

УДК 556.114:546.56(282.247)

П. Н. Линник

**МЕДЬ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ УКРАИНЫ:
СОДЕРЖАНИЕ, ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ,
ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ**

Приведены результаты многолетних исследований Cu(II) в разнотипных водных объектах Украины (водохранилища, реки, озёра). Показано, что содержание Cu(II) находится в широких пределах — от 3,6 до 62,5 мкг/дм³. В водохранилищах Днепра концентрация Cu(II) возрастает вниз по каскаду, что связано с антропогенным воздействием. Наименьшее содержание Cu(II) характерно для рек бассейна Припяти. В исследованных водных объектах медь мигрирует главным образом в растворенном состоянии. Однако в водоёмах, где формируются анаэробные зоны с наличием сероводорода в придонном слое воды, содержание взвешенной формы меди может быть выше, чем растворенной. Лабильная фракция Cu(II) как потенциально токсичная составляет от 0,4 до 8,5 мкг/дм³ (7,2—35,0% $\text{Cu}_{\text{раств}}$). Рассмотрены данные о распределении Cu(II) среди комплексных соединений с растворенными органическими веществами. Показано, что анионные комплексы Cu(II) с гумусовыми веществами доминируют (44,8—78,2% $\text{Cu}_{\text{раств}}$). Обсуждаются также результаты исследования молекулярно-массового распределения анионных комплексов Cu(II) .

Ключевые слова: медь, формы нахождения, лабильная фракция, комплексные соединения, молекулярно-массовое распределение, гумусовые вещества, водохранилища, реки, озёра.

Медь относится к числу важнейших микроэлементов, необходимых для развития и жизнедеятельности гидробионтов, так как участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Находясь в составе микроудобрений, она способствует синтезу белков, жиров и витаминов растительными организмами. Физиологическая активность меди в организме проявляется, прежде всего, вследствие ее вхождения в состав некоторых ферментов, таких как лактаза, оксидаза и др. В то же время, при повышенной концентрации медь становится токсичной для живых организмов, обуславливая атрофию ряда органов и тканей, эндемическую анемию, нарушение процессов кроветворения, а также неврологические заболевания [29]. Как токсикант она применяется в составе альгицидных препаратов, предназначенных для борьбы с заболеваниями сельскохозяйственных растений, например в виноградарстве, для борьбы с филлоксерой. В качестве альгицида чаще всего используется сульфат меди (CuSO_4), являющийся также составной частью ряда фунгицидов, таких как купроксил, купроксат и др. Ионы Cu^{2+} обладают способностью блокировать SH-группы белков, осо-

© П. Н. Линник, 2013

бенно ферментов [4]. Высокая гепатотоксичность соединений Cu(II) связана с их способностью повышать проницаемость мембраны митохондрий [2].

Токсичность меди наблюдается в довольно широком диапазоне концентраций, что обусловлено различиями в токсикорезистентности отдельных групп гидробионтов [2]. По результатам экспериментальных исследований установлено, что гибель пиявок происходит при концентрации ионов Cu^{2+} 0,030 мг/дм³. Окунь погибает в течение 24—40 ч, когда содержание Cu^{2+} в воде достигает 0,064 мг/дм³, сиговые — при 0,026 мг/дм³, а гольцы — через 3—7 ч при 0,019 мг Cu^{2+} /дм³.

Токсичность Cu(II), как и многих других тяжелых металлов, в значительной степени зависит от ее состояния (форм нахождения) в водной среде [13, 16, 28]. Наибольшей токсичностью обладают так называемые свободные (гидратированные) ионы Cu^{2+} и гидроксокомплексы, в частности $[\text{CuOH}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$. Связывание ионов Cu^{2+} в комплексы с растворенными органическими веществами (РОВ) природных вод существенно снижает ее токсичность, поскольку Cu(II), находясь в составе комплексных соединений, теряет свою химическую и биологическую активность. Необходимо также отметить, что в поверхностных водах доля лабильной фракции Cu(II), включающей в себя ее свободные ионы и гидроксокомплексы, а также слабопрочные комплексы, как правило, незначительна [8, 16, 20, 21]. Обусловлено это наличием в воде разнообразных органических лигандов, с которыми ионы Cu^{2+} образуют комплексные соединения различной устойчивости. Чаще всего эти комплексы обладают достаточно высокой прочностью [7, 18]. В воде гумифицированных, а также высокопродуктивных водоёмов содержится множество РОВ аллохтонного и автохтонного происхождения. Среди них водорослевые, бактериальные метаболиты и иные продукты жизнедеятельности гидробионтов, включающие аминокислоты, липиды, полипептиды, полифенолы, углеводы и другие классы соединений. Повсеместно в поверхностных водах содержатся гумусовые вещества (ГВ) как преобладающая группа РОВ, составляющая от 50 до 75% органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) [6, 14, 19, 22]. Содержание ГВ в поверхностных водах широко варьирует в зависимости от источников их формирования и физико-географической зональности водных объектов.

Химический состав природной воды существенным образом влияет на токсичность Cu(II) [17]. Например, токсическое действие меди в мягкой воде проявляется в большей степени, чем в жесткой. Ионы $[\text{CuOH}]^+$ примерно в пять раз менее токсичны, чем свободные ионы Cu^{2+} , что было установлено в опытах по биотестированию с использованием водорослей вида *Selenastrum capricornutum*. Однако дигидроксокомплекс меди $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$ оказался наиболее токсичным для водорослевых организмов, поскольку нейтральная форма легче проникает через биологическую мембрану с последующим проявлением токсического эффекта внутри клетки.

Для водоёмов рыбохозяйственного назначения содержание меди, как и многих других тяжелых металлов, нормировано. Предельно допустимая концентрация (ПДК) меди составляет 1,0 мкг/дм³ [1, 10]. Однако практически не существует водных объектов со столь низким содержанием Cu(II) в

воде. При оценке экологического состояния водоёмов часто сравнивают общее содержание металла в воде с указанной величиной ПДК, что является некорректным из следующих соображений. Биологическая активность и, следовательно, токсичность Cu(II) зависит от концентрации в воде ее лабильной фракции, как наиболее токсичной, а она, как было отмечено выше, составляет незначительную часть растворенной меди. Таким образом, определение общей концентрации любого металла в воде является малоинформативным, прежде всего с экологических позиций. Поэтому исследование сосуществующих форм металлов в поверхностных водных объектах остается одной из важнейших аналитических задач.

Настоящая работа посвящена обобщению результатов многолетних исследований сосуществующих форм меди в поверхностных водоёмах и водотоках Украины, направленных на установление особенностей ее распределения между абиотическими компонентами (вода, взвешенные вещества) разнотипных водных объектов и выявление общих закономерностей миграции.

Материал и методика исследований. Объектами исследований были водоёмы и водотоки, находящиеся в различных физико-географических зонах и характеризующиеся различными морфометрическими параметрами, а также особенностями гидрологического режима и формирования химического состава вод. Это водохранилища Днепровского каскада, Килийская дельта Дуная, реки бассейна Припяти, Десна, Рось, Южный Буг, Горный Тикич, Серет, Тернопольское водохранилище на р. Серет, озёра Люцимир и Большое Черное (Шацкая группа, Волынская обл.), Тельбин, Вербное и Иорданское (г. Киев), а также верхний Китаевский пруд (г. Киев).

Пробы воды отбирали в различные сезоны года в полиэтиленовые емкости с поверхностного ($\sim 0,5$ м) и придонного ($\sim 0,3$ — $0,5$ м) горизонтов, а также из промежуточных слоев в случае исследования послойного распределения меди. С целью минимизации нарушения равновесного состояния между сосуществующими формами Cu(II) пробы воды не консервировали, а в кратчайшие сроки доставляли в лабораторию для дальнейшей пробоподготовки.

