодоступними для гідробіонтів за рахунок їхнього активного споживання ними та деструкції. На прикладі двох металів Al і Fe нами показано зростання частки лабільної фракції цих металів у водних об'єктах з різним вмістом ГР, яке спостерігалось переважно влітку і восени (рис. 6).

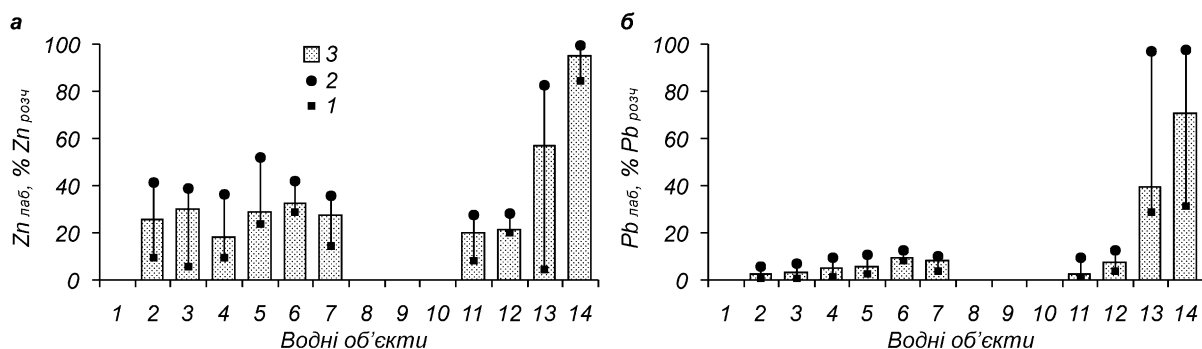


Рис. 5. Масова частка лабільної фракції Zn(II) і Pb(II) у воді досліджуваних водних об'єктів

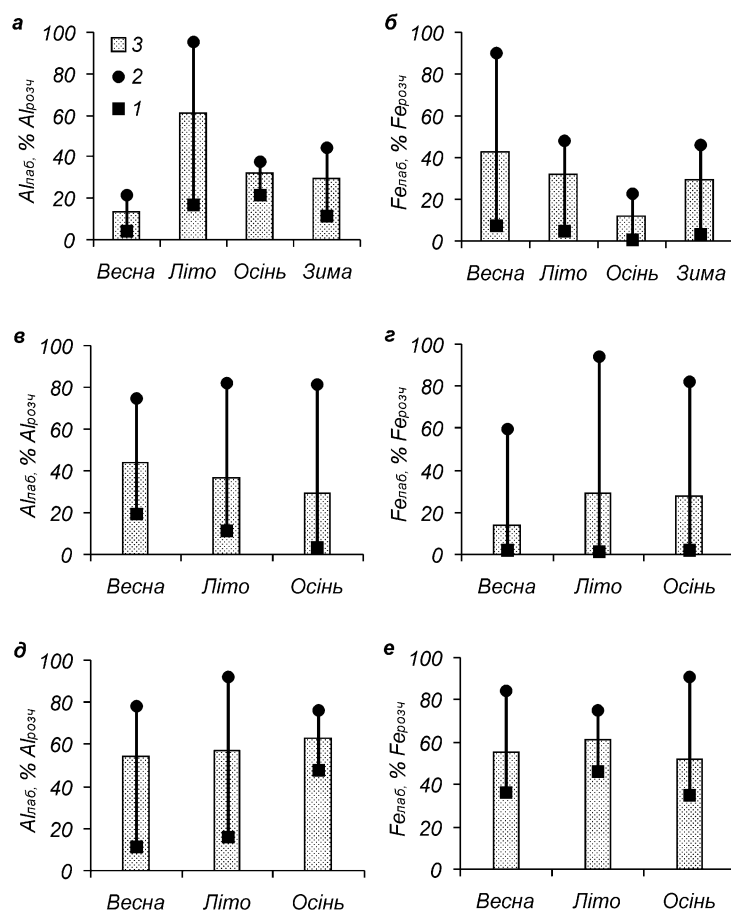


Рис. 6. Сезонні зміни масової частки лабільної фракції алюмінію і феруму у воді Канівського водосховища (а, б), озер системи Опечень (в, г) і р. Либідь (д, е)

