

УДК 550.84(551.312:551.312.3:532.582)(001.891)

**В. А. Жежеря¹, П. Н. Линник¹, Т. П. Жежеря¹,
М. П. Скоблей²**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРОБОПОДГОТОВКИ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ И
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

В статье приведена методика двухстадийной пробоподготовки взвешенных веществ и донных отложений. Первая стадия включает «мокрое сжигание» взвеси в смеси концентрированных серной и азотной кислот, вторая — гидротермальную обработку неразложившегося остатка взвешенных веществ в стальном автоклаве с фторопластовым тиглем в щелочной среде (3,2 моль/дм³ NaOH) при температуре 230°C в течение 4,5—5,0 ч. Показано, что «мокрое сжигание» обеспечивает разложение лишь определенной части взвешенных веществ, которая непостоянна и зависит от их состава, происхождения и характера. Степень извлечения химических элементов на I стадии пробоподготовки взвешенных веществ характеризуется существенным различием. Преобладающая часть металлов, таких как Al, Fe, Cu, Ti, Cd, Pb, Zn, Ni, а также фосфора извлекается на стадии «мокрого сжигания». Она включает их адсорбированную часть на взвешенных веществах и детрите и находящуюся в организмах гидробионтов, которые задерживаются на мембранным фильтре с диаметром пор 0,40 мкм. В составе этой части металлов находится фракция, сравнительно легко извлекаемая из состава взвешенных веществ в слабокислой среде при pH ~ 4,0. Эту фракцию химических элементов следует рассматривать как биодоступную для водных организмов. В то же время кремний находится преимущественно в труднорасторимой фракции взвешенных веществ (94,3—99,9%) и высвобождается из их состава лишь в условиях гидротермальной обработки. Приведены данные об общем содержании исследованных химических элементов в составе взвешенных веществ некоторых водных объектов, степени извлечения их из состава на I и II стадиях пробоподготовки, а также в слабокислой среде.

Ключевые слова: двухстадийная обработка, взвешенные вещества, донные отложения, химические элементы, формы нахождения.

Взвешенные вещества природных поверхностных вод представляют собой частицы минерального и органического происхождения с большими чем у коллоидных частиц размерами, находящиеся во взвешенном состоянии. По данным [44], к твердым взвешенным веществам относятся частицы с размером в диаметре от 10 до 100 мкм. В практике гидрохимических исследований взвешенными считаются все те вещества, которые задерживаются мембранным фильтром с диаметром пор 0,45 мкм при пропускании через него природной воды [20, 27, 30, 34, 41, 45]. Большая часть коллоидно-размерных частиц с диаметром от 1 нм до 1 мкм [28] попадает в растворенную

© В. А. Жежеря, П. Н. Линник, Т. П. Жежеря, М. П. Скоблей, 2015

Методы исследований

фазу, вследствие чего их исследованию уделяется недостаточно внимания. Хотя физические и биологические свойства коллоидных частиц, их потенциальная адсорбционная емкость по отношению к многочисленным веществам (органические макромолекулы, органические загрязняющие вещества, металлы), а также подверженность асимиляции водными организмами выражены даже в большей степени, чем у истинно взвешенных веществ [14, 28]. В последние годы проблеме изучения роли коллоидных веществ в водных экосистемах уделяется несравненно больше внимания [25, 28], что связано с исследованием влияния наночастиц на состояние водной среды, развитие и жизнедеятельность населяющих ее гидробионтов.

Источники происхождения взвешенных частиц в поверхностных водах разнообразны и включают, прежде всего, ветровое перемешивание и взмучивание донных отложений, эрозию берегов и прилегающих почв, отмирание фито- и зоопланктона, разложение органических веществ, а также фекалии организмов, эоловый перенос [9, 22, 34, 39, 43]. Различают терригенные (продукты размыва почв, горных пород), биогенные (фрагменты тел и экскременты организмов), вулканогенные (обломочный материал вулканических извержений), хемогенные (продукты химических реакций и процессов, происходящих в водных объектах), космогенные (космическая пыль) и антропогенные (твёрдые частицы сточных вод металлодобывающих и металлообрабатывающих производств, угольная пыль, поверхностно-активные вещества и др.) взвешенные вещества [3, 30, 41, 42].

В водной среде поверхностных водных объектов многие поллютанты адсорбируются на поверхности взвешенных веществ [34]. Более того, взвешенные частицы из-за адсорбции органических веществ, в частности гумусовых кислот, приобретают отрицательный поверхностный заряд, что способствует притягиванию к ним положительно заряженных ионов металлов за счет электростатических сил [10, 43].

Суспендированные частицы поверхностных вод, находящиеся в составе взвешенной и коллоидной фракций, играют важную роль в переносе и судьбе многочисленных химических элементов и органических соединений [13, 15, 17, 18, 20, 26, 31, 33, 34, 36, 39, 41, 42]. Часто происходит их концентрирование в составе взвесей, вследствие чего содержание некоторых из них, например металлов, намного выше, чем в донных отложениях или водной фазе (растворе) [23, 35, 45, 46]. Особую роль в переносе металлов играют мелко-дисперсные частицы взвешенных веществ, основу которых составляют гидроксиды алюминия, железа и марганца, поскольку обладают высокой сорбционной способностью [24, 36, 41]. Эти гидроксиды адсорбируют на своей поверхности также органические вещества, что повышает их адсорбционную емкость [24, 36, 38].

Существует, по крайней мере, три возможных механизма концентрирования металлов во взвешенных веществах и донных отложениях: физико-химическая адсорбция из водной толщи, биологическое поглощение, в частности бактериями и водорослями, и седimentация на участках водных объектов, отличающихся замедлением течения [19, 32].

Повышение содержания взвешенных веществ в воде может быть причиной изменения физических, химических и биологических свойств водного объекта [11, 39]. Физические изменения приводят к снижению проникновения света, температуры, проточности каналов и водоемов в условиях седиментации взвешенных веществ. Указанные изменения ассоциируются со многими нежелательными явлениями, в частности с высокой стоимостью обработки воды в целях ее очистки, снижением навигационной возможности каналов и уменьшением долговечности дамб и водохранилищ. Химические изменения сопровождаются высвобождением загрязняющих веществ, таких как тяжелые металлы и пестициды, а также питательных веществ, в частности фосфора, из адсорбционных центров взвесей и наносов в воду, вследствие чего они становятся биодоступными [12, 21]. В водных объектах с высоким содержанием взвешенных веществ, обогащенных органическими соединениями, возможно ухудшение кислородного режима [44], что приводит к гибели водных организмов, прежде всего рыб. Биологические изменения связаны со снижением развития фито- и зоопланктона, макрофитов, уменьшением размера и гибелью ценных видов рыб [39].

Для одних водных организмов твердые взвешенные частицы могут снижать токсичность многих химических элементов из-за уменьшения концентрации свободных ионов как наиболее токсичной их формы нахождения [37, 43]. Например, токсичность ионов Ni(II) по отношению к личинкам толстоголовых пескарей *Pimephales promelas* существенно снижается при содержании взвешенных веществ в воде от 10 до 100 мг/дм³. При этом концентрация ионов Ni(II) в воде, вызывающая 50%-ную смертность тест-организмов при 96 ч экспозиции, меняется от 0,35 до 1,12 мг/дм³ [37]. В то же время для других организмов они могут увеличивать биодоступность веществ, находящихся в их составе. Токсические эффекты загрязняющих веществ, связанных со взвесями, в водных организмах зависят от трофического уровня последних [43].

