

УДК (556.531.4:546.3) (543.38)

П.М. ЛИННИК, Т.О. ВАСИЛЬЧУК, В.П. ОСИПЕНКО, О.В. ЗУБКО

Інститут гідробіології НАН України
пр-т Героїв Сталінграда, 12, Київ 04210

ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ ЯК ВАЖЛИВИЙ ЧИННИК У МІГРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Наведено дані щодо концентрації окремих груп POP у водосховищах Дніпра і деяких озер м. Києва. Відмічено високий ступінь зв'язування важких металів, за винятком мангану, в органічні комплексні сполуки. У водосховищах Дніпра переважна частина металів знаходиться у складі комплексів з ГР, а в озерах їх зв'язування відбувається за участю як ГР, так і вуглеводів.

Ключові слова: органічні речовини, важкі метали, водосховища, озера

Природні поверхневі води завжди містять певну кількість органічних речовин (ОР), компонентний склад яких надзвичайно різноманітний і залежить від джерел їхнього походження (алохтонні або автохтонні). Серед багаточисленних органічних сполук знаходяться як високомолекулярні (полісахариди, білки, вітаміни, гумусові речовини), так і низькомолекулярні (прості редуковані сахари, аміно- і карбонові кислоти, аміни тощо) речовини.

ОР поверхневих водойм відіграють надзвичайно важливу роль у формуванні якості води, функціонуванні і розвитку гідробіонтів. Вони є джерелом багатьох поживних речовин, впливають на шляхи міграції та розподілу елементів, включаючи важкі метали, між абіотичними компонентами водних екосистем і дуже часто сприяють детоксикації забруднювальних речовин як органічного, так і неорганічного характеру.

У цій роботі на прикладі водосховищ Дніпра та озерних систем м. Києва проведено узагальнення результатів багаторічних досліджень щодо компонентного складу і ролі ОР у міграції важких металів.

Матеріал і методи досліджень

Об'єктами досліджень були водосховища дніпровського каскаду та деякі озера м. Києва (Вербне і Тельбін). Загальний вміст розчинених органічних речовин (РОР) оцінювали за величинами біхроматної окиснюваності (БО) води, а для встановлення компонентного складу РОР та особливостей розподілу металів серед органічних комплексних сполук застосовували схему систематичного аналізу з використанням методів іонообмінної і гель-хроматографії [6]. Вміст гумінових і фульвокислот (ГК і ФК), білковоподібних речовин (БПР), вуглеводів і БО у пробах води визначали відповідно до методик [1, 4, 5]. Концентрацію металів у складі кислотної (переважно ГР), основної (головним чином, білокподібні речовини) і нейтральної (в основному, вуглеводи) фракцій РОР визначали за допомогою методів анодної інверсійної вольтамперометрії (Zn, Pb) і хемілюмінесценції (Mn, Cu) [3].

Результати досліджень та їх обговорення

Водосховища дніпровського каскаду належать до високобіопродуктивних, про що свідчить концентрація органічного вуглецю ($C_{орг}$) в їх водах, що знаходиться в широких межах і становить, залежно від пори року 5,4–23,6 мг С/дм³ [2]. Формування компонентного складу ОР відбувається за рахунок органічних сполук, що надходять з поверхневим стоком і ґрунтовими водами, та тих, що утворюються внаслідок внутрішньоводоймових процесів.

Дніпровські водосховища відрізняються від інших водних об'єктів України підвищеним вмістом у воді ГР, максимальні концентрації яких характерні для Київського водосховища (табл. 1). Вниз по каскаду водосховищ концентрація ГР знижується і в Каховському водосховищі вона в 2–3 рази нижча, ніж у Київському.

Концентрація БПР і вуглеводів у воді водосховищ залежить, здебільшого, від інтенсивності внутрішньоводоймових процесів. Спостерігається зворотний зв'язок між вмістом ГР і БПР. Так, найменші середні концентрації БПР характерні для Київського водосховища (0,30 мг/дм³), а максимальні (0,80 мг/дм³) – для Каховського. Проте вміст вуглеводів був найбільшим у воді Київського, а найменшим у воді Каховського водосховища (табл. 1).