Взвешенные вещества отделяли от растворенных мембранной фильтрацией. Для этого пробы воды объемом $0,5$ — $1,5$ дм^3 пропускали через мембранные фильтры Suprog (Чехия) с диаметром пор $0,4$ мкм. Фильтры со взвесью подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных азотной (HNO_3) и серной (H_2SO_4) кислот градации «х. ч.», а нерастворившийся остаток взвеси — гидротермальной обработке.

В фильтрах природной воды в отсутствие какой-либо пробоподготовки в максимально короткие сроки определяли концентрацию так называемой лабильной фракции меди ($\text{Cu}_{\text{лаб}}$). Содержание растворенной меди ($\text{Cu}_{\text{раств}}$) находили после фотохимической деструкции РОВ, которая достигалась путем облучения аликвоты фильтрованной воды (30 — 40 см^3) в кварцевых стаканах УФ-светом, излучаемым лампой ДРТ-1000, в течение $2,0$ — $2,5$ ч. Пред-

варительно воду подкисляли до pH 1,0—1,5 и добавляли к ней 3—5 капель 35%-ного р-ра H_2O_2 .

С помощью метода ионообменной хроматографии РОВ природной воды разделяли на три группы: кислотную, основную и нейтральную [12]. Использовали стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиаминоэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) производства фирмы «SERVA», через которые последовательно пропускали фильтрованную воду (0,5—1,0 дм³). Десорбцию органических веществ из колонки с ДЭАЭ-целлюлозой осуществляли в три стадии: 0,3 моль/дм³ р-ром NaOH (первая стадия), 0,025 моль/дм³ р-ром H_2SO_4 (вторая стадия) и снова 0,3 моль/дм³ р-ром NaOH (третья стадия). Необходимость в трехстадийной десорбции обусловлена тем, что во многих случаях полное извлечение металлов, включая Cu(II), из колонки на первой стадии не достигается. В каждой из полученных таким образом фракций определяли концентрацию Cu(II) после фотохимической деструкции органических соединений, как описано выше, и суммировали ее. В кислотной группе РОВ преобладают ГВ и анионные комплексы Cu(II) с ними. Десорбцию органических веществ основной группы проводили с помощью 0,1 моль/дм³ р-ра HCl. В ее составе доминируют белковоподобные вещества (БПВ) и катионные комплексы меди с БПВ. Однако оказалось, что в эту группу РОВ попадает также лабильная фракция меди, включающая так называемые «свободные» ионы Cu(II) и гидроксокомплексы типа $[Cu(OH)]^+$. Содержание Cu(II) в составе катионной фракции также определяли после фотохимической деструкции органических соединений основной группы.

В процессе разделения РОВ на колонках с целлюлозными ионитами органические соединения кислотной и основной групп концентрируются не менее чем в 20—25 раз, что весьма удобно для проведения анализов на содержание в их составе металлов, включая Cu(II). Органические соединения нейтральной группы, а это главным образом углеводы, концентрировали в 10—12 раз путем вымораживания. Содержание Cu(II) в составе этой группы также определяли после фотохимической деструкции органических веществ.

Молекулярно-массовое распределение органических комплексных соединений Cu(II) исследовали методом гель-хроматографии. Использовали стеклянную колонку, заполненную гелем TOYOPEARL HW-50F (Япония). Параметры колонки: длина — 82 см, диаметр — 2,8 см, высота слоя геля — 62 см, свободный объем колонки (V_0) — 160 см³. Калибровку колонки осуществляли с помощью растворов полиэтиленгликолей (молекулярная масса 1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа) и глюкозы (0,18 кДа). Концентрация полиэтиленгликолей и глюкозы в растворах составляла соответственно 2,0 и 0,5 мг/см³. В качестве элюента использовали 0,025 моль/дм³ фосфатный буферный раствор с pH 7,0.

Концентрацию Cu(II) в составе взвешенных веществ, фильтрате воды до и после УФ-облучения, а также во фракциях после ионообменного и гель-хроматографического разделения РОВ определяли хемилюминесцентным методом [9].

Результаты исследований и их обсуждение

Содержание Cu(II) и соотношение взвешенной и растворенной форм. В таблице 1 приведены данные о содержании Cu(II) и соотношении ее взвешенной и растворенной форм в воде исследованных водных объектов. Можно убедиться в достаточно широком диапазоне концентраций. В водохранилищах Днепровского каскада содержание меди в воде повышается по мере продвижения от Киевского водохранилища к Каховскому, что связано с антропогенным воздействием. Высокое содержание Cu(II) характерно также для Килийской дельты Дуная. По сравнению с 80-ми годами прошлого столетия наметилась некоторая тенденция к снижению концентрации металлов, в том числе и меди, в водных объектах промышленных регионов из-за уменьшения производственных мощностей. Это касается, прежде всего, нижних водохранилищ Днепровского каскада, Килийской дельты Дуная и других водоёмов и водотоков. Наглядным примером этого может быть многолетняя динамика содержания Cu(II) в воде украинского участка Дуная (рис. 1). Из исследованных нами водных объектов наименьшим содержанием Cu(II) характеризуются реки бассейна Припяти.

Характерной особенностью миграции Cu(II) в поверхностных водах является ее преимущественное нахождение в растворенной форме, что уже неоднократно отмечалось нами в ранее опубликованных работах [5, 20]. В исследованных водных объектах относительное содержание растворенной меди составило в среднем 70,2—94,0%. Причина доминирования Cu(II) в растворенной форме состоит в том, что этот металл образует достаточно прочные комплексы с РОВ поверхностных вод, а это благоприятствует его стабилизации в растворе [7, 15, 27]. С другой стороны, минералы, содержащие медь в своем составе, относятся к труднорастворимым. Даже в воде Килийской дельты Дуная, где содержание взвешенных веществ несравненно выше, чем в других водных объектах Украины, большая часть Cu(II) оказалась в растворенном состоянии, составляя в среднем 72,4% (см. табл. 1). Более высокие показатели относительного содержания меди в составе взвешенных веществ по сравнению с другими водными объектами характерны для рек бассейна Припяти. Многие из них отличаются высоким содержанием ГВ, с которыми ионы Cu^{2+} , как и многих других металлов, связываются в устойчивые комплексные соединения [5, 7, 20, 26, 28]. В таком случае медь должна находиться в растворенном состоянии. Однако известно, что часть ГВ сорбируется мелкодисперсной взвесью и переходит во взвешенное состояние [11]. Вполне вероятно, что вследствие этого процесса часть металлов, связанных с ГВ, также переходит во взвесь. Обращает на себя внимание тот факт, что в воде оз. Тельбин значительная часть меди (в среднем около 30,0%) находилась в составе взвесей. В некоторых случаях доля взвешенной формы меди в этом водоёме достигала 80,0—83,3%, что оказалось весьма неожиданным. При этом содержание взвешенных веществ было сравнительно невысоким — 1,4—23,9 мг/дм³ [3]. Чаще всего преобладание взвешенной формы Cu(II) было приурочено к придонному слою воды, где постоянно наблюдался дефицит растворенного кислорода и сохранялся устойчивый запах сероводорода. В таких условиях могли образоваться мелкодисперсные частицы сульфидов меди. В процессе исследования распределения кислорода и растворенной и взвешенной форм Cu(II) по глубинам