Изложенное выше позволяет утверждать, что взвешенные вещества природных поверхностных вод весьма разнообразны, а их роль в водных экосистемах чрезвычайно велика.

Определение содержания металлов в составе взвешенных веществ чаще всего проводится после их разрушения путем так называемого «мокрого сжигания» мембранных фильтров со взвесью в смеси концентрированных серной и азотной кислот [1]. Однако практически всегда возникает вопрос, достигается ли полнота разрушения взвешенных частиц в таких условиях? Указанный метод не позволяет добиться полного разрушения взвесей и высвобождения химических элементов, содержащихся в их составе, особенно той их части, которая находится в кристаллической решетке. Подтверждением этому может быть широко используемая схема исследования форм нахождения металлов в донных отложениях водоемов, базирующаяся на пятиступенчатой их экстракции из состава последних [40]. Высвобождение металлов и кремния из состава остаточной фракции достигается лишь в условиях жесткой ее обработки в смеси 48% фтористоводородной HF и 70% хлорной HClO₄ кислот при нагревании [1, 4] или сплавлении со смесью натрия тетрабората (Na₂B₄O₇) и натрия карбоната (Na₂CO₃) в платиновом тиг-

Методы исследований

ле при температуре 900°C [4, 7, 16]. Однако наличие фторид-ионов в растворе мешает фотометрическому определению кремния, алюминия, титана и некоторых других химических элементов [4, 7, 8]. Сплавление взвешенных веществ, как указано выше, требует использования дорогостоящих платиновых тиглей и значительного расхода электроэнергии.

В настоящей работе излагается разработанный нами способ двухстадийной обработки проб взвешенных веществ и донных отложений для определения содержания и форм нахождения в них химических элементов, а также предложен способ расчета концентрации и относительного содержания адсорбированной формы химических элементов, легко извлекаемой в слабокислой среде.

Материал и методика исследований. Определение химических элементов в составе взвешенных веществ поверхностных вод осуществляли после их выделения из природной воды с помощью мембранный фильтрации, используя нитроцеллюлозные фильтры Syprog (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Для определения массы взвешенных веществ мембранный фильтр со взвесью после фильтрации пробы воды сначала высушивали при комнатной температуре, а затем — в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Для определения концентрации Al, Fe и Ti использовали фотометрические методики, базирующиеся на реакциях соответственно с хромазуролом S, о-фенантролином и хромотроповой кислотой [4, 8]. Содержание Si и P определяли с использованием молибдата аммония и метолсульфитной смеси в соответствии с методиками [4, 6]. Концентрацию Cu определяли хемилюминесцентным методом [29]. Содержание металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) и As в составе взвешенных веществ рек Закарпатья определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией с помощью спектрофотометра ContrAA700. При определении концентрации As использовали гидридный метод атомизации, основанный на его химическом восстановлении борогидридом натрия (NaBH_4) в кислой среде. Источником стабильного и интенсивного излучения в этом спектрофотометре была ксеноновая лампа, спектр излучения которой непрерывный в спектральном диапазоне 190—900 нм. Детектор ССД-матричный с повышенной УФ-чувствительностью и высокой квантовой эффективностью.

Методика пробоподготовки взвесей и донных отложений. Высущенный мембранный фильтр со взвесью подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных азотной и серной (HNO_3 и H_2SO_4) кислот квалификации «х. ч.» в кварцевых стаканах (первая стадия обработки, схема, рис. 1). Для этого его помещали в кварцевый стакан, добавляли 2 см³ концентрированной HNO_3 и доводили раствор до кипения с целью растворения фильтра. После этого к полученному раствору добавляли 1 см³ концентрированной H_2SO_4 и снова нагревали его до кипения для обугливания органических веществ, о чем свидетельствует окрашивание раствора в черный цвет. Для окисления обуглившихся органических веществ в раствор по каплям добавляли концентрированную HNO_3 . При повторном обугливании органических веществ в раствор снова вносили концентрированную HNO_3 до тех пор, пока после ее разложения он не становился бесцветным или имел слегка желтоватый цвет. После охлаждения полученного раствора с осадком его

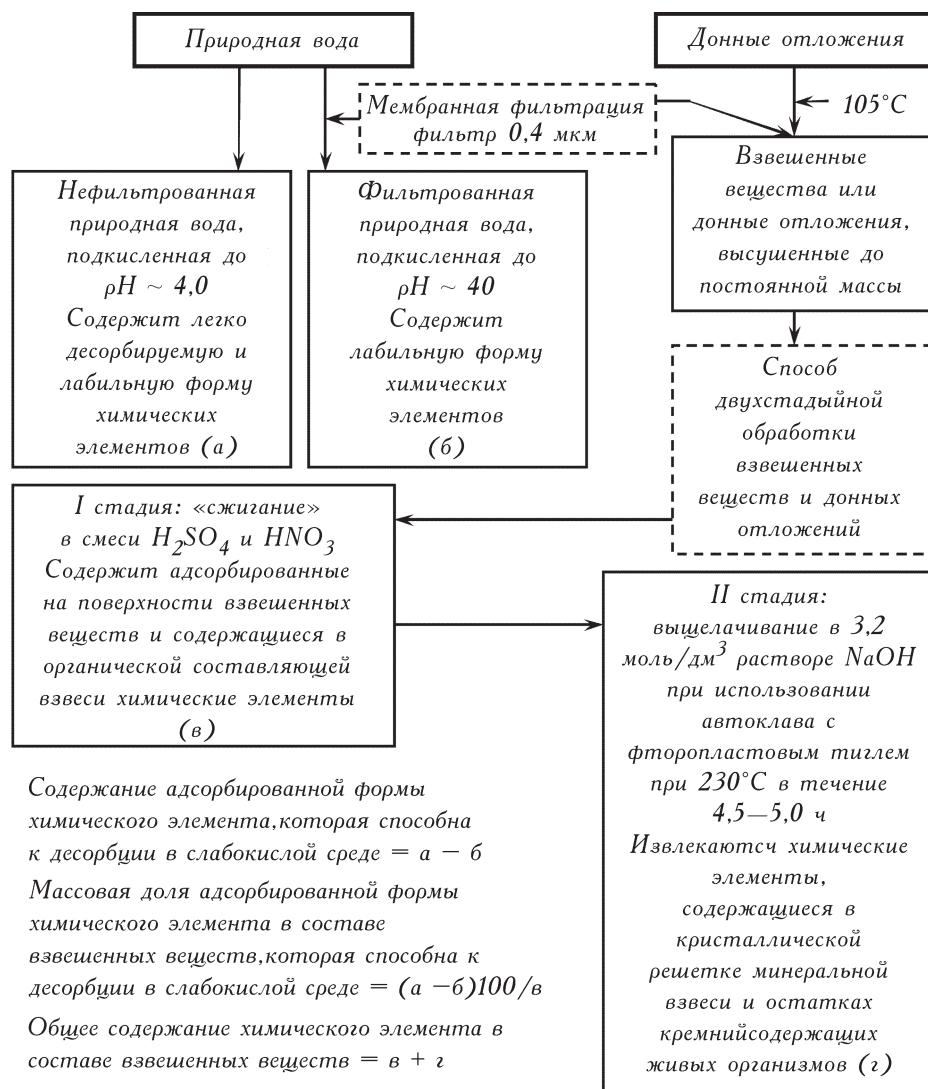
осторожно переносили в мерную пробирку и доводили объем до 10 см³ бидистиллированной водой. Полученный таким образом раствор центрифугировали при скорости 5000 об/мин в течение 15 мин для оседания взвешенных частиц. Затем отбирали надосадочную жидкость, избегая ее взмучивания. В полученном растворе определяли концентрацию химических элементов.

