

УДК [556.531.4 + 574.64] (28)

П. Н. Линник**СОДЕРЖАНИЕ ЛАБИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КАК ВАЖНЫЙ
ЭЛЕМЕНТ ПРИ ОЦЕНКЕ ИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ТОКСИЧНОСТИ**

Обсуждены результаты многолетних исследований содержания лабильной фракции металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) в поверхностных водах Украины с применением высокочувствительных хемилюминесцентных методов анализа и метода анодной инверсионной вольтамперометрии. Отмечено, что данные о концентрации свободных (гидратированных) ионов металлов как наиболее токсичной формы необходимы для оценки их потенциальной токсичности и эколого-токсикологической ситуации в водоёмах. Показано, что лабильная фракция металлов, за исключением марганца, составляет, как правило, незначительную часть в общем содержании их растворенных форм. Рассмотрены сезонные аспекты динамики свободных ионов металлов в исследованных водных объектах, а также дана оценка потенциальной токсичности металлов в водной среде с учетом содержания их лабильной фракции.

Ключевые слова: металлы, лабильная фракция, свободные ионы, комплексообразование, гумусовые вещества, потенциальная токсичность, водохранилища, лиманы, озера.

На современном этапе изучение металлов-токсикантов в поверхностных водоёмах все еще ограничивается определением их общего содержания, хотя известно, что такой информации явно недостаточно для понимания путей их миграции, трансформации и распределения в абиотических компонентах водных экосистем, а также для оценки их токсичности для гидробионтов [9, 14, 15, 19, 20, 22, 23, 26, 27]. Это обусловлено тем, что в связанном состоянии металлы теряют свою химическую и биологическую активность, что неоднократно подтверждалось в опытах по биотестированию [12, 21, 25, 27, 33, 35]. Так, токсичность дунайской воды для дафний (*Daphnia magna* Straus) существенно снижается после ее отстаивания и седиментации взвешей [21]. В то же время известно, что из-за высоких показателей мутности дунайской воды большая часть токсикантов находится в ней в составе взвешенных частиц [1]. Существенное влияние на биодоступность и токсичность металлов оказывает комплексообразование с природными органическими лигандами. Так, токсического действия ионов Cu^{2+} в опытах с дафниями практически не наблюдалось после их полного связывания в комплексы с гуминовыми кислотами (ГК) [12].

© Линник П. Н., 2010

В настоящее время общеизвестно, что токсичность металлов в природной водной среде зависит не от их общей концентрации, а от форм нахождения [9, 14, 15, 23, 24, 30]. Наибольшую токсичность для водных организмов проявляют свободные (гидратированные) ионы металлов и их гидроксокомплексы, составляющие так называемую лабильную фракцию. К ней часто относят еще и слабоустойчивые комплексы металлов с природными органическими лигандами, способные к диссоциации в приэлектродном пространстве при определении металлов полярографическими методами [28, 32].

Токсичность поливалентных металлов зависит от степени их окисления в водной среде. Чаще всего металлам с более высокой степенью окисления свойственна бóльшая токсичность (например, Cr(VI) и V(V) более токсичны по сравнению с Cr(III) и V(IV)) [5, 13, 26]. Высокой токсичностью обладают металлорганические соединения, так называемые продукты метилирования, свойственные таким металлам, как Hg, Pb, Sn. Металлорганические соединения растворимы в липидах, поэтому легко проникают через клеточную мембрану в организмы гидробионтов [9].

Природная водная среда обладает уникальной способностью «нейтрализации» токсического действия металлов. Такая «нейтрализация» достигается, прежде всего, за счет процессов адсорбции и комплексообразования, происходящих в водоёмах. Детоксикация металлов происходит вследствие снижения концентрации их свободных ионов. Следует заметить, что эта форма металлов намного активнее сорбируется взвешенными частицами, чем комплексные соединения с природными органическими лигандами [7]. Среди комплексообразующих лигандов природных вод наибольшей способностью к детоксикации металлов обладают гумусовые вещества (ГВ), главным образом фульвокислоты (ФК) — наиболее распространенная группа растворенных органических веществ (РОВ) поверхностных вод [29, 31].

Безусловно, степень токсичности того или иного металла может быть установлена лишь путем биотестирования. Однако результаты многочисленных исследований показывают, что данные биотестирования и прямого определения концентрации свободных (гидратированных) ионов нередко совпадают или весьма близки. Последнее свидетельствует о том, что токсичность металлов в водной среде определяется главным образом этой формой их нахождения [12, 34, 35].

В настоящее время для определения металлов в природных водах используются такие высокочувствительные методы, как графитовая пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия (GF-AAS), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), нейтронно-активационный анализ (НАА), вольтамперометрические, хронопотенциометрические и некоторые другие методы [13, 24]. Важным преимуществом первых трёх из них является их пригодность для анализа большого числа элементов. Однако эти методы относятся к дорогостоящим и позволяют определять лишь общее содержание металлов в воде. В совокупности с методами разделения и экстракции они могут быть использованы для исследования сосуществующих форм металлов. При этом увеличивается риск загрязнения проб воды и трансформации отдельных форм металлов в процессе хранения и обработки проб.