Загальний вміст РОР у воді озер м. Києва (Вербне і Тельбін) згідно даних БО не поступається їх концентрації у водосховищах Дніпра, а іноді навіть є вищим (табл. 2). Однак, у складі РОР

ПРІСНОВОДНА ГІДРОБІОЛОГІЯ

значно менше ГР, а вуглеводів більше, ніж у водосховищах Дніпра (табл. 1), що свідчить про переважне його формування за рахунок внутрішньоводоймових процесів та антропогенного навантаження.

Таблиця 1

Компонентний склад РОР води дніпровських водосховищ в літньо-осінній період

Водосховища	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	БПР, мг/дм ³	Вуглеводи, мг/дм ³
Київське	<u>0,75–1,41</u> 1,19	<u>23,3–47,35</u> 31,14	<u>0,23–0,35</u> 0,30	<u>0,52–2,67</u> 1,44
Канівське	<u>0,53–1,30</u> 0,89	<u>21,90–25,11</u> 21,00	<u>0,29–0,61</u> 0,53	<u>0,43–1,86</u> 1,25
Кременчуцьке	<u>0,23–0,82</u> 0,39	<u>15,33–28,70</u> 17,63	<u>0,09–1,41</u> 0,71	<u>0,32–1,59</u> 1,17
Каховське	<u>0,10–0,58</u> 0,33	<u>5,05–18,78</u> 14,53	<u>0,45–1,76</u> 0,80	<u>0,33–1,67</u> 1,11

Примітки: цифри, що над рискою – граничні величини, під рискою – середні значення.

Таблиця 2

Концентрація РОР у воді озер м. Києва у 2008–2009 рр.

Пори року	БО, мг О/дм ³	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	БПР, мг/дм ³	Вуглеводи, мг/дм ³
<i>оз. Вербне</i>					
весна	26,4–47,0	0,3–0,4	3,5–4,6	0,5–0,9	1,0–2,7
літо	49,0–51,7	0,1–0,2	3,2–3,5	0,9–1,3	3,5–4,5
осінь	24,3–40,3	0,4–0,5	4,1–4,9	0,5–0,7	1,2–2,5
<i>оз. Тельбін</i>					
весна	34,6–54,7	0,5–0,6	4,8–6,2	0,3–0,9	0,7–2,9
літо	58,9–64,0	0,3–0,4	5,7–8,2	0,7–1,1	2,2–4,0
осінь	51,2–62,4	0,5–0,6	6,7–7,6	0,3–0,4	1,7–2,5

Нааявність високих концентрацій РОР у воді досліджуваних водосховищ і озер є причиною активного комплексоутворення за їхньою участю. Завдяки зв'язуванню у комплексні сполуки значна частина металів, за винятком мангану, знаходиться у розчиненому стані, що підвищує їх міграційну здатність. Ступінь зв'язування іонів металів у комплекси з РОР досягає 70–98%. Тому частка лабільної фракції металів (як найбільш токсичної), до якої належать вільні (гідратовані) іони, гідросокомплекси, а також слабкостійкі органічні комплекси, зазвичай, невисока (рис. 1). Лише для мангану вона набагато більша – 40–90% у воді Канівського водосховища і 60–80% у воді оз. Тельбін.

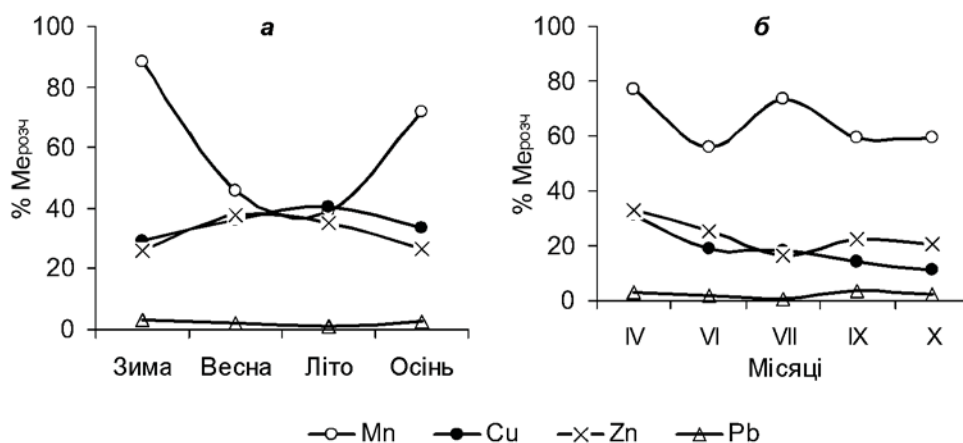


Рис. 1. Частка лабільної фракції металів у воді Канівського водосховища (а) і оз. Тельбін (б) у різні пори року