Вторая стадия обработки (см. схему, рис. 1) предусматривает растворение (выщелачивание) осадка, который не подвергся кислотному разрушению. Для этого осадок количественно переносили из мерной пробирки после «мокрого сжигания» в мерный цилиндр путем ее ополаскивания бидистиллированной водой до объема 10 см³. Этот раствор вместе с осадком доводили 8,0 моль/дм³ раствором NaOH до нейтральной величины pH и в дальнейшем добавляли еще 10 см³ 8,0 моль/дм³ раствора NaOH. Полученный раствор с осадком переносили во фторопластовый тигель. Мерный цилиндр ополаскивали несколько раз бидистиллированной водой, которую затем также переносили во фторопластовый тигель с таким расчетом, чтобы объем раствора в нем составлял 25 см³. Концентрация NaOH в таком растворе составила 3,2 моль/дм³. В нем и происходило разложение остатка взвешенных веществ. Фторопластовый тигель вставляли в стальной автоклав, герметически его закрывали и нагревали в муфельной печи при 230°C в течение 4,5—5,0 ч. После этого автоклав вынимали из муфельной печи и после его охлаждения раствор из фторопластового тигля переливали в полипропиленовую емкость. Этот щелочной раствор подвергали непосредственно анализу на содержание кремния, а определение концентрации металлов осуществляли после его подкисления и доведения pH до 1,0—1,5 с помощью концентрированной HCl. В случае неполного растворения осадка проводят повторное его разложение после отбора надосадочной жидкости, начиная с добавления 10 см³ 8,0 моль/дм³ раствора NaOH. Если после охлаждения в щелочном растворе имеются мелкодисперсные частицы типа коллоидных, то его перед анализом на содержание кремния необходимо прокипятить в стеклоуглеродном тигле и после охлаждения сразу отобрать необходимый объем для анализа. При повторном образовании коллоида щелочной раствор разбавляют и снова кипятят.

Определение содержания химических элементов в составе донных отложений осуществляют после их высушивания в муфельной печи или сушильном шкафу до постоянной массы при 105°C. Для анализа необходимо взять 0,1—0,5 г высушенных донных отложений, обработку которых проводят в той же последовательности, что и пробы взвешенных веществ (в две стадии). При использовании пятиступенчатой экстракции различных форм химических элементов из состава донных отложений [40] пятую ступень обработки заменили разработанным нами способом двухстадийной обработки [5].

Определение адсорбированной формы металлов, извлекаемой в слабокислой среде. С целью определения содержания адсорбированной формы химических элементов в составе взвешенных веществ, извлекаемой при определенных условиях, использовали расчеты, которые осуществляли после измерения концентрации изучаемого химического элемента в нефильтрован-

Методы исследований



1. Схема исследования различных форм нахождения химических элементов в составе взвешенных веществ и донных отложений.

ной и фильтрованной пробах воды, подкисленных до $pH \sim 4,0$ раствором H_2SO_4 (1:1) непосредственно на месте отбора. Указанная выше форма химических элементов практически всегда содержится во фракции, извлекаемой на первой стадии двухстадийной обработки взвешенных веществ.

Создание слабокислой среды (подкисление проб воды на месте отбора до $pH \sim 4,0$) необходимо для минимизации адсорбции растворенных форм металлов на стенках посуды при хранении и транспортировке. Такое снижение pH вполне допустимо и в случае залпового сброса кислых сточных вод и их попадания в малые водные объекты. Концентрация адсорбирован-

ной формы химического элемента, которая способна к десорбции в отмеченных условиях, соответствует разнице между величинами его концентрации в подкисленной нефильтрованной и фильтрованной пробах воды.

Относительное содержание адсорбированной формы химического элемента, высвобождающейся в слабокислой среде, рассчитывается с учетом его общей концентрации в составе взвешенных веществ, разлагающихся на I стадии двухстадийной обработки ($\text{мкг}/\text{дм}^3$). При полном извлечении исследуемого химического элемента из состава взвешенных веществ в слабокислой среде его концентрация может совпадать с общим содержанием в составе взвешенных веществ, разлагающихся на I стадии пробоподготовки. Это может быть свидетельством того, что металл находится практически полностью в адсорбированной форме, однако очень слабо связан со взвешенными веществами и относительно легко десорбируется. Такое случается редко, так как некоторая часть металлов высвобождается лишь в случае обработки взвешенных веществ в смеси концентрированной HNO_3 и H_2SO_4 и при нагревании до кипения.

Использование способа двухстадийной обработки взвешенных веществ и донных отложений позволяет в максимально короткий промежуток времени (в течение 1—2 сут) осуществить пробоподготовку, а также добиться полноты извлечения химических элементов и трансформации их в растворенное состояние. На основании результатов измерения содержания кремния во взвешенных веществах после их двухстадийной пробоподготовки, а также с учетом биомассы диатомовых водорослей, можно рассчитать его содержание в составе взвесей минеральной природы и массовую долю взвешенного кремния минерального и биогенного происхождения [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования взвешенных веществ на содержание таких химических элементов, как кремний, фосфор, алюминий, железо, медь и титан были проведены в разнотипных по гидрологическому режиму водных объектах. Кроме этого, изучаемые водные объекты находятся в различных физико-географических зонах и отличаются площадью водосбора. Например, к типичным водным объектам Украины с высоким содержанием взвешенных веществ минерального происхождения следует отнести Килийскую дельту Дуная. Ярким примером урбанизированного водного объекта является р. Лыбедь (г. Киев). В исследуемых водных объектах концентрация взвешенной формы кремния находилась в широких пределах — 265—6630 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ (табл. 1). Относительное содержание кремния, который высвобождается на I стадии двухстадийной обработки, составляет лишь 0,1—5,7% от общего его содержания в составе взвешенных веществ. Небольшая доля высвобождаемого кремния при кислотном выщелачивании из состава взвешенных веществ свидетельствует о его преимущественном нахождении в составе кристаллических решеток минеральных частиц взвешенных веществ, а также в створках диатомовых водорослей и других кремнийсодержащих остатков гидробионтов (спикулы губок, хризофитовые водоросли). Фосфор, по сравнению с кремнием, наоборот, находился преимущественно (82,4—91,9%) в составе взвешенных веществ, разлагающихся на I стадии двухстадийной обработки.