Кроме того, существенно повышается стоимость анализов [24]. Следовательно, из большого числа современных методов анализа лишь немногие могут быть применены для анализа лабильной формы металлов, включающей свободные ионы и их слабоустойчивые комплексы. Прежде всего это каталитические (хемилюминесцентные) методы и различные виды инверсионной вольтамперометрии [24, 28]. Они обладают достаточно высокой чувствительностью, позволяющей вести анализ непосредственно в воде без предварительного концентрирования. Кроме того, с помощью этих методов определяется лишь каталитически и электрохимически активная форма металлов, то есть их свободные (гидратированные) ионы и, возможно, некоторая часть упомянутых выше слабоустойчивых комплексов с РОВ, диссоциирующих в процессе анализа [28].

Настоящая работа посвящена вопросу оценки потенциальной токсичности металлов в поверхностных водах и ее сезонной изменчивости с учетом степени их связывания в комплексы с природными органическими веществами и содержания лабильной фракции металлов как наиболее токсичной их формы. Основой такой оценки послужили данные многолетних исследований сосуществующих форм металлов в водоёмах и водотоках Украины.

Материал и методика исследований. Объектами исследований были водохранилища Днепроовского каскада, лиманы северо-западного Причерноморья, устьевые участки рек Дуная и Днестра, а также некоторые озера, находящиеся в черте г. Киева. Отбор проб воды производили с поверхностного (~0,5 м) и придонного (~0,3—0,5 м) слоев воды в разные сезоны года. Свежеотобранные пробы воды подвергали мембранной фильтрации для отделения взвешенной формы металлов. С этой целью использовали мембранные фильтры Супрог (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. После этого в фильтраатах с помощью хемилюминесцентных методов и метода анодной инверсионной вольтамперометрии определяли концентрацию так называемых свободных ионов металлов: Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd [8, 10, 16]. Такие анализы необходимо проводить в максимально сжатые сроки после отбора и фильтрации проб, так как концентрация этой формы металлов существенно снижается со временем из-за адсорбции стенками сосудов, а также окисления, касающегося прежде всего ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} . Впоследствии с помощью хемилюминесцентного определения было установлено, что железо в поверхностных водах мигрирует преимущественно в составе комплексов с РОВ, а вероятность его нахождения в виде свободных ионов Fe^{2+} ничтожно мала [11]. Поэтому концентрацию металлов определяли в лаборатории научно-исследовательского судна сразу же после фильтрации проб воды. При невозможности проведения такого анализа в экспедиционных условиях образцы воды объемом 50—100 см³ замораживали в полиэтиленовых сосудах и доставляли в стационарную лабораторию. Анализ проб воды из озер г. Киева осуществляли, как правило, в день их отбора.

Для определения общего содержания растворенных форм металлов, в том числе и в виде комплексных соединений с РОВ, использовали те же методы анализа. Однако в этом случае необходимым условием было разрушение органических комплексов и высвобождение металлов из их состава, которое достигалось путем фотохимической деструкции РОВ. Для этого пробы

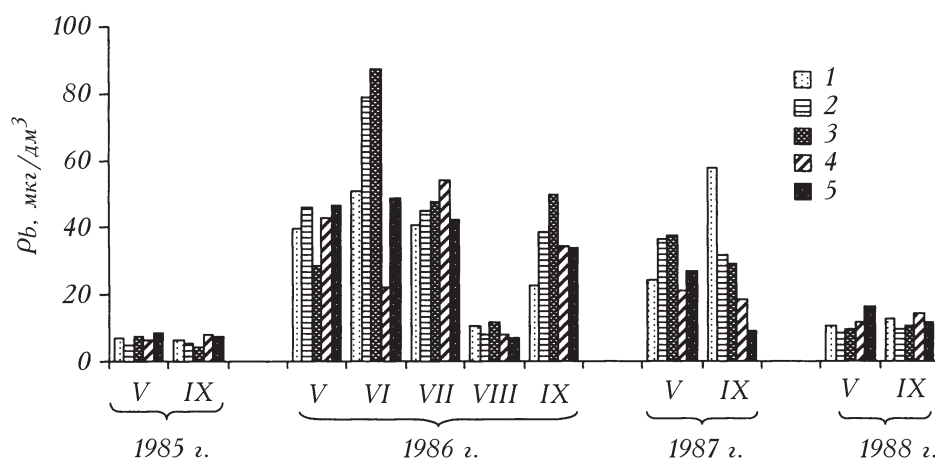
воды объемом 25—30 см³ помещали в кварцевые стаканы, подкисляли их несколькими каплями концентрированной серной кислоты квалификации «х. ч.», добавляли по несколько капель 30%-ного раствора перекиси водорода и облучали УФ-светом на протяжении 2,0—2,5 ч, используя ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000. Концентрацию металлов в составе комплексных соединений с РОВ устанавливали по разнице между общим содержанием растворенных металлов и их содержанием до УФ-облучения. На основании полученных данных рассчитывали степень связывания металлов в комплексы с РОВ.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные об общем содержании металлов в поверхностных водоёмах позволяют оценить лишь уровень их загрязнения и тенденции его изменения в пространственно-временном аспекте. Ранее, с учетом результатов многолетних исследований, мы обращали внимание на тенденцию существенного увеличения концентрации многих тяжелых металлов в поверхностных водах Украины во второй половине 80-х и первой половине 90-х годов прошлого столетия [2]. Однако даже их потенциальную токсичность для водной биоты практически невозможно оценить без соответствующих данных о содержании лабильной фракции. К тому же концентрация этой фракции, как будет показано ниже, меняется посезонно вследствие протекания внутриводоёмных физических, физико-химических и биологических процессов.