Першочергова роль у комплексоутворенні у водосховищах Дніпра належить ГР як найпоширенішій фракції РОР. З цими природними лігандами зв'язується від 50 до 80% металів, 328 ISSN 2078-2357. Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол., 2010, № 2 (43)

виявлених у складі органічних комплексних сполук. Нариклад, нижче наведено дані (рис. 2) щодо розподілу металів серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи у воді досліджуваних водних об'єктів. У водосховищах спостерігається домінування аніонних комплексів металів, що підтверджує переважне їхнє зв'язування з ГР. В озерних системах, в яких вміст ГР значно нижчий, частка комплексних сполук металів з ними менша, хоч і переважає серед інших. Одночасно зростає відносний вміст нейтральних комплексів, досягаючи 27–36% у загальному балансі зв'язаних з РОР металів.

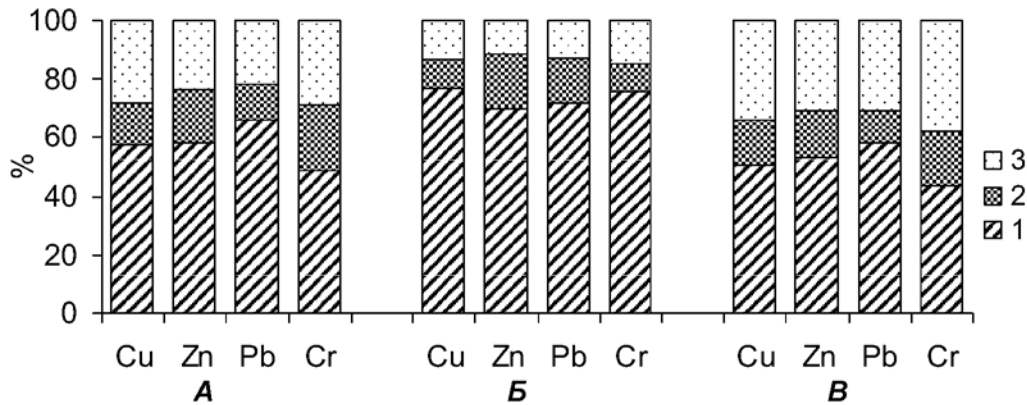


Рис. 2. Співвідношення різних за хімічною природою комплексних сполук металів у воді Канівського (А) і Запорізького (Б) водосховищ та оз. Тельбін (В) у 2007–2009 рр.: 1 – аніонні, 2 – катіонні, 3 – нейтральні комплекси

ГК, зв'язуючи певну частину металів, сприяють їхньому накопиченню у донних відкладах водойм внаслідок більш притаманної їм адсорбції на завислих частинках. Однак частка ГК у загальному балансі РОР та ГР незрівнянно більша, ніж ГК, а сорбуються вони зависло меншою мірою. Тому фульватні комплекси металів можуть тривалий час знаходитися в розчиненому стані. Навесні, коли концентрація ГР досягає максимальних значень, частка комплексів металів з цими природними органічними лігандами, зазвичай, найбільша (рис. 3).