1. Содержание взвешенной и растворенной форм Cu(II) в поверхностных водах

Водные объекты	$\text{Cu}_{\text{общ}}$, мкг/дм ³	$\text{Cu}_{\text{взв}}$		$\text{Cu}_{\text{раств}}$	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
<i>Водохранилища</i>					
Киевское	6,7 – 45,7	0,2 – 9,8	1,2 – 37,9	6,4 – 43,6	62,1 – 98,8
	21,8	3,0	13,8	18,8	86,2
Каневское, верхний участок	7,0 – 34,3	0,2 – 7,7	1,2 – 39,4	5,0 – 32,5	60,6 – 98,8
	18,2	2,5	13,7	15,7	86,3
Кременчугское	6,2 – 49,8	0,9 – 6,8	8,7 – 35,4	7,4 – 43,5	64,6 – 91,3
	24,9	4,0	16,1	20,9	83,9
Запорожское, верхний участок	19,2 – 53,9	3,2 – 12,5	13,6 – 39,0	15,7 – 41,9	61,0 – 86,4
	36,6	8,9	24,3	27,7	75,7
Каховское	12,7 – 45,6	1,4 – 7,3	9,8 – 37,4	9,5 – 43,6	62,6 – 90,5
	31,8	5,3	16,7	26,5	83,3
Тернопольское (р. Серет)	10,7 – 25,3	0,5 – 1,9	3,8 – 8,8	10,2 – 23,9	91,2 – 96,2
	18,0	1,1	6,0	16,9	94,0
<i>Реки</i>					
Дунай, Килийская дельта	5,7 – 64,5	1,2 – 9,6	5,0 – 38,6	3,5 – 54,3	61,4 – 95,0
	28,2	7,8	27,6	20,4	72,4
Припять	3,6 – 21,3	0,6 – 7,6	4,6 – 49,7	2,3 – 18,3	50,3 – 97,7
	12,2	1,8	14,8	10,4	85,2
Реки бассейна Припяти	5,5 – 23,6	1,3 – 11,0	12,8 – 53,7	4,3 – 17,0	46,3 – 87,2
	14,5	4,1	28,3	10,4	71,7
Десна, устье	9,6 – 58,5	0,7 – 3,4	2,4 – 18,5	8,9 – 55,3	81,5 – 97,6
	23,8	1,8	7,6	22,0	92,4
Рось (г. Белая Церковь)	5,5 – 25,2	0,3 – 2,4	3,6 – 18,9	5,2 – 24,3	81,1 – 96,4
	15,2	1,4	9,2	13,8	90,8
Южный Буг (г. Хмельницкий)	13,6 – 39,4	0,8 – 5,6	7,5 – 17,0	11,7 – 33,8	83,0 – 88,3
	21,6	2,8	13,0	18,8	87,0
Серет, (г. Тернополь)	7,7 – 26,3	0,3 – 4,8	1,9 – 25,8	6,5 – 21,5	74,2 – 98,1
	15,6	1,9	12,2	13,7	87,8
Горный Тикич (пгт Буки, с. Черная Каменка)	7,2 – 58,7	0,3 – 3,1	1,4 – 29,2	5,1 – 57,9	70,8 – 98,6
	24,3	2,0	8,2	22,3	91,8
<i>Озёра</i>					
Люцимир	15,2 – 30,5	1,3 – 3,0	6,4 – 18,4	12,4 – 27,5	81,6 – 93,6
	20,0	2,1	10,5	17,9	89,5

Продолжение табл. 1

Водные объекты	Cu _{общ} , мкг/дм ³	Cu _{взв}		Cu _{раств}	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Большое Черное	9,4 – 29,3	0,6 – 3,5	2,0 – 19,6	8,1 – 28,7	80,4 – 91,9
	19,5	2,1	10,8	17,4	89,2
Тельбин	5,6 – 62,5	0,6 – 23,0	9,0 – 83,3	4,9 – 51,5	16,7 – 91,0
	27,5	8,2	29,8	19,3	70,2
Вербное	4,9 – 23,8	0,5 – 6,9	8,2 – 32,8	4,4 – 23,1	67,2 – 91,8
	14,4	2,7	18,8	11,7	81,2
Иорданское	9,8 – 29,8	0,4 – 15,9	2,3 – 53,4	6,3 – 21,8	46,6 – 97,7
	16,6	3,0	18,1	13,6	81,9
<i>Пруды</i>					
Верхний Китаев- ский	10,4 – 46,3	0,6 – 4,2	1,8 – 28,1	8,2 – 43,2	56,8 – 91,8
	27,2	2,5	9,2	24,7	90,8

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4: над чертой — предельные значения, под чертой — средние величины.

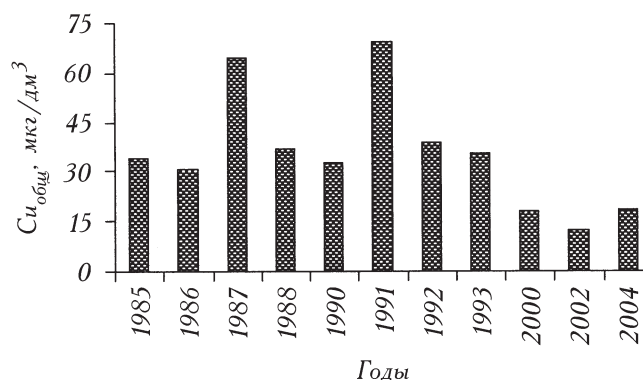
озера это подтвердилось (рис. 2). На глубине 8 м содержание O₂ снизилось примерно до 0,8 мг/дм³. Концентрация Cu_{раств} уменьшилась в семь раз — с 21,0 до 3,0 мкг/дм³, а Cu_{взв} — увеличилась почти в два раза — с 12,0 до 23,0 мкг/дм³. Содержание взвешенных веществ на этой же глубине озера было сравнительно низким — 6,5 мг/дм³. Следовательно, произошла трансформация растворенной формы Cu(II) во взвешенную за счёт образования частиц сульфидов меди.

Таким образом, результаты наших исследований убеждают в том, что в отдельных случаях, рассмотренных выше, соотношение растворенной и взвешенной форм меди может меняться в сторону повышения содержания последней и даже ее доминирования.

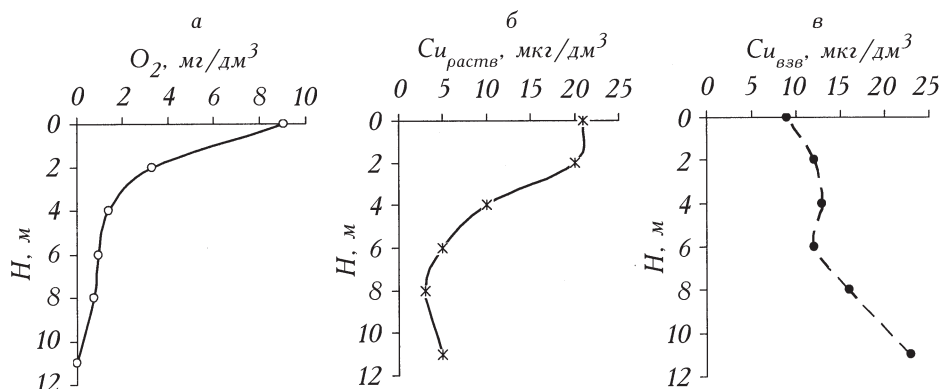
Содержание лабильной фракции в составе растворенных форм Cu(II). В процессе исследований состояния металлов в поверхностных природных водах важной задачей является установление той их части, которая не связана в комплексы с РОВ. Это так называемая лабильная фракция металлов, характеризующаяся наибольшей токсичностью среди других форм. Очень часто она составляет незначительную часть растворенных металлов. Для ее определения необходимы высокочувствительные и селективные методы анализа. Как показала практика исследований, таким требованиям соответствуют немногие из методов, в частности хемилюминесцентные и метод инверсионной вольтамперометрии. В то же время было установлено, что каталитическая активность металлов в хемилюминесцентных реакциях в значительной степени зависит от их состояния в водной среде. Металлы, находящиеся в составе комплексных соединений с РОВ природных поверхностных вод, теряют такую активность.