1. Содержание химических элементов в составезвешенных веществ в воде некоторых водных объектов после I и II стадий их обработки

Водные объекты	Химические элементы	Общее содержание, мкг/дм ³	I стадия		II стадия	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Каневское водохранилище, 2012—2014 гг.						
Al	Si	256 – 2630 952	4,0 – 30,0 14,0	0,9 – 5,7 1,5	250 – 2600 938	94,3 – 99,1 98,5
		41,7 – 1129 244,8	27,2 – 726 146,6	35,4 – 85,3 59,9	9,0 – 421,3 98,2	14,7 – 64,6 40,1
Fe		100 – 2159 417,6	86,4 – 1709 350,3	77,3 – 98,8 83,9	2,1 – 450 67,3	1,2 – 22,7 16,1
	Cu	1,3 – 4,2 2,8	0,6 – 3,4 1,7	37,5 – 89,5 60,7	0,4 – 1,9 1,1	10,5 – 62,5 39,3
Ti		5,1 – 90,0 29,0	3,2 – 81,2 23,5	62,7 – 92,3 81,0	0,7 – 14,3 5,5	7,7 – 37,3 19,0
		3940 – 6300 5348	40,0 – 137,8 73,0	0,7 – 2,6 1,4	3900 – 6231 5275	97,4 – 99,3 98,6
Килийская Альта АУ-наэя, 2012 г.						
Al	Si	701 – 1517 1199	411 – 452 431	28,6 – 64,5 35,9	249 – 1083 768	35,5 – 71,4 64,1
		1611 – 2818 2204	1502 – 2531 2029	89,1 – 95,4 92,1	109 – 287 175	4,6 – 10,9 7,9
Fe			1,5 – 4,6 2,7	87,7 – 96,2 93,1	0,1 – 0,4 0,2	3,8 – 12,3 6,9
	Cu	1,6 – 4,9 2,9		91,6 – 97,3 95,1	10,5 – 32,1 17,7	2,7 – 8,4 4,9
Ti		216 – 535 358,4	198 – 503 340,7			

Продолжение табл. 1

Водные объекты	Химические элементы	Общее содержание, мкг/дм ³	I стадия		II стадия	
			МКГ/дм ³	%	МКГ/дм ³	%
р. Лыбедь (г. Киев, 2014 г.)	Si	1120 – 6630 3800	6,0 – 30,0 20,0	0,1 – 1,8 0,5	1100 – 6600 3780	98,2 – 99,9 99,5
	Al	25 – 709 219	5,6 – 438 118	22,5 – 74,5 53,9	15,3 – 271 101	25,5 – 77,5 46,1
	Fe	233 – 808 347,7	195 – 807 320,3	81,5 – 99,8 92,1	1,4 – 55,0 27,4	0,2 – 18,5 7,9
	Cu	1,7 – 9,6 4,1	1,3 – 7,7 3,2	59,1 – 89,1 78,0	0,3 – 1,9 0,9	10,9 – 40,9 22,0
	Ti	10,2 – 97,9 29,2	8,2 – 97,3 26,2	57,1 – 99,4 89,7	0,6 – 7,3 3,0	0,6 – 42,9 10,3
Озера системы Опечень (г. Киев, 2015 г.)	Al	37,9 – 397 216	24,3 – 289 143	55,3 – 75,2 66,2	13,6 – 125 73	24,8 – 44,7 33,8
	Fe	127 – 663 343,8	104 – 631 314,7	82,0 – 95,3 91,5	19,7 – 37,9 29,1	4,7 – 18,0 8,5
	Cu	0,7 – 51,4 7,8	0,4 – 5,8 1,9	21 – 85,0 24,4	0,3 – 50,3 5,9	15,0 – 97,9 75,6
	Ti	0,9 – 25,0 12,9	0,9 – 25,0 12,8	94,3 – 100,0 99,2	0,0 – 0,5 0,1	0,0 – 5,7 0,8
	P	98 – 243 146	84 – 221 129	82,4 – 91,9 88,4	10 – 26 17	8,1 – 17,6 11,6

Причина. Над чертой — предельные, под чертой — средние величины; относительное содержание химических элементов (%) после I и II стадий обработки рассчитано к общему их содержанию в составе взвешенных веществ.

Методы исследований

Можно полагать, что он входит главным образом в состав органической составляющей взвеси, которая может быть представлена фитопланктоном, детритом и др. Это свидетельствует о его нахождении в подвижном состоянии в составе взвешенных веществ по сравнению с кремнием, а поэтому при отмирании гидробионтов он, вероятнее всего, будет вновь доступным для живых организмов. Его содержание в составе взвешенных веществ озер системы Опечень (г. Киев) находилось в пределах 98—243 мкг/дм³.

Среди исследуемых металлов только для железа и титана было характерно преимущественное извлечение из состава взвеси на I стадии обработки. Их массовая доля составляла соответственно 77,3—99,8 и 57,1—100,0% от общего их содержания во взвешенной форме (см. табл. 1). Концентрация железа и титана во взвешенной форме в рассматриваемых водных объектах находилась в пределах соответственно 100—2818 и 0,9—535 мкг/дм³ (см. табл. 1). Среди исследуемых водных объектов максимальное содержание взвешенной формы вышеупомянутых металлов отмечается в Килийской дельте Дуная, что свидетельствует о важной роли взвеси минеральной природы в их миграции в поверхностных водах. Металлы, высвобождающиеся лишь после полного разрушения кристаллической решетки минеральных частиц взвеси (II стадия обработки), можно считать неподвижными или малоподвижными, поскольку их активное извлечение биотой является маловероятным. На I стадии обработки взвеси извлекается та часть взвешенной формы металла, которая адсорбирована на поверхности взвешенных веществ и входит в состав биоты и детрита. Эта часть может состоять из слабо и прочно удерживаемых химических элементов. Слабо удерживаемая взвесью адсорбированная часть металла десорбируется в слабокислой среде при pH 4,0—5,0. Прочно удерживаемая взвешенными веществами часть металлов высвобождается лишь в сильнокислой среде.

Относительное содержание алюминия и меди, которые извлекаются из состава взвешенных веществ на I стадии обработки, находится в широком интервале величин и составляет соответственно 22,5—85,3 и 2,1—96,2% (см. табл. 1). Общее содержание этих металлов во взвешенной форме составляло соответственно 25—1517 и 0,7—51,4 мкг/дм³ (см. табл. 1). Такой широкий размах величин связан с различием в природе взвешенных веществ, а также с формами нахождения этих металлов в их составе. При нахождении алюминия и меди в биотических компонентах взвеси и детрите, а также в адсорбированном состоянии на поверхности взвешенных веществ их извлечение происходит преимущественно на I стадии обработки.

В водах рек Закарпатья, где основу взвешенных веществ составляют частицы минерального происхождения, значительная часть металлов извлекается из их состава лишь после II стадии двухстадийной обработки неразложившихся остатков взвесей (табл. 2). В трудноразлагаемой фракции взвешенных веществ находится в среднем 17,8% Cd_{взв}, 70,3% Cu_{взв}, 37,2% Pb_{взв}, 40,0% Zn_{взв}, 40,6% Ni_{взв}, 53,7% Cr_{взв} и 58,0% As_{взв} (рис. 2, табл. 2). Можно убедиться, что в указанной фракции больше всего находится меди, мышьяка и хрома. Для меди характерно преобладание в составе остаточной фракции донных отложений. Следовательно, полученные нами данные согласуются с вышесказанным.

2. Содержание химических элементов в составе взвешенных веществ в воде рек Закарпатья после I и II стадий их обработки, 2015 г.