Для р. Либідь, яка зазнає значного антропогенного навантаження [21], сезонних змін вмісту лабільної фракції металів не було виявлено. На нашу думку, це пов'язано з домінуванням антропогенних чинників над природними у формуванні гідрохімічного режиму цієї річки. Водночас, вміст лабільної фракції металів зазнає не лише сезонних змін, але й за глибиною водойм. Це стосується, передусім, водних об'єктів з уповільненим водообміном, для яких характерне формування у придонних ділянках дефіциту розчиненого кисню. За таких умов у водоймі відбувається вторинне забруднення водного середовища РОР біогенними елементами і сполуками деяких металів внаслідок їхнього надходження з донних відкладів. За результатами досліджень оз. Вербного встановлено, що максимальні значення концентрації лабільної фракції Al, Fe і Mn спостерігаються найчастіше саме влітку у придонному шарі води (рис. 7). За анаеробних умов, які формуються в озері з весни до пізньої осені, зростає не лише абсолютний, але й відносний вміст лабільних Fe і Mn. Це пов'язано з їхнім надходженням з донних відкладів переважно у вигляді гідроксокомплексів і комплексів з неорганічними лігандами. Отже, у водних об'єктах з дефіцитом розчиненого кисню слід очікувати не лише сезонних, але й просторових змін вмісту лабільної фракції металів.

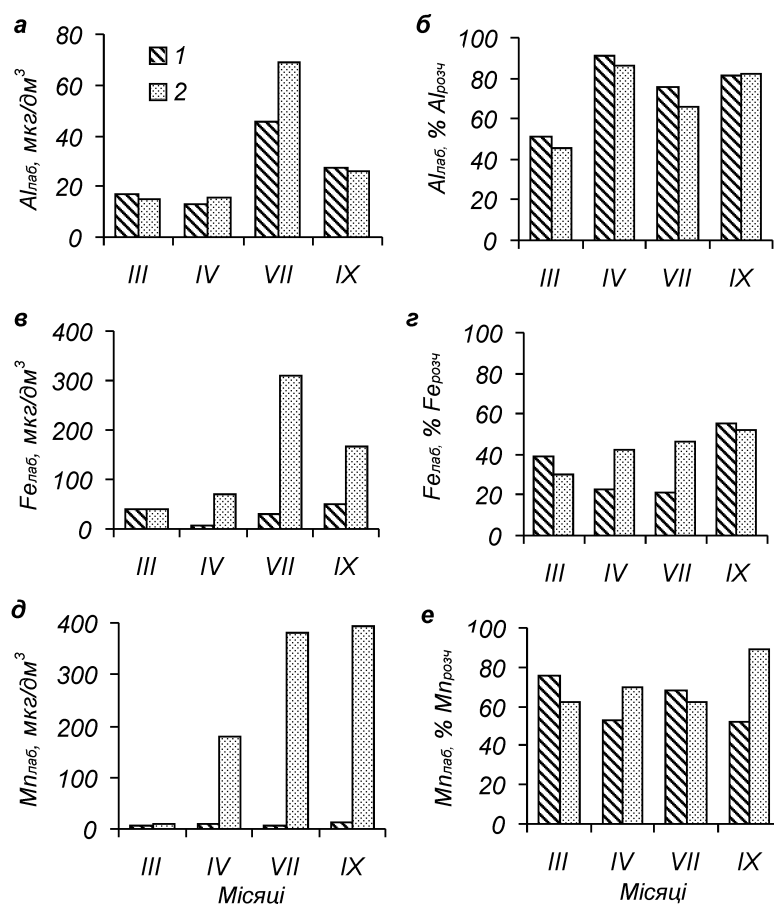


Рис. 7. Середні значення абсолютного (а, в, д) і відносного вмісту (б, г, е) лабільного Al, Fe і Mn у воді поверхневого (1) і придонного (2) шару оз. Вербного протягом 2017 р.