Поэтому наши исследования были сосредоточены на прямом определении Cu(II) в фильтрате природной воды без ее предварительной пробоподготовки. В таких условиях удастся определять лишь некоторую часть Cu(II) хемилюминесцентным методом. По всей видимости, она включает «свободные» (гидратированные) ионы Cu^{2+} и гидроксокомплексы состава $[\text{CuOH}]^+$, существова-

ние которых вполне реально при значениях pH, характерных для поверхностных вод. В таблице 2 приведены данные о содержании лабильной фракции растворенной меди в воде исследованных водных объектов. Чаще всего ее концентрация не превышает нескольких микрограммов в 1 дм^3 [21]. Низкое содержание лабильной фракции меди может быть как за счёт комплексобразования, так и вследствие связывания сульфидами [27]. Содержание $\text{Cu}_{\text{лаб}}$ находилось в пределах $0,4\text{—}8,5 \text{ мкг/дм}^3$, что соответствует $7,2\text{—}35,0\%$ $\text{Cu}_{\text{раств}}$. Иногда доля $\text{Cu}_{\text{лаб}}$ может быть и выше. Концентрация лабильной фракции меди в воде придонного слоя водоёмов, как правило, несколько выше, чем в поверхностном. Однако в водных объектах, где формируются анаэробные зоны с заметным содержанием в воде сероводорода, содержание $\text{Cu}_{\text{лаб}}$ минимально и приближается к аналитическому нулю. Подобное явление характерно для оз. Тельбин (рис. 3). В отсутствие растворенного кислорода в воде лабильная фракция меди либо вовсе не определялась хемилюминесцентным методом, либо ее содержание оставалось достаточно низким из-за образования сульфидов.



1. Среднегодовые величины содержания меди в воде Украинского участка Дуная за многолетний период исследований.

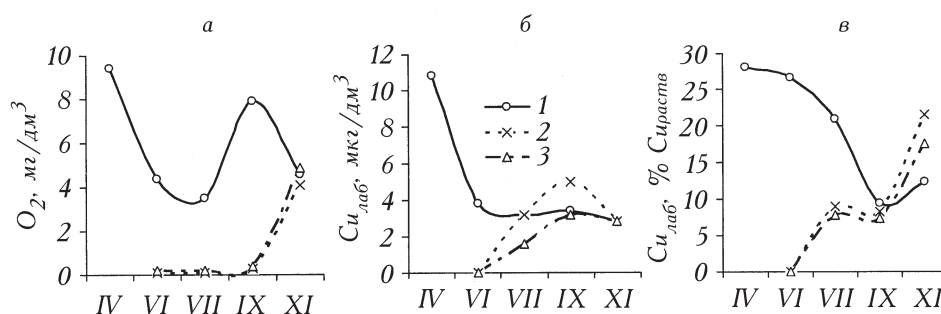


2. Содержание кислорода (а), растворенной (б) и взвешенной (в) форм меди в воде оз. Тельбин на различных его глубинах, июль 2010 г.

2. Содержание лабильной фракции ($C_{\text{лаб}}$) в составе растворенной меди ($C_{\text{раств}}$) в воде некоторых водных объектов

Водные объекты	Места и даты отбора проб воды	$C_{\text{раств}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{лаб}}$	
			мкг/дм ³	% $C_{\text{раств}}$
Киевское водохранилище	Нижний бьеф, 29.05.2008 г.	18,0	4,8	26,7
		14,3	5,0	35,0
	Верхний бьеф, 09.11.2009 г.	16,2	1,4	8,6
	Нижний бьеф, 09.11.2009 г.	25,0	1,8	7,2
	Вблизи с. Страхоlesья, 17.03.2010 г.	17,3	3,1	17,9
		16,7	3,7	22,2
Припятский отрог, 10.09.2010 г.	14,5	3,0	20,7	
Днепровский отрог, 10.09.2010г.	19,6	4,7	24,0	
Каневское водохранилище	Московский мост (г. Киев), 14.09.2009 г.	17,2	4,2	24,4
		18,6	3,7	19,9
	Там же, 15.10.2012 г.	32,5	4,4	13,5
Запорожское водохранилище	Верхняя часть, 23.04.2009 г.	32,6	6,3	19,3
		21,6	4,7	21,8
оз. Вербное	Средняя часть, 18.02.2008 г.	23,8	4,5	18,9
		21,4	5,2	24,3
	Там же, 05.07.2008 г.	30,2	7,6	25,2
		36,5	6,0	16,4
оз. Тельбин	05.06.2007 г.*	14,6	3,8	26,0
		7,6	1,2	15,8
	02.07.2007 г.*	18,6	4,1	22,0
		17,9	2,6	14,5
	05.09.2007 г.*	47,4	8,5	17,9
		44,4	4,4	9,9
р. Припять	01.11.2007 г.*	20,3	1,9	9,4
		17,3	2,8	16,2
	с. Сенчицы, 24.06.2010 г.	10,5	1,4	13,3
		Там же, 22.09.2010 г.	4,3	0,4
Там же, 28.10.2012 г.	20,3	4,5	22,2	
Реки бассейна Припяти	Октябрь — ноябрь 2012 г.	8,3—	2,6—3,9	18,7—
		20,9		33,3

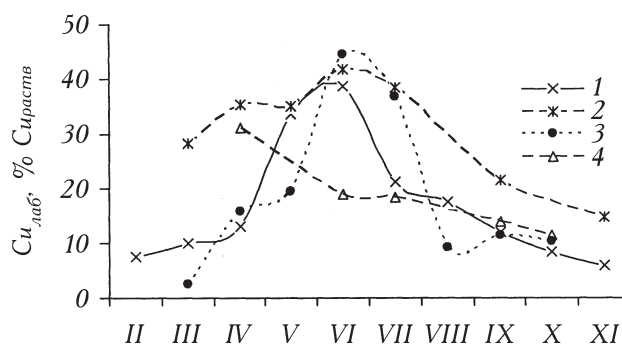
Примечание. Над и под чертой — содержание $C_{\text{раств}}$ и $C_{\text{лаб}}$ соответственно в поверхностном и придонном слоях воды. Во всех остальных случаях данные относятся к поверхностному слою воды. * Усредненные данные по всему озеру.



3. Содержание кислорода (а) и лабильной фракции меди (б, в) в воде придонного слоя оз. Тельбин на различных его участках, 2007 г.: 1—3 — станции отбора проб воды.

Сезонная динамика содержания $Cu_{\text{лаб}}$ не всегда имеет четко выраженный характер (рис. 4). По результатам многолетних исследований было установлено, что максимум чаще всего приходится на летний период (водохранилища Днепра, Килийская дельта Дуная). Однако в некоторых водных объектах, например в оз. Тельбин, доля лабильной фракции меди имеет тенденцию снижаться

от весны к осени. По всей видимости, наиболее существенное влияние на динамику содержания $Cu_{\text{лаб}}$ оказывает компонентный состав РОВ, который в течение года претерпевает изменения.



4. Сезонные изменения содержания лабильной фракции меди в воде некоторых водных объектов: 1 — Киевское водохранилище; 2 — верхний участок Каневского водохранилища; 3 — Килийская дельта Дуная; 4 — оз. Тельбин.

Распределение $Cu(II)$ среди комплексных соединений. После разделения РОВ на кислотную, основную и нейтральную группы в каждой из них было определено содержание $Cu(II)$. В таблице 3 приведены данные о содержании и соотношении комплексных соединений $Cu(II)$ в воде исследованных водных объектов. Можно видеть, что анионные комплексы меди, образовавшиеся с участием ГВ, преобладают во всех исследованных водных объектах независимо от того, в какой физико-географической зоне они находятся. В водных объектах с большими концентрациями ГВ содержание анионных комплексов $Cu(II)$ является максимальным и достигает в среднем 72,0—78,2% $Cu_{\text{раств}}$. К таковым относятся, прежде всего, реки бассейна Припяти, где содержание ГВ наибольшее по сравнению с остальными исследованными нами водными объектами [6, 23, 25]. В водохранилищах Днепровского каскада доля анионных комплексов $Cu(II)$ также всегда высока, поско-

льку в составе их РОВ превалируют ГВ. Но даже в тех объектах, где концентрации ГВ заметно ниже, связывание ионов Cu^{2+} происходит преимущественно с их участием. Это можно проследить на примере Килийской дельты Дуная, а также озёр Тельбин и Вербное, находящихся в черте г. Киева. Содержание анионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ в воде указанных объектов ниже, чем в остальных, и составляет в среднем 44,8—50,6% (см. табл. 3). Тем не менее, они являются преобладающими.