Водные объекты, место отбора проб	Периоды отбора проб	Металлы	$C_{общ'}$ мкг/дм ³	I стадия		II стадия	
				мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
р. Тиса, с. Деловое	17—25.03	Cd	3,0	1,3	43,3	1,7	56,7
	08—22.04		1,4	0,8	57,1	0,6	42,9
	17—25.03	Cu	1,4	н.о.	0	1,4	100
	08—22.04		10,2	5,5	53,9	4,7	46,1
	17—25.03	Pb	1,1	0,6	54,5	0,5	45,5
	08—22.04		6,7	3,7	55,2	3,0	44,8
	17—25.03	Zn	14,4	7,3	50,7	7,1	49,3
	08—22.04		18,0	9,0	50,0	9,0	50,0
	17—25.03	Ni	1,6	0,6	37,5	1,0	62,5
	08—22.04		н.о.	н.о.		н.о.	
р. Тиса, г. Тячев	17—25.03	Cr	0,4	0,2	50,0	0,2	50,0
	08—22.04		0,6	0,3	50,0	0,3	50,0
	08—22.04	Cd	1,4	0,8	57,1	0,6	42,9
	11—23.06		н. о.	н. о.		н. о.	
	08—22.04	Cu	12,2	6,6	54,1	5,6	45,9
	11—23.06		2,9	2,9	100	н. о.	0
	08—22.04	Pb	7,9	4,2	53,2	3,7	46,8
	11—23.06		0,1	0,1	100	н. о.	0
	08—22.04	Zn	21,5	17,3	80,5	4,2	19,5
	11—23.06		8,7	8,1	93,1	0,6	6,9
р. Тиса, г. Чоп	08—22.04	Ni	н.о.	н.о.		н. о.	
	11—23.06		2,9	1,3	44,8	1,6	55,2
	08—22.04	Cr	0,6	0,3	50,0	0,3	50,0
	11—23.06		0,5	0,3	60,0	0,2	40,0
	21—26.01	Cd	0,8	0,8	100	н. о.	0
	17—20.02		0,04	0,04	100	н. о.	0
	17—26.03		0,15	0,15	100	н. о.	0
	19.05—02.06		0,11	0,11	100	н. о.	0
	21—26.01	Cu	7,7	0,3	3,9	7,4	96,1
	17—20.02		0,8	н.о.	0	0,8	100
	17—26.03		1,6	0,1	6,2	1,5	93,8

Методы исследований

Продолжение табл. 2

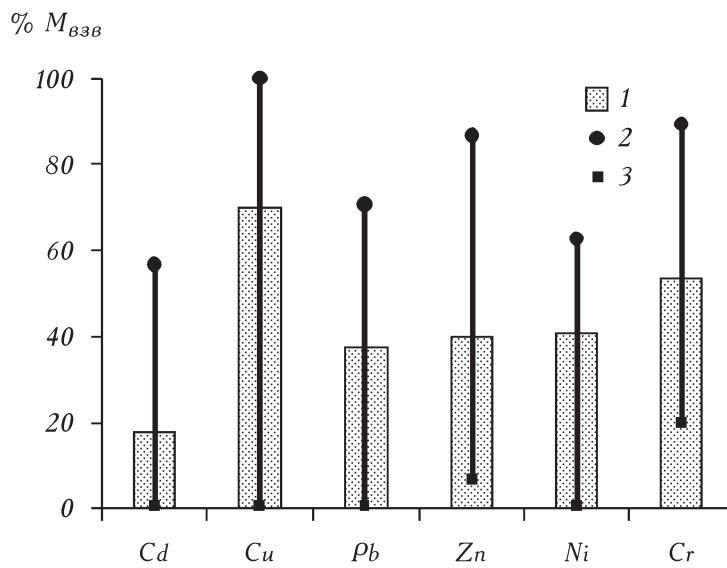
Водные объекты, место отбора проб	Периоды отбора проб	Металлы	Собщ. мкг/дм ³	I стадия		II стадия	
				мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
р. Тиса, г. Чоп	19.05—02.06		×	×	×	×	×
	21—26.01	Pb	4,3	3,4	79,1	0,9	20,9
	17—20.02		2,1	1,1	52,4	1,0	47,6
	17—26.03		2,7	1,3	48,1	1,4	51,9
	19.05—02.06		×	×	×	×	×
	21—26.01	Zn	13,7	12,0	87,6	1,7	12,4
	17—20.02		15,9	9,2	57,9	6,7	42,1
	17—26.03		12,6	7,3	57,9	5,3	42,1
	19.05—02.06		8,2	7,2	87,8	1,0	12,2
	21—26.01	Ni	2,4	1,3	54,2	1,1	45,8
р. Уж, с. Сторож- ница	17—20.02		6,3	2,9	46,0	3,4	54,0
	17—26.03		8,0	3,7	46,3	4,3	53,7
	19.05—02.06		3,0	1,4	46,7	1,6	53,3
	21—26.01	Cr	0,5	0,4	80,0	0,1	20,0
	17—20.02		0,5	0,2	40,0	0,3	60,0
	17—26.03		0,4	0,2	50,0	0,2	50,0
	19.05—02.06		0,3	0,1	33,3	0,2	66,7
	19.05—02.06	As	0,32	0,13	40,6	0,19	59,4
	17—25.03	Cd	5,2	2,4	46,2	2,8	53,8
	19.05—02.06		0,02	0,02	100	н.о.	0
	17—25.03	Cu	1,1	0,2	18,2	0,9	81,8
	19.05—02.06		1,7	0,9	52,9	0,8	47,1
	17—25.03	Pb	6,7	5,6	83,6	1,1	16,4
	19.05—02.06		4,7	3,4	72,3	1,3	27,7
	17—25.03	Zn	5,3	2,7	50,9	2,6	49,1
	19.05—02.06		2,4	0,7	29,2	1,7	70,8
	17—25.03	Ni	5,8	2,7	46,6	3,1	53,4
	19.05—02.06		2,1	1,4	66,7	0,7	33,3
	17—25.03	Cr	1,9	0,2	10,5	1,7	89,5
	19.05—02.06		3,2	1,5	46,9	1,7	53,1
	17—25.03	As	0,18	0,07	38,9	0,11	61,1