Висновки. Дослідження лабільної фракції металів у поверхневих водах набуває все більшої актуальності з екологічних позицій, оскільки саме вона визначає їхню біологічну активність та доступність для гідробіонтів. Серед наявних аналітичних методів прямого визначення концентрації лабільної фракції металів у природних водах

заслужують на увагу методи інверсійної вольтамперометрії і хемілюмінесцентного аналізу, що характеризуються високою чутливістю та селективністю. Використання фотометричних методів для прямого детектування зазначеної фракції металів призводить до отримання завищених результатів, що зумовлено вилученням певної кількості металу зі складу слабостійких комплексних сполук за участю фотометричного реагента. У досліджуваних водних об'єктах України частка лабільної фракції металів зростає зі зниженням вмісту ГР у воді. В сезонному аспекті збільшення вмісту зазначеної фракції спостерігається, передусім, влітку та восени. У водних об'єктах, які зазнають значного антропогенного впливу, таких сезонних змін не спостерігається. Просторові зміни вмісту лабільної фракції металів за вертикаллю характерні для водних об'єктів, в яких формуються анаеробні умови. За рахунок вторинного забруднення водного середовища вміст лабільної фракції металів, зокрема Al, Fe і Mn, у придонному горизонті води завжди більший, ніж у поверхневому.

Список літератури

1. *Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 271 с.
2. *Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P., Osadcha N., Nabyvanets Yu.* Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
3. *De Paiva Magalhães D., da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F.* Metal bioavailability and toxicity in freshwaters // *Environ. Chem. Lett*, 2015. Vol. 13, N 1. P. 69–87.
4. *Dragun Z., Raspor B., Roje V.* The labile metal concentrations in Sava River water assessed by diffusive gradients in thin films. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2008. Vol. 20, N 1. P. 33–46.
5. *Peakall D., Burger J.* Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2003. Vol. 56. P. 110–121.
6. *Cleven R., Nur Y., Krystek P., van den Berg G.* Monitoring metal speciation in the rivers Meuse and Rhine using DGT. *Water, Air, Soil. Pollut.*, 2005. Vol. 165. P. 249–263.
7. *Campbell P.G.C.* Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* / A.Tessier, D.R. Turner, Eds. IUPAC. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1995. P. 45–102.
8. *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А.* Определение микроколичеств железа в водах хемілюмінесцентным методом. *Журн. аналит. химии*, 1986. Т. 41. С. 498–499.
9. *Набиванець Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. Киев: Наук. думка, 1981. 140 с.
10. *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, N 3. P. 405–412.
11. *Аналитична хімія поверхневих вод* / Б.И. Набиванець та ін. К.: Наукова думка, 2007. 456 с.
12. *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. С. 1613–1617.
13. *Линник П.Н., Набиванець Ю.Б.* Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах. *Гидробиол. журн.*, 1988. Т. 24, № 1. С. 68–71.
14. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humic substances in surface waters of the Ukraine. *Russian Journal of General Chemistry*, 2013. Vol. 83, N 13. P. 2715–2730.
15. *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.
16. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 542 с.
17. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S.* Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine. *Hydrobiol. J.*, 2014. Vol. 50, N 6. P. 87–107.
18. *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.
19. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами. *Методы и объекты химического анализа*, 2009. Т. 4, № 1. С. 73–84.
20. *Линник Р.П., Запорожец О.А.* Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах. *Экологическая химия*, 2003. Т. 12, № 2. С. 79–92.
21. *Жежеря В.А., Линник П.М., Жежеря Т.П.* Особливості міграції й

трансформації біогенних речовин і сполук металів у воді р. Либідь (м. Київ). Наукові праці УкрНДГМІ, 2014. Вип. 266. С. 45–57.