Иллюстрацией этого могут быть данные об увеличении концентрации свинца в воде Киевского водохранилища после аварии на Чернобыльской АЭС (рис. 1) и дальнейшей судьбе этого металла в водоёме. Как известно, для «заглушки» аварийного реактора использовались свинецсодержащие материалы. В самом начале после загрязнения водохранилища соединениями свинца большая его часть находилась в растворенном состоянии, достигая 70—80% общего содержания в воде [17], при этом практически весь свинец обнаруживался в составе комплексных соединений с РОВ. В дальнейшем произошло перераспределение свинца между растворенной и взвешенной формами, в результате чего доля взвешенной достигла 45—70%. Преимущественная миграция в составе взвешенных веществ характерна для этого элемента [2, 9]. Со временем содержание свинца в воде снизилось (см. рис. 1), так как значительная его часть, мигрировавшая во взвешенном состоянии, в условиях замедления течения седиментировала со взвесью. Некоторое повышение концентрации свинца наблюдалось и в последующие годы, например в 1991 г. [17], но оно не было столь ощутимым, как в 1986—1987 гг. В настоящее время содержание свинца в воде Киевского водохранилища не превышает его концентрации в доаварийный период, причем доля лабильной фракции является предельно низкой. Это очень важно при оценке эколого-токсикологической ситуации в водоёме.

С падением уровня промышленного производства в Украине загрязненность водных объектов заметно снизилась [18], и это рассматривалось как положительное явление в оздоровлении водной среды как среды обитания гидробионтов. Однако по мере интенсификации промышленного производства возрастает концентрация металлов в воде. В этой связи исследования

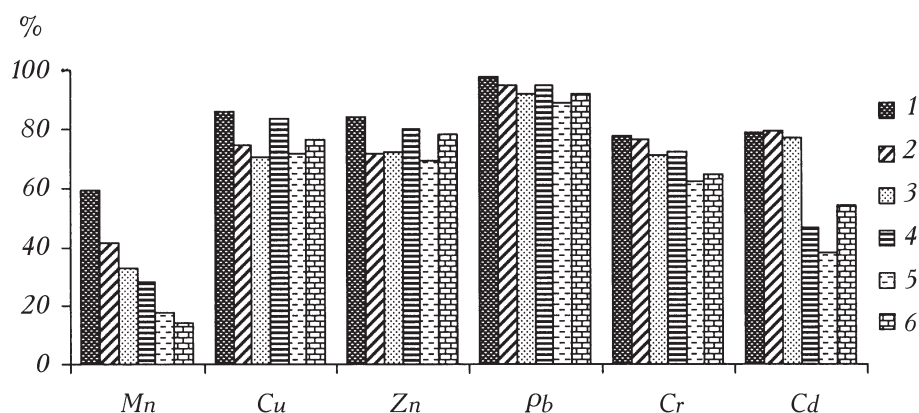


1. Содержание свинца в воде различных участков Киевского водохранилища в 1985—1988 гг.: 1 и 2 — днепровский и припятский рукава, 3 и 4 — средняя и нижняя части, 5 — приплотинный участок.

их миграционной подвижности и распределения в абиотических компонентах водных экосистем не теряют своей актуальности.

Нередко при оценке эколого-токсикологической ситуации в водоёмах сравнивают результаты определения общего содержания металлов в воде с их предельно допустимыми концентрациями (ПДК), что не является корректным и не отражает истинного состояния, поскольку указанные ПДК разрабатывались и устанавливались с учетом воздействия на организмы свободных (гидратированных) ионов металлов как химически и биологически активной формы. В такой ситуации более надежным и обоснованным было бы сравнение с величинами ПДК концентрации свободных ионов металлов, содержащихся в данной природной воде. Часто содержание этой формы металлов в поверхностных водах характеризуется достаточно низкими показателями и для надежного определения требует привлечения высокочувствительных методов анализа. В наших исследованиях, как отмечалось выше, применялись хемилюминесцентные методы и анодная инверсионная вольтамперометрия.

Результаты многолетних исследований поверхностных водоёмов и водотоков Украины показали, что большая часть растворенных металлов находится в них в составе комплексных соединений с РОВ различной химической природы и молекулярной массы [2, 5]. Степень связывания исследованных металлов (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Co) в комплексы с природными органическими лигандами достигает 65—98% (рис. 2, 3). Даже такие металлы, как Co(II) и Cd(II), обладающие менее выраженной способностью к комплексообразованию, в растворенном состоянии находятся преимущественно в виде органических комплексов, доля которых в водохранилищах Днестра и устьевой области Дуная достигает соответственно 83—88 и 60—80%. Наибольшая степень связывания в комплексы свойственна железу и свинцу. В то же время марганец характеризуется наименьшими показателями связывания в комплексы и в растворенном состоянии преобладает в виде свободных