Заметную роль в связывании ионов Cu^{2+} играют также углеводы. Содержание нейтральных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с этими органическими веществами достигает в среднем 12,0—34,5 $\text{Cu}_{\text{раств}}$ (см. табл. 3). Оно заметно выше в тех водных объектах, где концентрация ГВ сравнительно ниже. Это касается озёр Тельбин и Вербное, Килийской дельты Дуная, рек Десна, Серет и некоторых других [6, 23].

Что же касается катионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с БПВ, то их содержание, по всей видимости, весьма низкое, поскольку в эту фракцию попадают также положительно заряженные «свободные» ионы Cu^{2+} и гидроксокомплексы $[\text{CuOH}]^+$. Например, зимой в воде зал. Оболонь (Каневское водохранилище) катионная фракция $\text{Cu}(\text{II})$ составляла около 30,0% $\text{Cu}_{\text{раств}}$. Однако оказалось, что примерно две третьих этой фракции приходилось на лабильную фракцию меди, а содержание собственно катионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с БПВ не превышало 10,0% $\text{Cu}_{\text{раств}}$. Часто органические катионные комплексы меди практически не обнаруживаются. Это было выявлено по результатам прямого определения $\text{Cu}(\text{II})$ в фильтрованной природной воде без какой-либо ее пробоподготовки и в составе основной группы РОВ после их фотохимической деструкции. Совпадение результатов этих определений свидетельствовало о наличии лишь лабильной фракции меди и отсутствии органических комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с БПВ.

Соотношение комплексных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с РОВ различной химической природы претерпевает сезонные изменения, связанные с непостоянством компонентного состава РОВ в течение года. В этом можно убедиться на примере Каневского водохранилища. Осенью и зимой содержание анионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ ниже, чем весной и летом (рис. 5). Увеличение концентрации углеводов в воде часто сопровождается повышением содержания нейтральных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, особенно в осеннее время года. Подобное соотношение комплексных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ наблюдалось также в воде р. Десны (рис. 6). Содержание анионных комплексов меди в воде реки поздней осенью, зимой и ранней весной оказалось наименьшим, а нейтральных комплексов в этот же период времени — наибольшим.

Молекулярно-массовое распределение анионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$. Исследования молекулярной массы комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ были сосредоточены главным образом на анионных ее соединениях, так как в исследованных водных объектах они повсеместно доминируют. Необходимость таких исследований вызвана прежде всего тем, что биодоступность веществ в значительной мере зависит от их молекулярной массы. В ряде работ неоднократно отмечалось, что через биологическую мембрану способны проникать лишь

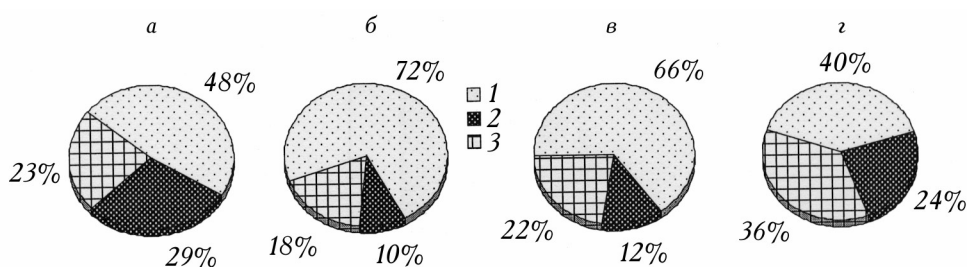
3. Распределение Cu(II) среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы (по результатам многолетних исследований)

Водные объекты	Комплексные соединения Cu(II)							
	анионные		катионные*		нейтральные			
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
<i>Водохранилища</i>								
Киевское, нижняя часть	12,0 – 23,5 18,3	62,8 – 87,6 78,2	1,3 – 6,0 2,3	7,6 – 18,5 9,8	1,9 – 9,0 2,8	8,2 – 27,7 12,0		
Каневское, верхняя часть	6,3 – 24,9 14,0	55,7 – 86,9 73,7	1,0 – 4,8 2,6	3,5 – 30,4 13,7	0,3 – 4,6 2,4	2,9 – 19,9 12,6		
Запорожское, верхняя часть	12,4 – 33,8 20,7	63,9 – 84,0 74,6	0,5 – 6,3 3,2	4,7 – 17,1 11,7	1,2 – 6,9 3,8	6,5 – 22,2 13,7		
Тернопольское	6,0 – 18,4 11,8	53,4 – 73,5 61,8	1,0 – 8,4 2,9	7,0 – 24,4 15,2	2,4 – 7,6 4,4	16,3 – 30,6 23,0		
<i>Реки</i>								
Дунай,	4,4 – 19,7 15,4	38,9 – 55,3 46,0	1,2 – 19,7 7,9	4,3 – 36,5 23,6	5,8 – 16,3 10,2	28,7 – 40,4 30,4		
Килийская дельта	9,8 – 14,0 12,9	56,7 – 79,8 72,0	1,7 – 4,5 2,3	10,9 – 22,2 12,8	0,9 – 6,8 2,7	7,0 – 32,4 15,2		
Припять	19,0 – 27,5 24,8	63,0 – 83,2 74,9	2,8 – 4,9 3,5	8,8 – 11,8 10,6	1,8 – 10,3 4,8	5,5 – 27,0 14,5		
Ствига	7,2 – 19,3 13,7	30,6 – 80,9 59,6	0,3 – 5,6 2,3	2,1 – 21,8 10,0	1,2 – 32,8 7,0	12,1 – 59,3 30,4		

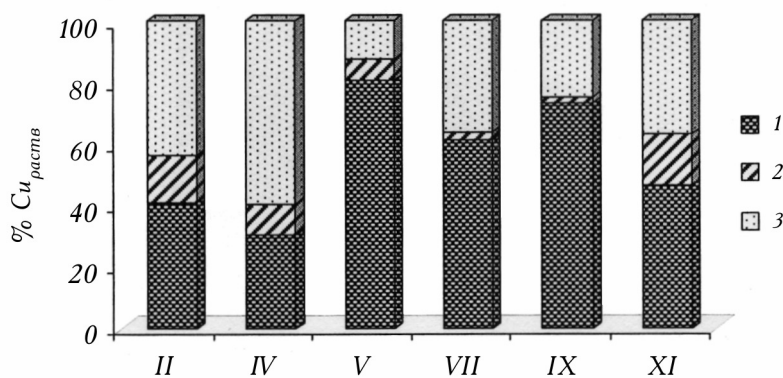
Продолжение табл. 3

Водные объекты	Комплексные соединения Cu(II)							
	анионные				катионные*			
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Рось	2,7 – 14,3 8,5	51,8 – 68,9 63,0	0,3 – 2,4 1,5	3,5 – 17,4 11,1	1,6 – 7,9 3,5	17,5 – 32,5 25,9		
Южный Буг	5,5 – 22,3 12,1	46,7 – 78,0 62,7	1,3 – 7,1 2,4	4,3 – 20,9 12,4	2,6 – 9,2 4,8	10,6 – 44,0 24,9		
Серет	3,4 – 16,6 8,1	33,2 – 75,5 57,0	0,2 – 2,9 1,2	1,5 – 13,5 8,5	2,4 – 7,6 4,9	11,3 – 58,7 34,5		
Горный Тикич	4,9 – 20,9 9,9	47,6 – 65,7 54,7	1,5 – 10,3 3,0	14,3 – 24,6 16,6	2,0 – 10,7 5,2	20,0 – 38,2 28,7		
Озёра								
Люцимир	9,5 – 21,8 13,7	60,4 – 79,3 73,7	1,1 – 4,8 2,0	5,3 – 30,4 10,7	1,3 – 5,6 2,9	8,0 – 27,2 15,6		
Большое Черное	4,6 – 16,3 9,7	43,4 – 87,0 60,6	0,8 – 6,2 3,0	6,2 – 35,2 18,8	0,7 – 6,4 3,3	6,8 – 44,2 20,6		
Тельбин	18,7 – 44,5 24,2	32,5 – 66,0 44,8	9,7 – 13,5 12,2	13,9 – 27,8 22,6	10,8 – 22,7 17,6	20,0 – 52,8 32,6		
Вербное	6,8 – 10,9 8,8	29,7 – 77,9 50,6	2,2 – 5,7 3,0	5,9 – 20,7 17,2	2,6 – 8,7 5,6	12,4 – 38,6 32,2		