References

1. Linnik P.N., Nabivanec B.I. Formy migracii metallov v presnyh poverhnostnyh vodah. L.: Gidrometeoizdat, 1986. 271 s.
2. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P., Osadcha N., Nabyvanets Yu. Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
3. De Paiva Magalhães D., da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F. Metal bioavailability and toxicity in freshwaters // Environ. Chem. Lett, 2015. Vol. 13, N 1. P. 69–87.
4. Dragun Z., Raspor B., Roje V. The labile metal concentrations in Sava River water assessed by diffusive gradients in thin films. Chemical Speciation and Bioavailability, 2008. Vol. 20, N 1. P. 33–46.
5. Peakall D., Burger J. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. Ecotoxicol. Environ. Safety, 2003. Vol. 56. P. 110–121.
6. Cleven R., Nur Y., Krystek P., van den Berg G. Monitoring metal speciation in the rivers Meuse and Rhine using DGT. Water, Air, Soil. Pollut., 2005. Vol. 165. P. 249–263.
7. Campbell P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems / A.Tessier, D.R. Turner, Eds. IUPAC. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1995. P. 45–102.
8. Pilipenko A.T., Terleckaja A.V., Bogoslovskaja T.A. Opredelenie mikrokolichestv zheleza v vodah hemiljuminescentnym metodom. Zhurn. analit. himii, 1986. T. 41. S. 498–499.
9. Nabivanec B.I., Linnik P.N., Kalabina L.V. Kineticheskie metody analiza prirodnyh vod. Kiev: Nauk. dumka, 1981. 140 s.
10. 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, N 3. P. 405–412.
11. Analitichna khimiia poverkhnevyykh vod / B.J. Nabyvanets' ta in. K.: Naukova dumka, 2007. 456 s.
12. Savranskij L.I., Nadzhafova O.Ju. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksobrazovaniya Cu, Fe i Al s hromazurolokom S v prisutstvii smesi kationnogo i neionogennogo PAV. Zhurn. analit. himii, 1992. T. 47. S. 1613–1617.
13. Linnik P.N., Nabivanec Ju.B. Primenenie metoda inversionnoj vol'tamperometrii dlja opredeleniya svobodnyh i svyazannyh v komplekisy ionov cinka i svinca v prirodnyh vodah. Gidrobiol. zhurn., 1988. T. 24, № 1. S. 68–71.
14. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humic substances in surface waters of the Ukraine. Russian Journal of General Chemistry, 2013. Vol. 83, N 13. P. 2715–2730.
15. Debejko E.V., Rjabov A.K., Nabivanec B.I. Prjamoje fotometricheskoe opredelenie rastvorimyh belkov v prirodnyh vodah. Gidrobiol. zhurn., 1973. T. 9, № 6. S. 109–113.
16. Rukovodstvo po himicheskomu analizu poverhnostnyh vod sushi / Pod red. A.D. Semenova. L.: Gidrometeoizdat, 1977. 542 s.
17. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S. Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine. Hydrobiol. J., 2014. Vol. 50, N 6. P. 87–107.
18. 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.
19. Linnik P.N., Zhezherja V.A., Linnik R.P. O nekotoryh osobennostjakh kompleksobrazovaniya Al(III) s gumusovymi veshhestvami. Metody i ob#ekty himicheskogo analiza, 2009. T. 4, № 1. S. 73–84.
20. Linnik R.P., Zaporozhec O.A. Sravnitel'naja ocenka raschetnyh i jeksperimental'nyh dannyh o sosushhestvujushhih formah zheleza, kobal'ta i nikelja v presnyh poverhnostnyh vodah. Jekologicheskaja himija, 2003. T. 12, № 2. S. 79–92.
21. Zhezheria V.A., Lynnyk P.M., Zhezheria T.P. Osoblyvosti mihratsii j transformatsii biohennykh rehovyn i spolk metaliv u vodi r. Lybid' (m. Kyiv). Naukovi pratsi UkrNDHMI, 2014. Vyp. 266. S. 45–57.