Продолжение табл. 2

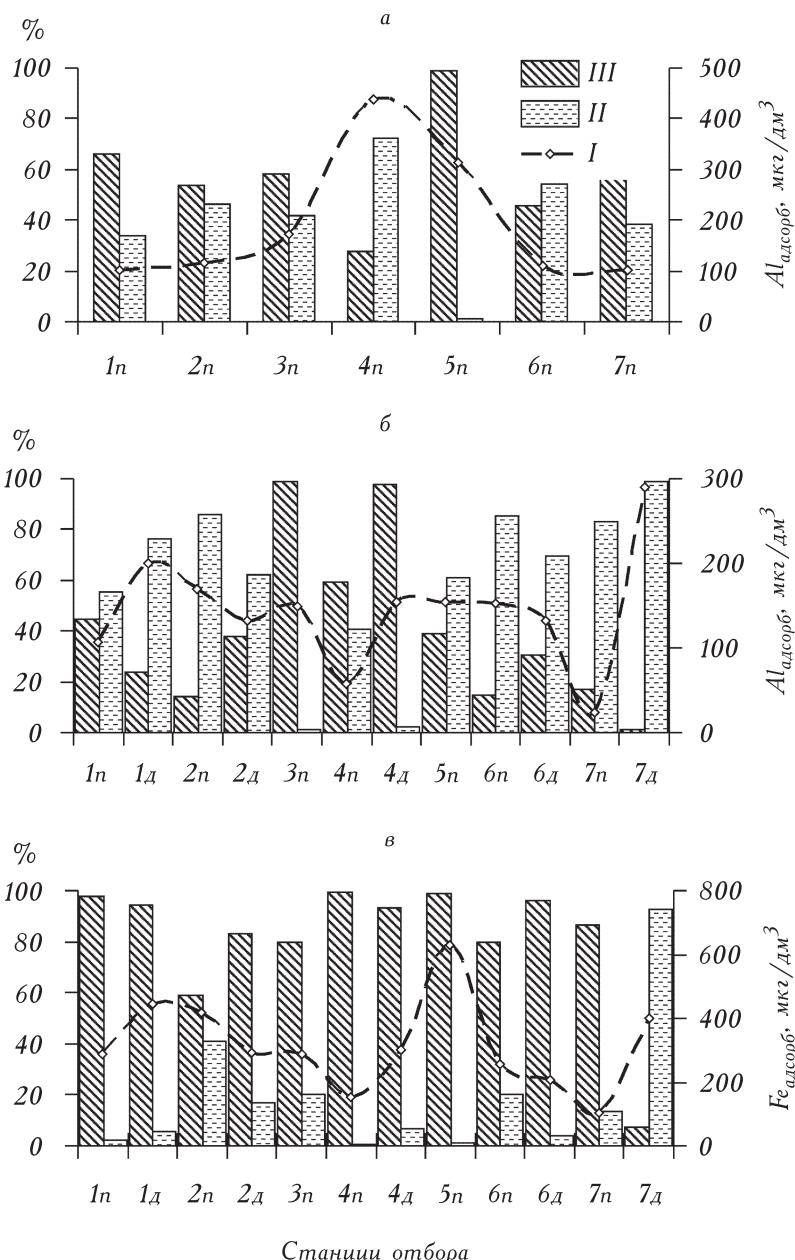
Водные объекты, место отбора проб	Периоды отбора проб	Металлы	$C_{общ'}$ мкг/дм ³	I стадия		II стадия	
				мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
р. Латорица, с. Страж	19.05—02.06		0,26	0,12	46,2	0,14	53,8
		Cd	0,04	0,04	100	н.о.	0
		Cu	2,4	0,2	8,3	2,2	91,7
		Pb	1,7	0,5	29,4	1,2	70,6
		Zn	1,5	0,2	13,3	1,3	86,7
		Ni	1,4	0,9	64,3	0,5	35,7
		Cr	2,3	0,9	39,1	1,4	60,9

П р и м е ч а н и е. н. о. — не обнаружено; × — определения не проводились.

Использование разработанного нами метода позволяет избежать получения некорректных результатов при измерении содержания химических элементов в составе взвешенных веществ, а также при установлении соотношения их различных форм нахождения. В связи с тем, что взвешенные вещества играют важную роль в детоксикации металлов путем адсорбции их ионов как наиболее токсичной формы из воды, биоаккумуляции представителями биоты, а также в миграции химических элементов, нами рассчитаны концентрации и относительное содержание в составе взвешенных веществ адсорбированной формы химических элементов, которая способна к десор-



2. Среднее (1) и предельное (2, 3) относительное содержание металлов (% $M_{взв}$), извлекаемых из состава взвешенных веществ рек Закарпатья после гидротермальной обработки остатка, не разложившегося на I стадии пробоподготовки ($M_{взв}$ — общее содержание каждого из металлов во взвешенном состоянии, мкг/дм³).



3. Содержание адсорбированной формы алюминия ($\text{Al}_{\text{адсорб}}$) и железа ($\text{Fe}_{\text{адсорб}}$) в составе взвешенных веществ (I, $\text{мкг}/\text{дм}^3$) и массовая доля прочно (II) и слабо (III) удерживаемого взвесью (способного к десорбции) металла при подкислении до $\text{pH} \sim 4,0$ проб нефильтрованной воды р. Лыбедь и прилегающего участка Каневского вдхр., март 2014 г. (а) и озер системы Опечень и устья р. Сырец, март 2015 г. (б, в) г. Киева. а: 1 — 10 м ниже впадения р. Мокрой; 2 — пересечение с ул. Байковой; 3 — 5 м ниже впадения р. Совки, 4 — устье; 5 — место смешивания вод р. Лыбедь и Каневского вдхр.; 6 — Каневское вдхр., ~ 150 м выше впадения р. Лыбедь; 7 — Каневское вдхр., ~ 150 м ниже впадения р. Лыбедь; б, в: 1 — оз. Минское; 2 — оз. Луговое; 3 — оз. Богатырское; 4 — оз. Андреевское; 5 — р. Сырец; 6 — оз. Кирилловское; 7 — оз. Йорданское; *n* и *д* возле цифр — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды.

бции в слабокислой среде. На данном этапе исследований такие расчеты выполнены для алюминия и железа. Установлено, что в воде р. Лыбедь и прилегающей территории Каневского водохранилища концентрация алюминия в составе взвешенных веществ, разрушающихся на I стадии обработки, составляла соответственно 101—438 и 102—314 мкг/дм³. Относительное содержание десорбированного алюминия при pH ~ 4,0 из этой фракции находилось в пределах 27,7—99,1%, а его концентрация составляла 50,8—311 мкг/дм³ (рис. 3, а). Таким образом, эта часть металла потенциально может поступать обратно в водную среду, трансформируясь из взвешенного в растворенное состояние. В озерах системы Опечень и устье р. Сырец содержание алюминия и железа в составе взвешенных веществ после I стадии пробоподготовки находилось в пределах соответственно 24,3—289 и 104—631 мкг/дм³. Доля десорбированного алюминия и железа при pH ~ 4,0 варьировала в широких пределах — соответственно 1,1—98,7 и 7,5—99,6%, а их концентрация составляла соответственно 3,1—151 и 30,0—625 мкг/дм³ (см. рис. 3, б, в). Большая часть железа высвобождается в воду в слабокислой среде, что может быть следствием его преимущественного нахождения в биодоступной форме.

Таким образом, важно изучение не только форм нахождения химических элементов в растворенной форме, как наиболее биодоступной для гидробионтов, но также и во взвешенном состоянии. Это обусловлено тем, что при закислении водной среды и формировании анаэробных условий химические элементы будут трансформироваться из взвешенного в растворенное состояние [12, 21].

Заключение

Надежное и корректное определение содержания химических элементов в составе взвешенных веществ и фильтрате природной воды позволяет, с одной стороны, оценить их распределение между взвешенной и растворенной формами, что важно с позиций установления путей их миграции в водных объектах различного типа. С другой стороны, не меньший интерес представляет информация о потенциальной доступности химических элементов, находящихся во взвешенном состоянии, для усвоения водными организмами. С уверенностью можно утверждать, что та часть взвешенной формы химических элементов, которая определяется после разложения взвесей путем их гидротермальной обработки (II стадия двухстадийной обработки), может рассматриваться как химически и биологически инертная, поскольку прочно связана со взвешенными веществами и вследствие этого теряет свою химическую и биологическую активность. Относительное содержание химических элементов в этой трудноразлагаемой фракции (части) взвешенных веществ существенно различается, что обусловлено совокупностью целого ряда причин.