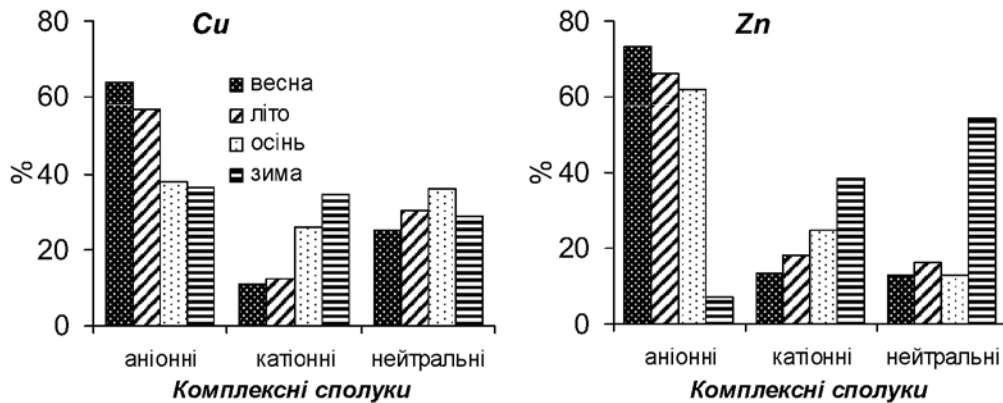


Рис. 3. Частка аніонних, катіонних і нейтральних комплексів міді і цинку у воді Канівського водосховища у різні пори 2007 р.

Висновки

У водосховищах дніпровського каскаду та озерних ситемах м. Києва загальна концентрація РОР характеризується достатньо високими показниками, що свідчить про високу біопродуктивність зазначених водойм. Однак за вмістом окремих груп ОР досліджувані водойми істотно відрізняються. Так, у водосховищах Дніпра концентрація ГР у декілька разів вища, ніж в озерах. Водночас, вміст вуглеводів приблизно в 2,0–2,5 рази менший, ніж в озерних системах.

Наявність високих концентрацій ОР у досліджуваних водоймах – один з вагомих чинників у міграції важких металів у розчиненому стані. Більшу частину з них, за винятком мангану, виявлено у складі комплексних сполук з РОР. Завдяки цьому частка лабільної фракції металів як потенційно токсичної, зазвичай, незначна. Основну роль у комплексоутворенні у досліджуваних водосховищах і озерах відіграють ГР. Однак частка металів, зв'язаних з ними, у воді водосховищ є більшою, ніж в озерах. Проте в озерних системах помітнішим стає комплексоутворення за участю нейтральної фракції РОР.

Завдяки високому ступеню зв'язування важких металів у комплекси з РОР, зокрема з ГР, слід очікувати зниження їхньої потенційної токсичності, оскільки у зв'язаному стані метали втрачають як хімічну, так і біологічну активність.

1. *Дебейко Е.В.* Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах / Е.В. Дебейко, А.К. Рябов, Б.И. Набиванец // Гидробиол. журн. – 1973. – Т. 9, № 6. – С. 109–113.
2. *Денисова А.И.* Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования / А.И. Денисова. – К.: Наук. думка, 1979. – 292 с.
3. *Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод* / За ред. В.Д. Романенка. – К.: ЛОГОС, 2006. – 408 с.
4. *Попович Г.М.* Сорбционное концентрирование и спектрофотометрическое определение гуминовых и фульвокислот в водах : автореф. дис. ... канд. хим. наук; 02.00.02 “Аналитическая химия”/ Г.М. Попович. – Киев, 1990. – 23 с.
5. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
6. *Сироткина И.С.* 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. 1626–1632.

П.Н. Линник, Т.О. Васильчук, В.П. Осипенко, О.В. Зубко

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА КАК ВАЖНЫЙ ФАКТОР В МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Приведены данные о концентрации отдельных групп РОВ в водохранилищах Днепра и некоторых озер г. Киева. Отмечена высокая степень связывания тяжелых металлов, за исключением марганца, в органические комплексные соединения. В водохранилищах Днепра большая часть металлов обнаружена в составе комплексов с ГВ, а в озерах их связывание происходит с участием как ГВ, так и углеводов.

Ключевые слова: органические вещества, тяжелые металлы, водохранилища, озера

P.M. Linnik, T.O. Vasil'chuk, V.P. Osipenko, O.V. Zubko

Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, Kyiv

ORGANIC MATTERS AS IMPORTANT FACTOR IN MIGRATION OF HEAVY METALS IN SURFACE-WATER

Data about concentration of the separate groups of DOM in the Dnieper reservoirs and some lakes of Kiev are given. The high degree of binding of heavy metals, except manganese, in organic complex compounds is marked. The main part of metals in the Dnieper reservoirs is founded as complexes with HS, but in the lakes the complexation of metals occurs both with HS and carbohydrates.

Key words: organic matters, heavy metals, storage pools, lakes