* Катионная фракция металла включает ионы Cu^{2+} , гидроксокомплексы $[\text{CuOH}]^+$ и, возможно, комплексные соединения Cu(II) с БГВ.



5. Распределение Cu(II) среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде Каневского водохранилища (Оболонский зал.) в разные сезоны года: а — зима; б — весна; в — лето; г — осень; 1 — анионные; 2 — катионные; 3 — нейтральные комплексы. Содержание отдельных групп комплексов Cu(II) выражено в % $Cu_{раств.}$



6. Соотношение комплексных соединений Cu(II) в воде р. Десны в разные сезоны 2011г.: 1 — анионные; 2 — катионные; 3 — нейтральные комплексы.

те ГВ, которые обладают относительно невысокой молекулярной массой [19].

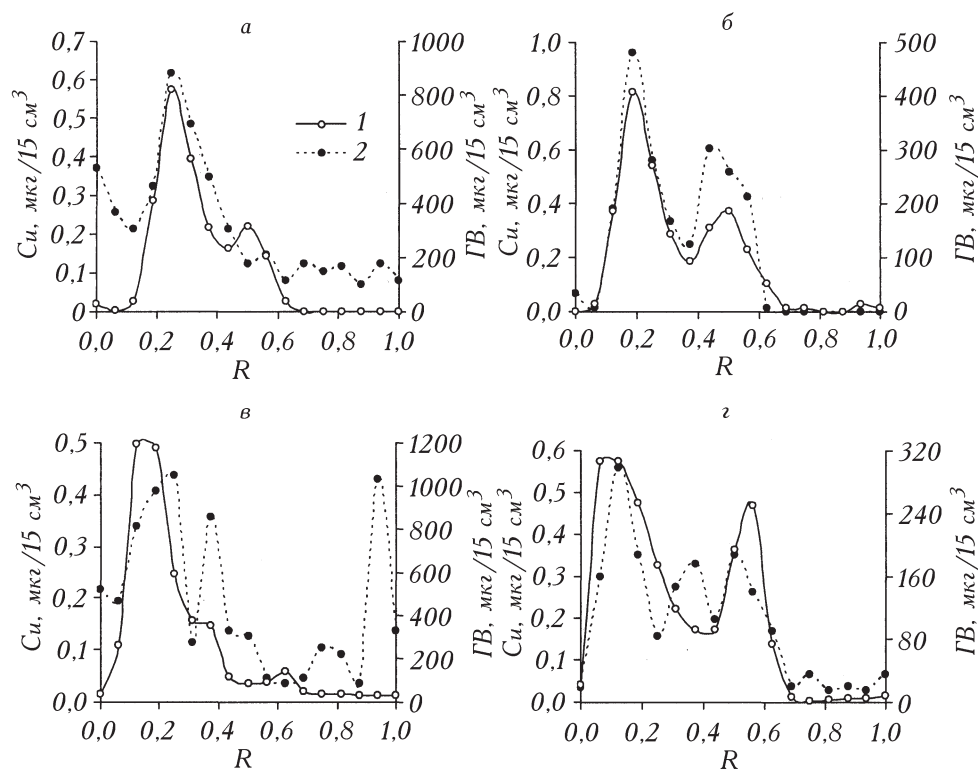
В таблице 4 приведены данные о распределении Cu(II) среди анионных комплексных соединений, имеющих различную молекулярную массу. Можно видеть, что большая часть связанной меди находилась во фракциях ГВ с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа (в среднем от 48,0 до 70,0% $Cu_{анион}$). Наибольшим содержанием Cu(II) в своем составе характеризуются фракции ГВ с молекулярной массой 20,0—5,0 кДа и < 1,0 кДа (соответственно 24,2—44,1 и 26,3—47,5% $Cu_{анион}$). Преобладание комплексных соединений Cu(II) с молекулярной массой < 2,0 кДа позволяет считать, что основную роль в связывании ионов Cu^{2+} в комплексы играют фульвокислоты (ФК), поскольку они, как известно, преобладают в поверхностных природных водах, составляя не менее 90,0% общего содержания ГВ [6, 14, 28]. В то же время, значительную часть анионных комплексов Cu(II) составляют соединения с молекулярной массой 20,0—5,0 кДа. Однако нами было показано, что и в составе ФК, выделенных из поверхностных природных вод, содержатся высокомолекулярные соединения в значительном количестве, а по

4. Молекулярно-массовое распределение анионных комплексных соединений Cu(II) в воде исследованных водных объектов

Водные объекты	Лиганды	Молекулярная масса комплексов Cu(II), кДа									
		> 20,0		20,0—5,0		2,0—1,0		< 1,0			
		мкг/дм ³	% С _у анион	мкг/дм ³	% С _у анион	мкг/дм ³	% С _у анион	мкг/дм ³	% С _у анион	мкг/дм ³	% С _у анион
<i>Водохранилища</i>											
Киевское	ГВ	0,3 – 4,0 1,7	1,3 – 19,7 9,8	2,4 – 11,2 5,6	15,6 – 44,8 32,4	1,3 – 7,8 3,2	5,8 – 28,7 18,5	2,3 – 12,8 6,8	18,5 – 59,6 39,3		
Каневское	ГВ	0,0 – 3,2 1,4	0,0 – 25,0 11,1	2,0 – 8,2 4,0	18,0 – 41,5 31,7	0,8 – 5,4 2,0	6,1 – 24,7 15,9	0,9 – 10,1 5,2	14,3 – 67,4 41,3		
Тернопольское	ГВ	0,1 – 5,2 1,2	1,4 – 27,7 10,2	0,9 – 8,9 4,0	7,2 – 48,4 34,2	0,9 – 7,8 2,9	9,2 – 62,4 24,8	1,7 – 5,1 3,6	13,6 – 57,6 30,8		
<i>Реки</i>											
Кийский рукав Дунай, 12.11.2012 г.	ГК ФК	0,1 0,1	4,8 1,6	0,3 1,2	14,3 19,7	1,2 1,3	57,1 21,3	0,5 3,5	23,8 57,4		
Десна, устье	ГВ	0,2 – 3,1 1,4	0,7 – 18,5 10,2	1,4 – 11,5 4,6	17,8 – 49,4 33,6	0,8 – 4,6 2,4	7,5 – 32,0 17,5	1,6 – 11,2 5,3	17,6 – 62,0 38,7		
Десна, устье, 09.02.2012 г.	ГК ФК	1,6 0,2	51,6 1,9	0,4 0,8	12,9 7,7	0,9 3,6	29,0 34,6	0,2 5,8	6,5 55,8		
Рось	ГВ	0,1 – 2,1 0,8	1,4 – 13,2 7,6	2,4 – 7,6 4,3	31,7 – 48,0 41,0	0,4 – 5,2 2,4	5,6 – 32,5 22,9	1,6 – 4,0 3,0	18,1 – 56,4 28,6		
Южный Буг	ГВ	0,4 – 2,2 0,8	4,0 – 9,6 7,1	1,0 – 7,3 3,6	18,2 – 40,5 32,1	0,9 – 4,2 2,4	12,8 – 28,9 21,4	2,6 – 9,1 4,4	26,6 – 55,7 39,4		