Среди них существенное значение имеет компонентный состав и природа взвешенных веществ, а также сродство химических элементов к твердой поверхности, в значительной степени зависящее от их состояния в водной среде, и их преобладающее нахождение в составе минеральной или органической составляющей взвесей. Доминирование минеральных взвешенных веществ в воде может быть причиной значительного содержания в них труднодоступной для гидробион-

Методы исследований

тов фракции химических элементов. Однако нахождение среди минеральных взвесей оксидов алюминия, железа и марганца, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к многочисленным веществам, может повышать долю потенциально доступной для гидробионтов фракции химических элементов, адсорбированных на их поверхности. Это связано с тем, что даже в слабокислой среде эта фракция способна к десорбции из поверхности оксидов и переходу в растворенное состояние, а в восстановительных условиях железомарганцевые оксиды постепенно растворяются с высвобождением адсорбированных ими химических элементов. Повышение относительного содержания в составе взвешенных веществ органической составляющей также следует рассматривать как один из источников увеличения доли доступной для водных организмов фракции химических элементов. Причина этого состоит в том, что органические взвешенные вещества разлагаются в большей степени и в менее жестких условиях, чем минеральные, что способствует высвобождению потенциально доступной фракции химических элементов.

Пробоподготовка взвешенных веществ или донных отложений на стадии «мокрого сжигания» позволяет определять лишь определенную часть химических элементов, которая связана с ними менееочно и в сильнокислой среде при нагревании способна десорбироваться и переходить в фазу раствора. Для отдельных химических элементов ее величина существенно различается. Естественно, в ее составе находится и потенциально доступная для гидробионтов фракция химических элементов, которая слабо связана со взвешенными веществами и высвобождается при незначительном снижении рН природной воды. Ее содержание может быть установлено при выдерживании взвешенных веществ в слабокислой среде при рН ~4,0.

Как показали результаты определения, в составе взвешенных веществ разнообразных водных объектов после I стадии обработки обнаруживается от 37,5 до 96,2% (в среднем 80%) взвешенной меди, 22,5—85,3 (в среднем 54%) взвешенного алюминия, 77,3—99,8 (в среднем 90%) взвешенного железа, 57,1—100,0 (в среднем 91,3%) взвешенного титана и 82,4—91,9 (в среднем 88,3%) взвешенного фосфора. В случае с кремнием, наоборот, относительное его содержание в составе взвеси после I стадии обработки составляет лишь 0,1—5,7 (в среднем 1,3%) взвешенного кремния.

По отдельным водным объектам эти показатели несколько отличаются. Так, после «мокрого сжигания» взвешенных веществ из р. Лыбеди обнаружено 59,1—89,1% (в среднем 78,0%) взвешенной меди. В озерах системы Опечень относительное содержание меди во взвешенных веществах после этой же стадии их обработки оказалось ниже — 2,1—85,0% (в среднем 24,4%) взвешенной меди. Доля меди в составе взвешенных веществ, разлагаемых после II стадии их обработки, может колебаться в среднем от 6,9 до 75,6% взвешенной меди, и с этим необходимо считаться во избежание некорректности соответствующих расчетов. Для алюминия, железа, титана, фосфора и кремния эти значения находятся в пределах соответственно 33,8—64,0, 7,9—16,1, 0,8—19,0, 11,7 и 98,5—99,5% взвешенной формы химического элемента.

Относительное содержание адсорбированной формы алюминия и железа, извлекаемой из состава взвешенных веществ при рН ~ 4,0, составляет в среднем

для р. Лыбеди 58,9%, а для озер системы Опечень — 39,8 и 81,3%. Этую форму металлов следует рассматривать как потенциально биодоступную.

**

У статті наведено методику двостадійної пробопідготовки завислих речовин і донних відкладів. Перша стадія включає «мокре спалювання» зависі в суміші концентрованих сульфатної і нітратної кислот, друга — гідротермальну обробку залишку завислих речовин, які не розклалися, у сталевому автоклаві з фторопластиковим тиглем у лужному середовищі ($3,2 \text{ моль}/\text{dm}^3 \text{ NaOH}$) за температури 230°C протягом 4,5—5,0 год. Показано, що «мокре спалювання» забезпечує розкладення лише певної частини завислих речовин, яка є непостійною і залежить від їхнього складу, походження і природи. Ступінь вилучення хімічних елементів на I стадії пробопідготовки завислих речовин характеризується істотною відмінністю. Переважна частина металів, таких як Al, Fe, Cu, Ti, Cd, Pb, Zn, Ni, а також фосфору вилучається на стадії «мокрого спалювання». Вона включає їхню адсорбовану на завислих речовинах і детриті частину та ту, яка міститься в організмах гідробіонтів, що затримуються на мембраниому фільтрі з діаметром пор $0,40 \mu\text{m}$. У складі цієї частини металів знаходить фракція, яка порівняно легко вилучається зі складу завислих речовин у слабокислому середовищі при $\text{pH } 4,0\text{--}5,0$. Цю фракцію хімічних елементів варто розглядати як биодоступну для водяних організмів. Водночас, силіцій знаходитьться переважно у важкорозчинній фракції завислих речовин (94,3—99,9%) і вивільнюється із їхнього складу лише за умов гідротермальної обробки. Наведено результати визначення загального вмісту досліджуваних хімічних елементів у складі завислих речовин деяких водних об'єктів, а також ступінь їхнього вилучення на I і II стадіях пробопідготовки і в слабокислому середовищі.

**

The article describes a method of two-step sample preparation of suspended solids and bottom sediments. The first step involves «wet combustion» of suspensions in a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids, the second — hydrothermal treatment undecomposed residue of suspended solids in a steel autoclave with teflon crucible in an alkaline medium ($3,2 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaOH}$) at 230°C for 4,5—5,0 h. It is shown that «wet combustion» provides a decomposition of a certain part of the suspended solids, which is not constant and depends on their composition, origin and nature. The degree of extraction of chemical elements in stage I of the sample preparation of suspended solids is characterized by significant difference. The predominant part of the metals such as Al, Fe, Cu, Ti, Cd, Pb, Zn, Ni and the phosphorus is removed in the step of «wet combustion». It includes both chemical elements adsorbed on the suspended substances and detritus, and those that are in aquatic organisms, which are retained on the membrane filter with a pore diameter of $0,40 \mu\text{m}$. The metal fraction which easily removed from the suspended solids in a weakly acid environment at $\text{pH } 4,0\text{--}5,0$ is within this part. This fraction of chemical elements can be regarded as bioavailable to aquatic organisms. At the same time silicon is advantageously in hardly soluble fraction of suspended solids (94,3—99,9%) and released from their composition only under hydrothermal treatment. The data on the total concentration of the chemical elements in suspended solids of some water bodies, and the degree of removal from their composition on the first and second stages of sample preparation as well as in weakly acidic medium are given.