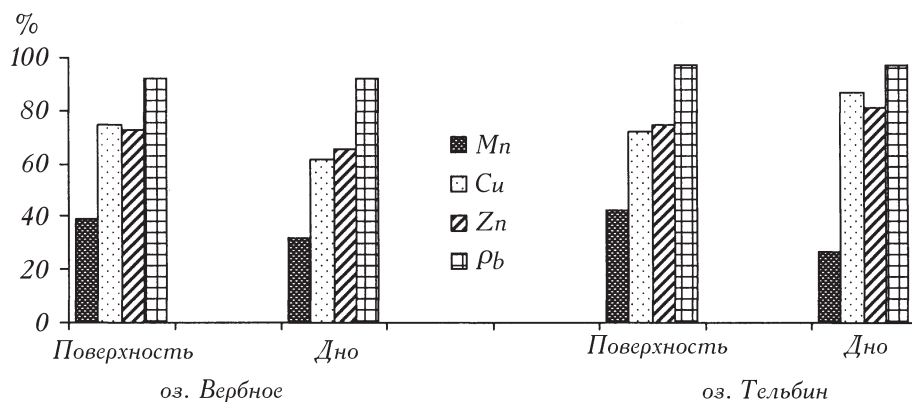
2. Степень связывания ионов металлов в комплексы с РОВ (%) в некоторых водоёмах Украины: 1, 2, 3 — Киевское, Кременчугское и Каховское водохранилища; 4 — Днепровско-Бугский лиман; 5 — Днепровский лиман; 6 — Килийская дельта Дуная.

ионов Mn^{2+} . Степень его связывания в комплексы снижается вниз по каскаду днепровских водохранилищ, в водоёмах юга Украины она не превышает 15—25% (см. рис. 2, 3).

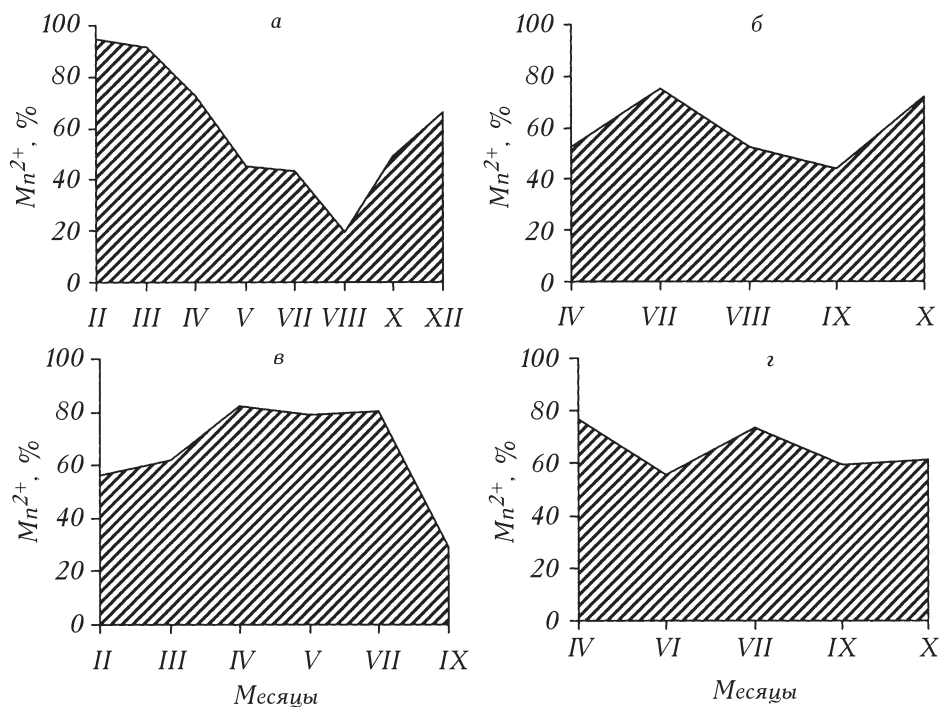
Важно также отметить, что металлы с переменной степенью окисления, в частности ванадий, хром и молибден, также преобладают в водохранилищах Днепра в составе комплексов с РОВ [5]. Наибольший вклад в комплексообразование вносят гумусовые вещества, главным образом фульвокислоты. Обладая определенными восстановительными свойствами, они способны восстанавливать поливалентные металлы до более низких степеней окисления с дальнейшим образованием комплексов с их восстановленными формами [4].

Степень связывания ионов металлов в комплексы имеет некоторую сезонную выраженность, что связано с изменениями компонентного состава РОВ. Ниже (рис. 4—6) в качестве примера приведены данные об относительном содержании лабильной формы металлов, включая их свободные ионы, в воде некоторых водных объектов в различные сезоны года.

В наименьшей степени подвержен комплексообразованию марганец, о чем уже упоминалось выше. В воде Киевского водохранилища наибольшее содержание свободных ионов Mn^{2+} приходится на зимний период, когда в водоёме ощущается острый дефицит растворенного кислорода и формируются анаэробные условия. Заметное их связывание в комплексы наблюдается весной и летом при увеличении в воде концентрации ГВ и других органических соединений, включая продукты метаболизма. К тому же Киевское водохранилище отличается от других водохранилищ Днепровского каскада повышенным содержанием ГВ. В Каховском водохранилище доля свободных ионов Mn^{2+} достигает в среднем около 60%. Несколько меньшие ее величины отмечены в конце лета и в начале осени.