Лабільна фракція металів у різнотипних водних об'єктах України залежно від вмісту і компонентного складу розчинених органічних речовин та її біологічна роль

Жежеря В.А., Линник П.М., Линник Р.П.

Розглянуто результати досліджень вмісту лабільної фракції розчинених Al, Fe, Cu, Mn, Zn і Pb у різнотипних водних об'єктах України. Встановлено зростання масової частки лабільної фракції зазначених металів у воді зі зниженням концентрації гумусових речовин. Виявлено вплив сезонних змін компонентного складу розчинених органічних речовин на її вміст. Максимальні значення лабільної фракції металів характерні, зазвичай, для літньо-осінньої пори року. У забруднених водних об'єктах подібних сезонних змін не виявлено. У водоймах з дефіцитом розчиненого кисню у придонному шарі води масова частка лабільної фракції металів, зокрема Al, Fe і Mn, значно більша, ніж у поверхневому. Обговорюється можливість використання різних аналітичних методів для дослідження лабільної фракції металів. Рекомендовано використання методів інверсійної вольтамперометрії і хемілюмінесцентного аналізу для отримання коректних

результатів. За неможливості застосування цих методів необхідне вилучення лабільної фракції з природної води з подальшим її детектуванням за допомогою інших методів аналізу.

Ключові слова: лабільна фракція; метали; розчинені органічні речовини; гумусові речовини; вуглеводи; білкові сполуки; поверхневі води.

Лабильная фракция металлов в разнотипных водных объектах Украины в зависимости от содержания и компонентного состава растворенных органических веществ и ее биологическая роль

Жежеря В.А., Линник П.Н., Линник Р.П.

Рассмотрены результаты исследований содержания лабильной фракции растворенных Al, Fe, Cu, Mn, Zn и Pb в разнотипных водных объектах Украины. Установлено рост массовой доли лабильной фракции указанных металлов в воде со снижением концентрации гумусовых веществ. Выявлено влияние сезонных изменений компонентного состава растворенных органических веществ на ее содержание. Максимальные значения лабильной фракции металлов характерны, как правило, для летне-осеннего периода года. В загрязненных водных объектах подобных сезонных изменений не выявлено. В водоемах с дефицитом растворенного кислорода в придонном слое воды массовая доля лабильной фракции металлов, в частности Al, Fe и Mn, существенно превышает таковую в поверхностном горизонте. Обсуждается возможность использования различных аналитических методов для исследования лабильной фракции металлов. Рекомендовано использование методов инверсионной вольтамперометрии и хемилюминесцентного анализа для получения корректных результатов. В случае невозможности применения этих методов необходимо извлечение лабильной фракции из природной воды с дальнейшим ее детектированием с помощью других методов анализа.

Ключевые слова: лабильная фракция; металлы; растворенные органические вещества; гумусовые вещества; углеводы; белковые соединения; поверхностные воды.

The labile fraction of metals in various types of water bodies in Ukraine, depending on the concentration and component composition of dissolved organic substances and its biological role

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

There were considered the results of study of the labile fraction of dissolved Al, Fe, Cu, Mn, Zn and Pb in Ukrainian water bodies of different types. It was established that the share of the labile fraction of these metals increases in water when the concentration of humic substances decreases. The influence of seasonal changes in the composition of dissolved organic substances on the labile fraction content was revealed. The maximum values of the labile fraction of metals were typical, as a rule, for summer and autumn. In the contaminated water bodies such seasonal changes were not revealed. In water bodies with deficiency of dissolved oxygen in the bottom layer the share of labile fraction of metals, in particular Al, Fe and Mn, were significantly bigger than in the surface layer. The possibility of using different analytical methods to study the labile fraction of metals was discussed. It was recommended to use methods of inversion voltammetry and chemiluminescence analysis to obtain correct results. If these methods can not be used, you should extract the labile fraction from the water with further detection by other analytical methods.

Keywords: labile fraction; metals; dissolved organic substances; humic substances; carbohydrates; protein compounds; surface waters.

Надійшла до редколегії 03.05.2018