**

Методы исследований

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
2. Жежеря Т.П., Задорожная А.М., Линник П.Н. Содержание и формы нахождения кремния в воде Каневского водохранилища и их связь с развитием фитопланктона // Гидробиол. журн. — 2014. — Т. 50, № 2. — 106—116.
3. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. — Л.: Гидрометеоиздат, 1988. — 240 с.
4. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
5. Пат. 107989 Україна, МПК⁵¹ (2015.01) G 01 N 1/00, G 01 N 33/18, G 01 N 33/24. Спосіб двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів / П. М. Линник, В. А. Жежеря, Т. П. Дика; власник Інститут гідробіології НАН України. — № а 2013 05219; Заявл. 23.04.13; Опубл. 10.03.15, Бюл. № 5.
6. РД 34.37.523.9-88 Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения фосфатов. — 1988. — 8 с.
7. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 541 с.
8. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47, № 9. — С. 1613—1617.
9. Allard T., Ponthieu M., Weber T. et al. Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin // Bull. Soc. géol. France. — 2002. — Vol. 173, N 1. — P. 67—75.
10. Allen Y., Calow P., Baird D.J. A mechanistic model of contaminant induced feeding inhibition in *Daphnia magna* // Environ. Toxicol. Chem. — 1995. — Vol. 14, N 9. — P. 1625—1630.
11. Bilotta G.S., Brazier R.E. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota // Water Res. — 2008. — Vol. 42. — P. 2849—2861.
12. Bourg A.C.M. Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization // Chemistry and biology of solid waste / Ed. by W. Salomons, U. Forstner. — Berlin: Springer-Verlag, 1988. — P. 3—32.
13. Buffe J., Van Leeuwen H.P. Environment particles. — Lewis Publishers. — 1993. — Vol. 2. — 448 p.
14. Douglas G.B., Beckett R., Hart B.T. Fractionation and concentration of suspended particulate matter in natural waters // Hydrological Processes. — 1993. — Vol. 7. — P. 177—191.
15. Droppo I.G., Ongley E.D. The state of suspended sediments in the freshwater fluvial environment: a method of analysis // Water Res. — 1992. — Vol. 26, N 1. — P. 65—72.
16. Fowler R. M., Hazel W. M., Highfill J. P., Stevens R. E. Silicate Analysis // Anal. Chem. — 1952. — Vol. 24, N 1. — P. 196—197.
17. Gibbs R.J. The geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids // Geol. Soc. of Amer. Bull. — 1967. — Vol. 78, N 10. — P. 1203—1232.

18. *Harrison R.M., Wilson S.J.* The chemical composition of highway drainage waters. II. Chemical associations of metals in the suspended sediment // *Sci. Total Environ.* — 1985. — Vol. 43. — P. 79—87.
19. *Hart B.T.* Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review // *Hydrobiologia*. — 1982. — Vol. 91. — P. 299—313.
20. *Horowitz A.J.* Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis // *Environ. Sci. Technol.* — 1988. — Vol. 20. — P. 155—160.
21. *John D.A., Leventhal J.S.* Bioavailability of metals // Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models / Ed. by E. A. du Bray. —U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 95-831. — 1995. — P. 10—18.
22. *Jones J.R., Knowlton M.F.* Suspended solids in Missouri reservoirs in relation to catchment features and internal processes // *Water Res.* — 2005. — Vol. 39. — P. 3629—3635.
23. *Juračić, Vitturi L.M., Rabitti S., Rampazzo G.* The role of suspended matter in the biogeochemical cycles in the Adige river estuary (Northern Adriatic Sea) // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* — 1987. — Vol. 24. — P. 349—362.
24. *Karlsson S., Allard B., Håkansson K.* Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Bersbo, Sweden // *Appl. Geochem.* — 1988. — Vol. 3. — P. 345—356.
25. *Kim J.P., Lemmon J., Hunter K.A.* Size-distribution analysis of sub-micron colloidal particles in river water // *Environ. Technol.* — 1995. — Vol. 16, N 9. — P. 861—868.
26. *Kokkalis E., Voutsas D., Queralt I. et al.* The effect of suspended matter on river water quality. A case study: Axios River // Proceedings of the 7th International conference on environmental science and technology Ermoupolis, Syros island, Greece, 3—6 Sept. 2001 / Ed. by T. D. Lekkas. — Vol. A. — 2001. — P. 444—451.
27. *Laxen D.P.H., Chandler I.M.* Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters // *Anal. Chem.* — 1982. — Vol. 54. — P. 1350—1355.
28. *Lead J.R., Davison W., Hamilton-Taylor J., Buffle J.* Characterizing colloidal material in natural waters // *Aquatic Geochem.* — 1997. — Vol. 3. — P. 213—232.
29. *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. — P. 405—412.
30. *Martin J.-M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Mar. Chem.* — 1979. — Vol. 7. — P. 173—206.
31. *Matoug I.O.M.* Analysis of suspended solids in river water to assess their role in metal transport // PhD thesis. — Glasgow: University of Glasgow, 2012. — 225 p.
32. *Mehta S.K., Gaur J.P.* Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects // *Critical Reviews in Biotechnology*. — 2005. — Vol. 25. — P. 113—152.
33. *Namieśnik J., Rabajczyk A.* The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments // *Chemical Speciation and Bioavailability*. — 2010. — Vol. 22, N 1. — P. 1—24.

34. Ödman F., Ruth T., Pontér C. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements // Applied Geochem. — 1999. — Vol. 14. — P. 301—317.
35. Park G.S. The role and distribution of total suspended solids in the macrotidal coastal waters of Korea // Environ. Monit. Assess. — 2007. — Vol. 135. — P. 153—162.
36. Pintilie S., Brânză L., Bețianu C. et al. Modelling and simulation of heavy metals transport in water and sediments // Environ. Engineer. Management J. — 2007. — Vol. 6, N 2, 153—161.
37. Pyle G.G., Swanson S.M., Lehmkuhl D.M. The influence of water hardness, pH, and suspended solids on nickel toxicity to Larval fathead minnows (*Pimephales promelas*) // Water, Air, Soil Pollution. — 2002. — Vol. 133. — P. 215—226.
38. Shi B., Allen H.E., Grassi M.T., Ma H. Modelling copper partitioning in surface waters // Wat. Res. — 1998. — Vol. 32, N. 12. — P. 3756—3764.
39. Sorensen D.L., McCarthy M.M., Middlebrooks E.J., Porcella D.B. Suspended and dissolved solids effects on freshwater biota: a review // Research reports of the office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency / Ecological Research Series. — Utah State University. — 1977. — 76 p.
40. 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.
41. Turner A., Millward G.E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles // Estuar. Coast. Shelf Sci. — 2002. — Vol. 55. — P. 857—883.
42. Wang Z., Yan C., Pan Q., Yan Y. Concentrations of some heavy metals in water, suspended solids, and biota species from Maluan Bay, China and their environmental significance // Environ. Monit. Assess. — 2011. — Vol. 175. — P. 239—249.
43. Weltens R., Goossens R., Van Puymbroeck S. Ecotoxicity of contaminated suspended solids for filter feeders (*Daphnia magna*) // Arch. Environ. Contam. Toxicol. — 2000. — Vol. 39. — P. 315—323.
44. Wilson P.C. Water quality notes: water clarity (turbidity, suspended solids, and color) // University of Florida: IFAS Extension. — 2013. — SL314. — 8 p.
45. Yong R., Jia-mo F.U., Guo-ying S., Beckett R., Hart B.T. Suspended particulate and colloidal matter in natural waters // J. Environ. Sci. — 2000. — Vol. 12, N 2. — P. 129—137.
46. Zhu G.W., Chi Q.Q., Qin B.Q., Wang W.M. Heavy-metal contents in suspended solids of Meiliang Bay, Taihu Lake and its environmental significances // J. Environ. Sci. — 2005. — Vol. 17, N 4. — P. 672—675.

¹ Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

² Государственная экологическая инспекция
в Закарпатской области, Ужгород

Поступила 15.06.15