Продолжение табл. 4

Водные объекты	Лиганды	Молекулярная масса комплексов Cu(II), кДа									
		> 20,0		20,0–5,0		2,0–1,0		< 1,0			
		мкг/дм ³	% Cu _{аннион}	мкг/дм ³	% Cu _{аннион}	мкг/дм ³	% Cu _{аннион}	мкг/дм ³	% Cu _{аннион}	мкг/дм ³	% Cu _{аннион}
Серег	ГВ	0,1 – 2,0 0,7	0,3 – 14,3 5,8	0,6 – 5,8 2,9	7,2 – 34,9 24,2	1,0 – 6,8 2,7	12,1 – 41,0 22,5	2,3 – 11,7 5,7	23,5 – 78,5 47,5		
Горный Тикич	ГВ	0,2 – 1,2 0,7	3,6 – 13,3 6,2	2,4 – 20,8 7,5	28,9 – 81,6 67,0	0,5 – 2,4 1,4	9,1 – 26,5 12,5	0,2 – 2,6 1,6	4,1 – 40,0 14,3		
Горный Тикич, 30.09.2012 г.	ГК	0,8	10,8	1,9	25,7	1,7	23,0	3,0	40,5		
<i>Озёра и пруды</i>	ФК	1,0	5,2	5,8	30,0	4,3	22,3	8,2	42,5		
Люцимир	ГВ	0,8 – 1,4 1,2	5,7 – 10,8 7,9	1,5 – 11,2 6,7	15,8 – 64,1 44,1	0,9 – 6,4 3,3	9,5 – 43,9 21,7	1,9 – 6,3 4,0	13,0 – 66,3 26,3		
Люцимир, 16.02.2011 г.	ГК	0,4	13,0	1,2	35,0	0,7	20,4	1,1	31,6		
Большое Черное	ФК	1,4	7,8	4,0	21,7	2,4	13,0	10,6	57,4		
	ГВ	0,0 – 0,9 0,5	0,0 – 6,7 3,5	2,8 – 7,0 4,5	23,2 – 44,5 31,2	2,5 – 4,2 3,4	18,4 – 33,1 23,6	3,8 – 8,2 6,0	24,2 – 53,0 41,7		
Вербное, 24.04.2012 г.	ГВ	2,5	22,1	4,7	41,6	2,8	24,8	1,3	11,5		
Иорданское, 24.04.2012 г.	ГВ	1,0	10,9	3,4	37,0	1,6	17,4	3,2	34,7		
Верхний Китаев- ский пруд	ГВ	0,2 – 3,2 1,7	0,8 – 26,8 10,4	2,2 – 9,8 5,6	20,9 – 52,0 34,1	1,6 – 5,5 3,5	13,3 – 29,0 21,3	3,4 – 9,2 5,6	17,9 – 45,0 34,2		



7. Гель-хроматограммы ГВ (1) и комплексных соединений Cu(II) с ГВ (2), выделенных из воды р. Роси, 22.05.2011 г. (а), Тернопольского водохранилища, 13.11.2011 г. (б), рек Десны, 09.02.2012 г. (в) и Южного Буга, 18.12.2011 г. (г): 1 — ГВ; 2 — Cu(II) ; R — коэффициент распределения.

величинам среднемассовой молекулярной массы (M_w) ФК часто близки к гуминовым кислотам (ГК) [6]. В некоторых европейских реках большая часть меди (около 60,0%) также обнаружена во фракциях с относительно невысокой молекулярной массой — 10,0—1,0 и $< 1,0$ кДа [15].

В связи с этим представляло интерес распределение Cu(II) среди гуматных и фульватных комплексов, когда ГВ были разделены на ГК и ФК. Оказалось, что в составе гуматных комплексов Cu(II) , выделенных из различных водных объектов, также доминировали соединения меди с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Их содержание составляло 52,0—80,9% суммарного содержания гуматных комплексов (см. табл. 4). Лишь в одном случае (р. Десна, устье) высокомолекулярные гуматные комплексы Cu(II) с молекулярной массой $> 20,0$ и 20,0—5,0 кДа преобладали (64,5% $\text{Cu}_{\text{гумат}}$). В то же время, в составе фульватных комплексов Cu(II) , выделенных из воды тех же объектов, всецело преобладали низкомолекулярные соединения ($< 2,0$ кДа), содержание которых достигало 70,4—90,4% $\text{Cu}_{\text{фульват}}$. Такая картина распределения обусловлена, по всей видимости, существенными изменениями в структуре ГК и ФК в процессе их разделения в кислой среде при нагревании. Вероятно, происходит разрушение высокомолекулярных фракций ГВ с образованием соединений с меньшей молекулярной массой, а в их

составе определяли содержание Cu(II) , по которому оценивали долю соответствующих комплексов меди.

Ранее было установлено, что ГК и ФК обладают различной комплексообразующей способностью [24]. Результаты более углубленных исследований показали, что различные по молекулярной массе фракции ГВ также отличаются своей способностью связывать ионы металлов в комплексы. В этом можно убедиться, сопоставив гель-хроматограммы ГВ и комплексных соединений Cu(II) с ними (рис. 7). В одних случаях пики выхода ГВ и комплексов меди совпадают (см. рис. 7, а, б), в других же ход соответствующих гель-хроматограмм имеет некоторые различия. В частности, появляются дополнительные пики на гель-хроматограммах комплексов Cu(II) с ГВ (см. рис. 7, в, г), причем в тех местах, где содержание ГВ существенно ниже. Это и является подтверждением различия в связывающей способности различных по молекулярной массе фракций ГВ.

Заключение

Концентрация меди в исследованных водных объектах находилась в довольно широком диапазоне величин — от 3,6 до 62,5 мкг/дм³. Наименьшее содержание Cu(II) характерно для речных вод бассейна Припяти. В водохранилищах Днепроовского каскада концентрация меди возрастает от Киевского к Каховскому водохранилищу, что обусловлено влиянием антропогенного фактора.

Характерной особенностью миграции Cu(II) в поверхностных водах Украины является ее растворенная форма, независимо от типа водного объекта и его нахождения. Обусловлено это, с одной стороны, активным связыванием ионов Cu^{2+} в комплексы с растворенными органическими веществами природных вод, благодаря которому происходит ее стабилизация в растворенном состоянии, а с другой — весьма слабой растворимостью минералов, содержащих медь. Даже в воде Килийской дельты Дуная, отличающейся высоким содержанием взвешенных веществ по сравнению со многими другими водными объектами, Cu(II) преваляровала в растворенном виде. В то же время, преобладание взвешенной формы меди возможно в тех случаях, когда в водоёмах формируются анаэробные зоны, характеризующиеся наличием сероводорода. Этому способствует образование малорастворимых сульфидов меди.

Концентрация лабильной фракции меди как потенциально токсичной для живых организмов в природных поверхностных водах обычно низкая и не превышает нескольких микрограммов в 1 дм³. В суммарном содержании растворенной меди она составляет в среднем 7,2—35,0%. Наиболее часто встречающиеся величины не превышают 20,0%. Следовательно, в поверхностных водах растворенная медь представлена главным образом комплексными соединениями с природными органическими лигандами, а это следует рассматривать как важный экологический фактор, поскольку образование именно таких комплексов очень часто способствует детоксикации Cu(II) .

