

## МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

*Жежеря В.А.<sup>1</sup>, Линник П.М.<sup>1</sup>, Линник Р.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут гідробіології НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна  
zhezheryava1981@gmail.com

**Вступ.** Поверхневі води – складні хіміко-біологічні системи, в яких постійно відбувається взаємодія біотичних і абіотичних компонентів. Абіотичні чинники визначають середовище існування гідробіонтів, а живі організми та їхні відмерлі рештки впливають на хімічний склад води. У природних водах, що не зазнають істотного антропогенного впливу, метали знаходяться у мікрограмових (Al, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Pb) і навіть нанограмових (Cd, Be) концентраціях у перерахунку на 1 дм<sup>3</sup>. Для визначення вмісту одних (Al, Fe) достатньо чутливості методик фотометричного визначення, тоді як для інших – необхідне застосування більш чутливих методів (хемілюмінесцентний аналіз, інверсійна вольтамперометрія тощо).

У поверхневих водах метали мігрують у розчинному, колоїдному і завислому станах. Їхнє співвідношення залежить від гідрологічних умов водного об'єкта, вмісту та компонентного складу завислих (ЗР) і розчинених органічних речовин (РОР), хімічних властивостей металів. Частка завислої форми металів зростає у водних об'єктах з високим вмістом ЗР, оскільки вони містяться в кристалічних ґратках мінеральних частинок або адсорбовані на їхній поверхні. У складі ЗР органічного походження (фітопланктон, зоопланктон, бактеріопланктон, детрит) збільшення концентрації деяких металів (Cu, Fe, Zn, Mn, Cr) зумовлене їхнім споживанням біотою. У водних об'єктах розчинні метали можуть знаходитись у вигляді аква- і гідросокомплексів, комплексних сполук з неорганічними (фторид-, фосфат-, сульфат-, силікат-йони) та органічними лігандами. Частка металів у розчинному стані зростає за рахунок утворення комплексних сполук з РОР, зокрема з гумусовими речовинами (ГР). Збільшення вмісту вуглеводів у воді влітку супроводжується зростанням частки металів у складі комплексів з ними. Помітне зростання концентрації металів можливе за дії точкових джерел забруднення, а також у придонному шарі води за дефіциту О<sub>2</sub>.

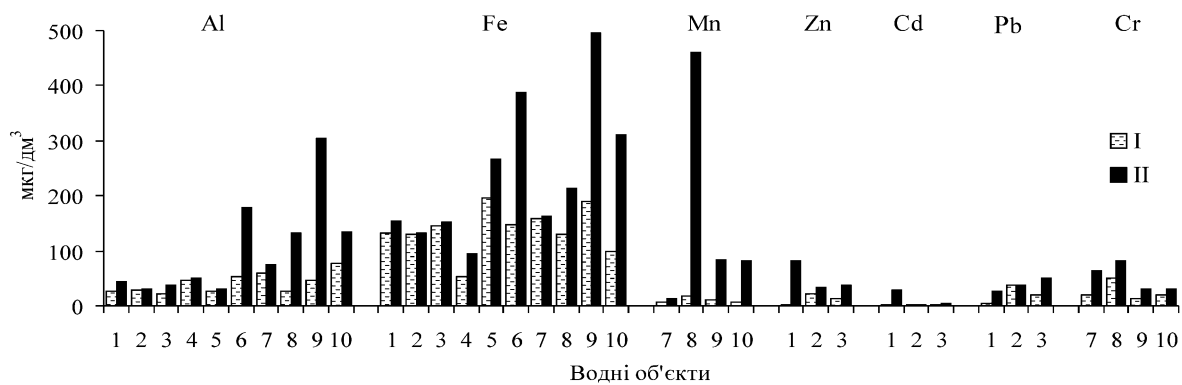
Актуальність досліджень форм знаходження металів полягає в тому, що вони відрізняються між собою біодоступністю та токсичністю. Найбільшою біодоступністю характеризуються аква-, гідросокомплекси, комплекси металів з неорганічними лігандами. Потенційно біодоступними можна вважати комплекси металів з РОР, молекулярна маса яких <5 кДа, а також певною мірою комплекси з вуглеводами і білковоподібними речовинами внаслідок бактеріальної деструкції цих речовин.

**Результати дослідження та їхнє обговорення.** У зв'язку з широким різноманіттям співіснуючих форм металів, в яких вони знаходяться у поверхневих водах, виникає необхідність залучення методів для їхнього відокремлення та подальшого визначення. Для відокремлення ЗР свіжовідібрану пробу води у максимально стислий проміжок часу пропускали через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм для запобігання адсорбції розчинних металів на їхній поверхні. У подальшому фільтрат води розділяли на дві частини, одну з яких підкислювали