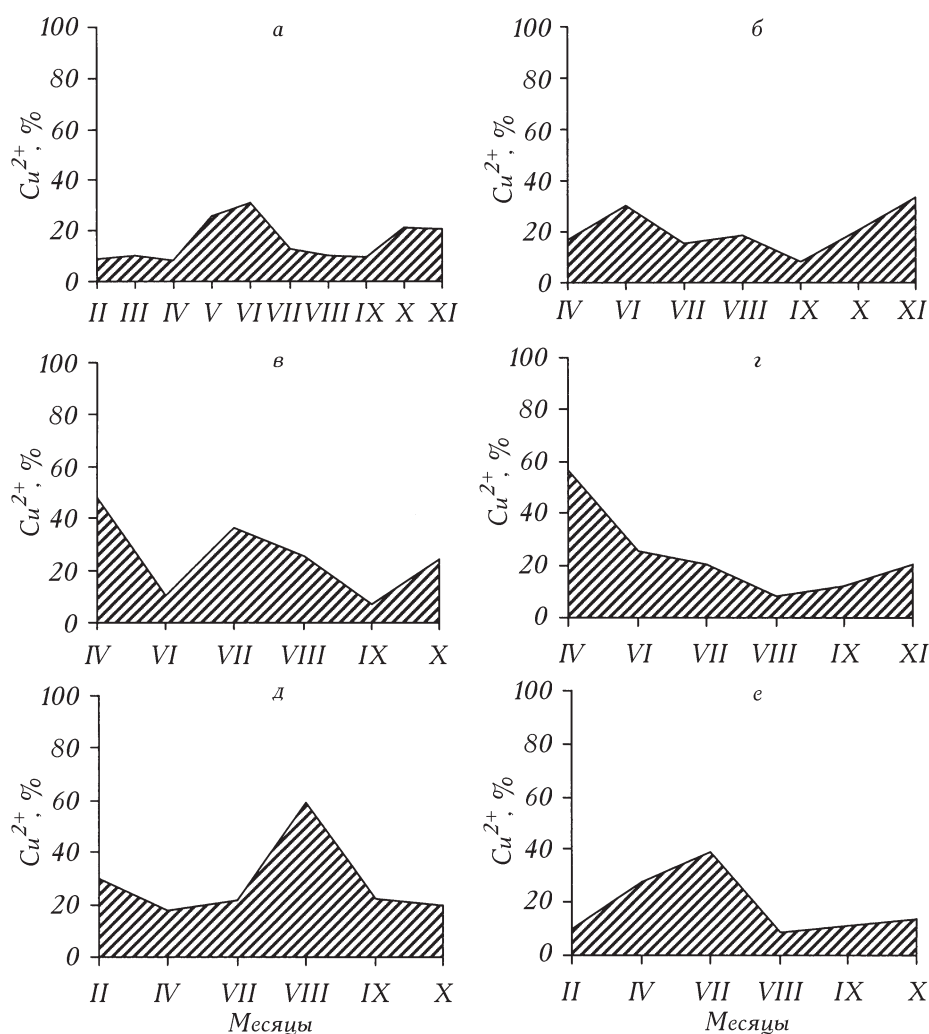


3. Степень связывания ионов металлов в комплексы с РОВ (%) в озерах г. Киева.



4. Сезонная динамика относительного содержания свободных ионов марганца (% $Mn_{раств}$) в воде Киевского (а) и Каховского (б) водохранилищ, озер Вербное (в) и Тельбин (г).

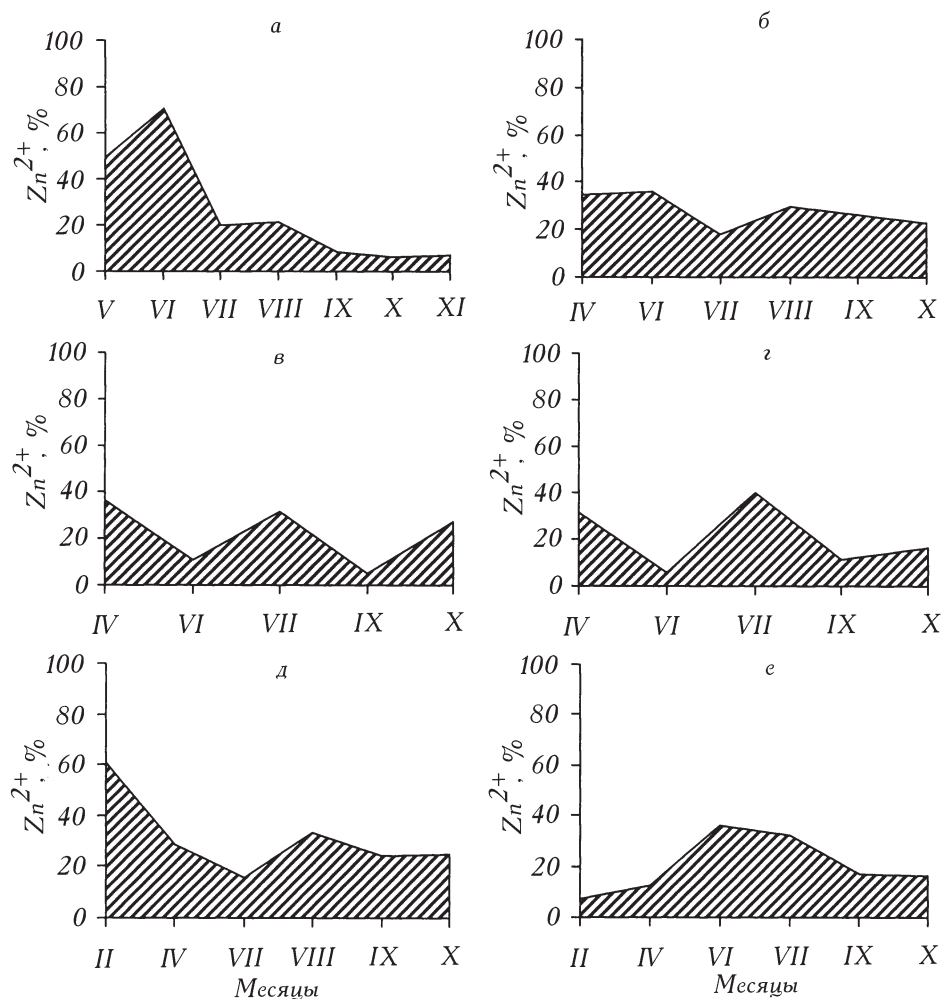
В озерных водах четко выраженной сезонной динамики содержания свободных ионов Mn^{2+} не наблюдается, весной и летом преобладает эта форма металла. Низкая степень связывания $Mn(II)$ в комплексы в исследованных озерах обусловлена, с одной стороны, намного меньшим содержанием ГВ в их воде по сравнению с днепровскими водохранилищами, а с другой — формированием в придонных слоях воды анаэробных условий, вслед-