Среди органических комплексных соединений доминируют анионные комплексы Cu(II) с ГВ, поскольку последние являются преобладающей группой в составе РОВ и образуют комплексы с ионами многих металлов, отличающиеся вы-

сокой устойчивостью. В водных объектах с наибольшими концентрациями ГВ содержание анионных комплексов Cu(II) достигает почти 80,0%. К таковым относятся, прежде всего, реки бассейна Припяти, а также водохранилища Днепровского каскада. Однако и в тех водоёмах и водотоках, где концентрации ГВ заметно ниже, значительная часть растворенной меди находилась в составе анионных комплексов. Кроме нахождения в составе таких комплексных соединений, некоторая часть Cu(II) была обнаружена в виде нейтральных комплексов с углеводами. Их доля возрастала обычно к осени. Катионные комплексы меди составляют совсем незначительную часть. Чаще всего они не выявляются даже с помощью высокочувствительного хемилюминесцентного определения Cu(II), а катионная фракция меди представлена частично ее «свободными» ионами и в основном гидроксокомплексами типа $[\text{CuOH}]^+$, существующими при значениях pH, характерных для поверхностных вод.

Распределение Cu(II) среди различных по молекулярной массе анионных комплексов характеризуется преобладанием в их составе соединений меди с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Содержание этих соединений Cu(II), по средним значениям для каждого из исследованных водных объектов, находится в пределах от 48,0 до 70,0% $\text{Cu}_{\text{анион}}$. По всей видимости, эта часть меди в составе анионных комплексов может рассматриваться как потенциально биодоступная для гидробинтов.

Таким образом, нахождение Cu(II) в природных поверхностных водах преимущественно в связанном состоянии вследствие комплексообразования с РОВ, в частности с ГВ, и адсорбции на взвешенных частицах следует оценивать как положительное явление, поскольку существенно снижается химическая и биологическая активность меди в водной среде, а значит — и ее токсичность для водных организмов.

**

Наведено результати багаторічних досліджень Cu(II) у різномісних водних об'єктах України (водосховища, річки, озера). Показано, що вміст Cu(II) знаходиться у широких межах — від 3,6 до 62,5 мкг/дм³. У водосховищах Дніпра концентрація Cu(II) зростає вниз по каскаду, що пов'язано з антропогенним впливом. Найменший вміст Cu(II) характерний для річок басейну Прип'яті. У досліджуваних водних об'єктах купрум мігрує головним чином у розчиненому стані. Однак у водоймах, де формуються анаеробні зони з наявним у них сірководнем, вміст завислої форми купруму може перевищувати концентрацію розчинної форми. Лабільна фракція Cu(II) як потенційно токсична становить від 0,4 до 8,5 мкг/дм³ (7,2—35,0% $\text{Cu}_{\text{розч}}$). Розглянуто дані стосовно розподілу Cu(II) між комплексними сполуками з розчиненими органічними речовинами. Показано, що аніонні комплекси Cu(II) з гумусовими речовинами домінують (44,8—78,2%). Обговорено також результати дослідження молекулярно-масового розподілу аніонних комплексів Cu(II).

**

The results of long term investigations of Cu(II) in the water objects of different type in the Ukraine (reservoirs, rivers, lakes) are given. It is shown that the concentration of Cu (II) is in a wide range — from 3,6 to 62,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. In the Dnieper reservoirs concentration of Cu(II) increases down the cascade, which is due to human activity. The lowest content of Cu(II) is characteristic to the Pripyat river basin. It is found that in all of the aqueous ob-

jects investigated copper migrates primarily in a dissolved state. However, in the water bodies where anaerobic zones are formed with the presence of hydrogen sulfide in the water bottom layer the content of the copper suspended form may be higher than the dissolved form. Labile fraction of Cu(II) as a potentially toxic make up from 0,4 to 8,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (7,2—35,0% $\text{Cu}_{\text{dissolv}}$). Data on the distribution of Cu(II) complex compounds with dissolved organic substances are considered. It is shown that the anionic complexes of Cu(II) with humic substances are dominated (44,8—78,2% $\text{Cu}_{\text{dissolv}}$). The results of the study of the molecular weight distribution of anionic complexes of Cu(II) are discussed also.

**

1. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды: Справочник. — М.: Колос, 1993. — 367 с.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I—IV групп: Справочное издание. — Л.: Химия, 1988. — 512 с.
3. Жежеря В.А. Співіснуючі форми та розподіл Al(III) між абіотичними компонентами у поверхневих водних об'єктах різного типу: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — К., 2011. — 20 с.
4. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. — Л.: Гидрометеоздат, 1988. — 239 с.
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 химического анализа. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
6. Линник П.Н., Иванченко Я.С., Линник Р.П., Жежеря В.А. Гумусовые вещества поверхностных вод и особенности их распределения среди различных фракций // Гидробиол. журн. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 99—120.
7. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 270 с.
8. Моисеенко Т.И., Кугрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
9. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
10. Набиванец Б.И., Осадчий В.И., Осадча Н.М., Набиванец Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
11. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. — К., 2011. — 32 с.
12. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Журн. аналит. химии. — 1974. — Т. 29, № 8. — С. 1626—1632.
13. Aboul-Enein H.Y., Ali I. Instrumental methods in metal ion speciation. — Boca Raton, London, New York: CRC Taylor and Francis Group, 2006. — 353 p.
14. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / Edited by Stuart E.G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. — San Diego: Academic Press, 2003. — 512 p.

15. *Buykx S.E.J., Cleven R.F.M.J., Hoegge-Wehmann A.A., Van den Hoop M.A.G.T.* Trace metal speciation in European River waters // *Fresenius' J. Anal. Chem.* — 1999. — Vol. 363. — P. 599—602.
16. *Gardner M., Dixon E., Comber S.* Copper complexation in English Rivers // *Chemical Speciation and Bioavailability.* — 2000. — Vol. 12(1). — P. 1—8.
17. *Guy R.D., Kean A.R.* Algae as a chemical speciation monitor. I. A comparison of algal growth and computer calculated speciation // *Water Res.* — 1980. — Vol. 14. — P. 891—899.
18. *Hirose K.* Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review // *Analytical Sciences.* — 2006. — Vol. 22. — P. 1055—1063.
19. *Humic substances: Nature's most versatile materials* // Ed. by E.A. Ghabbour and G. Davies. — New York: Taylor and Francis, Inc., 2005. — 252 p.
20. *Linnik P.N.* Heavy metals in surface waters of Ukraine: their content and forms of migration // *Hydrobiol. J.* — 2000. — Vol. 36, N 3. — P. 31—54.
21. *Linnik P.N.* Content of metals labile fraction in surface waters as the main element in assessing their potential toxicity // *Ibid.* — 2011. — Vol. 47, N 2. — P. 86—96.
22. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A., Linnik R.P.* Humic substances of natural waters and their importance for aquatic ecosystems: a review // *Ibid.* — 2004. — Vol. 40, N 3. — P. 79—101.
23. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P., Ivanechko Ya.S.* Influence of the component composition of organic matter on relationship between dissolved forms of metals in the surface waters // *Ibid.* — 2013. — Vol. 49, N 1. — P. 91—108.
24. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P., Zubenko I.B.* Peculiarities of metals distribution among their coexisting forms in the water of the Desna river // *Ibid.* — 2012. — Vol. 48, N 5. — P. 91—106.
25. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Zubenko I.B.* Content of metals and forms of their migration in the water of the rivers of the Pripjat river basin // *Ibid.* — 2012. — Vol. 48, N 2. — P. 85—101.
26. *Linnik R.P., Zaporozhets O.A., Linnik P.N.* Forms of residue of dissolved cobalt in the water of reservoirs of the river Dnieper and some of its tributaries // *J. Water Chem. Technol.* — 1999. — Vol. 21, N 10. — P. 1—12.
27. *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.
28. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 434 p.
29. *Waggoner D.J., Bartnikas T.B., Gitlin J.D.* The role of copper in neurodegenerative disease // *Neurobiol. Disease.* — 1999. — Vol. 6. — P. 221—230.