розчином 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{HNO}_3$  до рН 3,5–4,0, а іншу залишали без змін. Вміст досліджуваних металів визначали у підкисленому і не підкисленому фільтраті води до і після фотохімічної деструкції РОР. Для фотохімічної деструкції РОР фільтрат природної води об'ємом  $50 \text{ см}^3$  вносили у кварцовий стакан і підкислювали концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  градації “х. ч.” до рН 1,0–1,5 та додавали 5–7 крапель 35%-ного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а потім опромінювали ртутно-кварцовою лампою ДТР-1000 протягом 2,0–2,5 год. У підкисленому фільтраті води до фотохімічної деструкції РОР визначається концентрація досліджуваного металу у вигляді аква- і гідросокомплексів та лабільної фракції (концентрація металу, яка вивільняється зі складу комплексів з неорганічними і органічними лігандами за порушення рівноваги) ( $Me_{z+лаб}$ ). Після фотохімічної деструкції РОР у підкисленому фільтраті води визначається загальний вміст металу у розчиненому стані ( $Me_{заг. розч}$ ). У не підкисленому фільтраті води до фотохімічної деструкції РОР визначається вміст досліджуваного металу у складі лабільної фракції ( $Me_{лаб}$ ), а після – його концентрація у розчинному стані ( $Me_{розч}$ ) без урахування аква- і гідросокомплексів, які, ймовірно, швидко адсорбуються на стінках посуду. Концентрація аква- і гідросокомплексів досліджуваного металу розраховується за формулою:  $Me_z = Me_{z+лаб} - Me_{лаб}$ . Вміст досліджуваного металу у складі стійких комплексів з РОР ( $Me_{компл}$ ) розраховується за формулою:  $Me_{компл} = Me_{заг. розч} - Me_{z+лаб}$ . Ці розрахунки доцільно застосовувати для фотометричного визначення Al, Fe і Ti, оскільки вони не дозволяють вимірювати  $Me_z$  безпосередньо у воді. Водночас, хемілюмінесцентний метод і інверсійна вольтамперометрія для визначення відповідно Cu, Mn, Cr і Zn, Cd, Pb позбавлені цього недоліку, а за вище зазначеними розрахунками можна встановити втрати розчинної форми металів за час транспортування фільтрату води. На прикладі водних об'єктів з різним ступенем антропогенного навантаження встановлено, що ці втрати зменшуються у водних об'єктах з умовно незначним антропогенним впливом (Канівське водосховище і оз. Вербне, поверхневий шар) і становили 1,5–33,3% (рисунок). Втрати розчинної форми металів будуть особливо відчутні у фільтратах води з ділянок водних об'єктів, що зазнають точкового (річки Сирець, Либідь, Дарниця, оз. Нижній Тельбін) або вторинного (озера Мінське, Вербне, придонний шар) забруднення, де їхні втрати становили відповідно 33,4–97,5 і 19,3–97,7%. Вторинне забруднення зумовлене надходженням сполук металів з донних відкладів за дефіциту  $\text{O}_2$ , зниження рН тощо.

Подальші дослідження розчинних сполук металів стосуються вивчення їхнього розподілу за знаком заряду та молекулярною масою за допомогою методів йонообмінної та гель-хроматографії. Перша з них передбачає послідовне пропускання не підкисленого фільтрату води спочатку через колонку з діетиламіноетилцелюлозою (аніоніт), а потім – з карбоксиметилцелюлозою (катіоніт). В результаті цього отримували аніонну, катіонну і нейтральну фракції, в яких містяться відповідно сполуки металів з негативним знаком заряду, передусім комплекси з ГР, з позитивним знаком заряду і комплекси з білковоподібними речовинами і нейтральні сполуки, переважно комплекси з вуглеводами. Гель-хроматографія дозволяє дослідити молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук металів з РОР аніонної, катіонної і нейтральної фракцій. Використовували скляні колонки, заповнені TSK-гелем HW-50F або HW-55F (Японія), які розділяють зазначені сполуки відповідно в межах 20–1 та 70–1 кДа. Послідовність дій під час виконання розділення методами йонообмінної та гель-хроматографії детальніше

описано в раніше опублікованій статті [1].



Середні величини вмісту досліджуваних металів у не підкисленому (I, *Me розч*) і підкисленому (II, *Me<sub>заг. розч</sub>*) фільтратах води з поверхневих водних об'єктів м. Києва:

1 – гирло р. Либідь (червень, 2014 р.), 2 і 3 – Канівське водосховище, відповідно вище (~ 150 м) і нижче (~ 150 м) впадіння р. Либідь (червень, 2014 р.), 4 і 5 – оз. Мінське відповідно поверхневий і придонний горизонти (червень, 2015 р.), 6 – р. Сирець (червень, 2015 р.), 7 і 8 – оз. Вербне відповідно поверхневий і придонний горизонти (липень, 2017 р.), 9 – р. Дарниця (лютий, 2017 р.), 10 – оз. Нижній Тельбін (лютий, 2017 р.).

Для визначення форм знаходження металів у складі ЗР і твердої фази донних відкладів (ДВ) на рівні з п'ятиступеневою обробкою [2] можна використовувати розроблений нами спосіб двостадійної обробки (СДО), який також інформативний, але потребує менше часу для пробопідготовки – близько 1 доби замість 5 діб [3]. При застосуванні п'ятиступеневої обробки для дослідження твердої фази ДВ нами також замінено 5-ту стадію (руйнування у суміші 48% фтороводородної HF і 70% перхлоратної HClO<sub>4</sub> кислот) на СДО, оскільки фторид-йони заважають фотометричному визначенню Al і Ti із застосуванням відповідно хромазурулу S і хромотропової кислоти. СДО дає можливість визначати вміст металів, які вивільнюються за дії кислотного вилуговування в суміші концентрованих HNO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислот (I стадія обробки). Це та частина металів, яка входить до складу органічної складової ЗР і ДВ, а також адсорбована на поверхні мінеральних частинок. За дії вилуговування у 3,2 моль/дм<sup>3</sup> розчині NaOH з використанням сталюого гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем за температури 230 °С протягом 4–5 годин (II стадія обробки) в розчин переходить та частина металів, яка знаходиться у кристалічних ґратках мінеральних частинок ЗР або ДВ. З частками досліджуваного металу, які вивільнюються зі складу ЗР за I та II стадії обробки СДО можна ознайомитись у статті [3].

#### Література:

1. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S, Linnik R.P. Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin. Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84, N 13. P. 2572–2587.
2. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 1979. Vol. 51. P. 844–851.
3. Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P. Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments. Hydrobiol. J. 2016. Vol. 52, N 2. P. 83–100.