5. Сезонная динамика относительного содержания свободных ионов меди (% $Cu_{\text{раств}}$) в воде Киевского (а), Каневского (б), Кременчугского (в), Запорожского (г) и Каховского (д) водохранилищ и Днепровско-Бугского лимана (е).

ствие чего марганец интенсивно мигрирует из донных отложений в придонную воду преимущественно в виде свободных ионов Mn^{2+} .

Что же касается других исследованных нами металлов, то установить четко выраженную закономерность изменения доли их лабильных форм оказалось затруднительно. Чаще всего концентрация свободных ионов металлов увеличивается в первой половине лета. Это можно проследить на примере меди в воде днепровских водохранилищ (см. рис. 5). В то же время доля лабильной фракции цинка заметно возрастает весной и в первой половине лета и снижается к концу лета и осенью (см. рис. 6). Это прослеживается как в водохранилищах Днестра, так и в озерных системах г. Киева.



6. Сезонная динамика относительного содержания свободных ионов цинка (% $Zn_{раств}$) в воде Каневского (а), Кременчугского (б), Запорожского (в) и Каховского (г) водохранилищ, Днепровско-Бугского (д) и Днестровского (е) лиманов.

Доля свободных ионов металлов чаще всего выше в придонных слоях воды, что было установлено для Днепровско-Бугского лимана и озер г. Киева. Такое явление может объясняться особенностями поступления металлов из донных отложений. Если их миграция обусловлена влиянием комплексообразования, то вполне вероятно, что подавляющая часть растворенных металлов, поступающих из донных отложений, будет находиться в составе комплексных соединений. При взаимодействии с донными отложениями воды с повышенным содержанием солей или с низкими значениями рН (5,0—6,0) миграция металлов происходит преимущественно в виде их свободных ионов. В таких условиях доля этой формы металлов в общем содержании растворенных форм может существенно повышаться, в чем убеждают результаты экспериментальных исследований [3, 6]. Однако при наличии у дна сероводорода содержание свободных ионов металлов существенно

снижается и они практически не обнаруживаются даже высокочувствительными хемилюминесцентными методами и методом анодной инверсионной вольтамперометрии, что обусловлено образованием малорастворимых сульфидов. Примером этого может быть озерная система Тельбин, где свободные ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} практически отсутствовали в придонном слое воды, в котором накапливался сероводород.

Свинец в исследованных нами водных объектах находится главным образом в виде комплексных соединений с РОВ (см. рис. 2, 3). Доля свободных ионов Pb^{2+} не превышает 3—8% $\text{Pb}_{\text{раств}}$, что является отличительной чертой поведения и миграции этого металла в поверхностных водоёмах.

Ранней весной, при максимальном содержании ГВ в воде, степень связывания металлов в комплексы характеризуется, как правило, достаточно высокими значениями. По мере снижения концентрации ГВ и в отсутствие заметного накопления в воде других групп органических веществ, что характерно для первой половины лета, степень связывания ионов металлов в комплексы уменьшается, а доля их лабильной фракции увеличивается. Следовательно, в этот период роль РОВ в комплексообразовании уменьшается. Об этом свидетельствуют и результаты экспериментальных исследований по изучению потенциальной комплексообразующей способности РОВ в различные сезоны года. Показано, что самые низкие ее величины приходится на конец весны и первую половину лета. К концу лета и осенью степень связывания металлов в комплексы повышается за счет участия в комплексообразовании не только ГВ, но и других групп РОВ (например, белковоподобных соединений, углеводов и др.).

Однако возможны и отклонения от такой динамики соотношения свободных ионов металлов и их комплексов с РОВ. Так, постоянно низкие величины содержания лабильной формы меди в воде Киевского водохранилища (5—30% $\text{Cu}_{\text{раств}}$) в 2008 г. существенно изменились. Весной (май) доля лабильной фракции составляла около 40%, а осенью (сентябрь и октябрь) она возросла соответственно до 50 и 70% $\text{Cu}_{\text{раств}}$, что следует рассматривать как некое «аномальное» явление, труднообъяснимое с химической точки зрения. Безусловно, в таких случаях задействуются другие пути связывания свободных ионов металлов, в частности адсорбция на взвешенных частицах и поверхности донных отложений.

Таким образом, в водоёмах с высоким содержанием РОВ подавляющая часть растворенных металлов находится в связанном состоянии вследствие комплексообразования, в котором первостепенную роль играют ГВ. Увеличение концентрации лабильной формы металлов в отдельные сезоны года следует рассматривать как некий неблагоприятный фактор в функционировании водных экосистем, поскольку токсичность водной среды может усиливаться. В абсолютном выражении содержание лабильной формы металлов зачастую незначительно и составляет порядка нескольких микрограммов в 1 дм^3 . Нередко это ниже величин ПДК металлов для водоёмов рыбохозяйственного назначения. Поэтому можно предположить, что возрастание токсичности воды будет не настолько ощутимым и не приведет к гибели гидробионтов. Однако увеличение антропогенной нагрузки на водоёмы, в

том числе за счет соединений тяжелых металлов, может быть причиной существенного возрастания доли их лабильной фракции как наиболее токсичной формы в периоды наименьшей комплексообразующей способности РОВ. В таких случаях уязвимость водных экосистем к антропогенному воздействию повышается, особенно в промышленно развитых регионах.

Для водоёмов этих регионов особенно важны сведения о потенциальной комплексообразующей способности РОВ, а также данные о сорбционной способности взвесей и донных отложений. Важное значение при этом имеют данные о кинетике комплексообразования и адсорбции, поскольку указанные процессы определяют миграционную подвижность металлов, их распределение между абиотическими компонентами водных экосистем и, в конечном итоге, трансформацию одних форм металлов в другие, включая трансформацию более токсичных форм в менее токсичные.

Заключение

Результаты многолетних исследований свидетельствуют о преимущественной миграции металлов (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) в поверхностных водоёмах Украины в связанном состоянии. Исключение составляет марганец, большая часть которого в растворенном виде представлена свободными (гидратированными) ионами Mn^{2+} .

Доля лабильной фракции металлов меняется в течение года, что обусловлено изменением компонентного состава РОВ поверхностных вод. Наименьшее содержание свободных ионов металлов наблюдается в периоды повышенного содержания в воде ГВ. Однако в конце весны и в первой половине лета доля свободных ионов металлов может увеличиваться, что связано со снижением комплексообразующей способности РОВ в этот период.

Повышение содержания свободных ионов металлов в воде может быть причиной усиления ее токсичности, поскольку эта форма металлов характеризуется наиболее выраженной химической и биологической активностью. В то же время абсолютные величины концентрации свободных ионов металлов, за исключением марганца, в поверхностных водах Украины незначительны и находятся в большинстве случаев в пределах нескольких микрограммов в 1 дм³. Их содержание часто ниже значений ПДК металлов для водоёмов рыбохозяйственного использования. Поэтому можно полагать, что даже в периоды повышения концентрации свободных ионов металлов токсичность водной среды будет не настолько существенной, чтобы вызывать гибель гидробионтов.

Однако в зонах экологического риска даже незначительное усиление антропогенной нагрузки может представлять серьезную опасность для нормального функционирования водных экосистем вследствие возможного существенного повышения концентрации лабильной фракции металлов, что может произойти в результате снижения роли комплексообразования и адсорбции как важных факторов уменьшения концентрации их свободных ионов. Влияние антропогенной нагрузки соединениями металлов на водоёмы может быть прямым и опосредованным. В первом случае оно связано с поступлением значительного количества металлов с недостаточно очищенными сточными водами промышленных предприятий.

тий. Во втором — обусловлено существенными изменениями в кислородном режиме водоёмов, формированием анаэробных зон в придонных слоях воды, что способствует усилению миграции металлов из донных отложений. Определённую опасность представляет повышение минерализации и снижение величины рН воды, контактирующей с донными отложениями, поскольку в таких условиях усиление миграции металлов происходит в значительной степени за счёт их свободных ионов.

Исследования состояния водоёмов в промышленно развитых регионах должны предусматривать изучение таких важных характеристик абиотических компонентов, как потенциальная комплексообразующая способность РОВ и адсорбционная способность взвесей и донных отложений. Наличие подобной информации может быть важным элементом при оценке способности водных экосистем к «нейтрализации» токсического воздействия металлов-токсикантов.

**

Обговорено результати багаторічних досліджень вмісту лабільної фракції металів (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) у поверхневих водах України із залученням для цього високочутливих хемілюмінесцентних методів аналізу та методу анодної інверсійної вольтамперометрії. Зазначено, що дані щодо концентрації вільних (гідратованих) іонів металів як найбільш токсичної форми необхідні для оцінки їхньої потенційної токсичності та еколого-токсикологічної ситуації у водоймах. Показано, що лабільна фракція металів, за винятком мангану, становить незначну частку в загальному вмісті їхніх розчинених форм. Розглянуто сезонні аспекти динаміки вільних іонів металів у досліджених водних об'єктах, а також оцінено потенційну токсичність металів з урахуванням вмісту їхньої лабільної фракції.

**

The results of long-term researches of labile fraction of metal content (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) in the surface waters of Ukraine, carried out using highly sensitive chemiluminescence methods and anodic stripping voltammetry are discussed. It is underlined that data on concentration of free (hydrated) metal ions as the most toxic form are necessary for estimation of their potential toxicity and ecotoxicological situation in the water bodies. It is shown that labile fraction of metals, except manganese, makes, as a rule, insignificant portion of total content of their dissolved forms. Seasonal dynamics of metal free ions in the studied water bodies are considered, and potential toxicity of metals in the aquatic environment in view of the concentration of their labile fraction is assessed.

**

1. Гигроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоёмов / Т.А. Харченко, В.М. Тимченко, А.А. Ковальчук и др. — Киев: Наук. думка, 1993. — 328 с.
2. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 22—42.
3. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Зубко А.В. Обмен органическими веществами и соединениями металлов в системе донные отложения — вода в условиях различной минерализации // Экол. химия. — 2007. — Т. 16, № 3. — С. 144—159.

4. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем // *Гидробиол. журн.* — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
5. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И.* Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // *Методы и объекты хим. анализа.* — 2008. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
6. *Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б. и др.* Влияние pH на миграцию различных форм металлов в системе «донные отложения — вода» в экспериментальных условиях // *Гидробиол. журн.* — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 99—109.
7. *Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Малиновская Л.А.* Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ // *Там же.* — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 104—119.
8. *Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И.* О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах // *Там же.* — 1989. — Т. 25, № 2. — С. 88—93.
9. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
10. *Линник П.Н., Набиванец 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.
11. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.* Роль органических веществ в миграции железа в Киевском водохранилище // *Там же.* — 1995. — Т. 31, № 3. — С. 106—112.
12. *Линник П.Н., Щербань Э.П.* Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминесцентным определением концентрации свободных ионов Cu^{2+} // *Экол. химия.* — 1999. — Т. 8, № 3. — С. 168—176.
13. *Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А.* Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) // *Методы и объекты хим. анализа.* — 2006. — Т. 1, № 1. — С. 4—26.
14. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
15. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
16. *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
17. *Набиванец Ю.Б., Линник П.Н.* Загрязнение Киевского водохранилища соединениями свинца после аварии на Чернобыльской АЭС // *Докл. АН Украины.* — 1994. — № 1. — С. 134—137.
18. *Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.

19. Смоляков Б.С., Бортникова С.Б., Жигула М.В. и др. Оценка последствий комплексного загрязнения пресного водоёма солями металлов с помощью мезоэкосистем // Вод. ресурсы. — 2004. — Т. 31, № 3. — С. 365—374.
20. Смоляков Б.С., Жигула М.В., Рыжих А.П. и др. Поведение различных форм меди в пресноводной экосистеме // Там же. — 2004. — Т. 31, № 1. — С. 60—68.
21. Щербань Э.П. Экспериментальная оценка токсичности дунайской воды для *Daphnia magna* Straus // Гидробиол. журн. — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 82—87.
22. Aiken G.R., Breault R.F., Colman J.A., McKnight D. Copper speciation and binding by organic matter in copper contaminated streamwater // Environ. Science and Technology. — 1996. — Vol. 30. — P. 3477—3486.
23. Allen H.E., Hansen D.J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria // Water Environ. Res. — 1996. — Vol. 68. — P. 42—54.
24. Buffle J., Tercier-Waeber M.-L. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements // Trends in Analyt. Chem. — 2005. — Vol. 24, N 3. — P. 172—191.
25. Fargašová A., Ondrejčovičová I., Mašlejová A. Effects of various copper forms on the freshwater alga, *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. Strain Greitswald 15 // Bull. Environ. Contam. Toxicol. — 2005. — Vol. 75. — P. 1200—1207.
26. Gómez V., Callao M.P. Chromium determination and speciation since 2000 // Trends in Analyt. Chem. — 2006. — Vol. 25, N 10. — P. 1006—1015.
27. Guéguen C., Gilbin R., Pardos V., Dominik J. Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: the Upper Vistula River (Poland) // Appl. Geochemistry. — 2004. — Vol. 19. — P. 153—162.
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, N 3. — P. 405—412.
29. Linnik P.N., Vasilchuk T.A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.). — NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. — Dordrecht : Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.
30. Lüderitz V., Nicklisch A., Kohl J.-G. Kupfer als Algizid // Acta Hydrochim. Hydrobiol. — 1989. — Bd. 17. — S. 61—73.
31. Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.). — NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. — Dordrecht : Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 3—36.
32. Rozan 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.

33. *Stauber J.L., Davies C.M.* Use and limitations of microbial bioassays for assessing copper bioavailability in the aquatic environment // *Environ. Rev.* — 2000. — Vol. 8. — P. 255—301.
34. *Sunda W.G., Guillard R.R.* The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton // *J. Mar. Res.* — 1976. — Vol. 34, N 4. — P. 511—529.
35. *Sunda W.G., Lewis J.A.M.* Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga *Monochrysis lutheri* // *Limnol. Oceanogr.* — 1978. — Vol. 23, N 5. — P. 870—876.

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.10