

УДК 556.114:546.56(282.247)

**П. Н. Линник****СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ ФОРМЫ ХРОМА В  
ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ИХ  
ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ**

Рассмотрены результаты многолетних исследований сосуществующих форм хрома в водных объектах разного типа (реки, водохранилища, озера, пруды). Концентрация общего хрома в исследованных водоемах и водотоках находится в широком интервале, составляя 1,7—71,4 мкг/дм<sup>3</sup>. В наибольшей степени загрязнены его соединениями нижние водохранилища Днепровского каскада, находящиеся в промышленном регионе, однако их концентрация существенно снизилась по сравнению с 80—90-ми годами прошлого столетия, что связано со снижением промышленного производства. Повышенное содержание хрома характерно для некоторых озерных систем в черте г. Киева, что обусловлено антропогенным влиянием на них. В исследованных водных объектах, за исключением рек бассейна Припяти и украинского участка Дуная, хром мигрирует преимущественно в растворенном состоянии и представлен главным образом соединениями Cr(III). Концентрация Cr(VI) практически всегда ниже предела его обнаружения фотометрическим методом. Отсутствие Cr(VI) как одной из форм нахождения обусловлено его восстановлением в условиях природных поверхностных вод до нетоксичного Cr(III). В составе растворенной формы хрома доминируют его комплексные соединения с органическими веществами различной химической природы. Основную роль в комплексообразовании играют гумусовые вещества и углеводы. Большая часть Cr(III) обнаружена в составе комплексных соединений с молекулярной массой, не превышающей 5,0 кДа.

**Ключевые слова:** хром, сосуществующие формы, комплексные соединения, гумусовые вещества, углеводы, молекулярно-массовое распределение, реки, водохранилища, озера, пруды.

Хром принадлежит к группе типичных загрязняющих химических элементов окружающей природной среды, включая объекты гидросферы. Токсичность его соединений в значительной мере зависит от степени окисления, в которой он находится [26, 54]. Общеизвестно, что Cr(VI) обладает канцерогенными и мутагенными свойствами, поэтому эта форма считается наиболее токсичной для живых организмов, включая человеческий. Хром в степени окисления +6 является более опасным, чем в степени окисления +3, так как обладает намного большей способностью к диффузии через клеточную ткань [31, 32, 45]. Являясь сильным окислителем и аккумулируясь в высоких концентрациях в организме человека, Cr(VI) может быть причиной развития различных заболеваний (тошнота, аллергия, кожный некроз, дерматит, рак легких и др.) [31, 32, 49]. В то же время Cr(III) рассматривается

© П. Н. Линник, 2016

как эссенциальный микроэлемент, необходимый для нормального функционирования живых организмов. Он играет важную роль в метаболизме глюкозы, липидов, холестерина и белков, синтезе amino- и нуклеиновых кислот [41, 45, 49]. По различным оценкам соединения Cr(VI) примерно в 100 раз более токсичны, чем соединения Cr(III) [11, 26, 50].

Диапазон концентраций хрома в поверхностных водных объектах достаточно широк — от десятых долей до сотен и даже тысяч микрограммов в 1 дм<sup>3</sup> [11, 26, 32, 49]. В незагрязненных поверхностных водах его содержание не превышает нескольких микрограммов в 1 дм<sup>3</sup> [11, 41, 47, 49, 57]. Наличие высоких концентраций хрома в природных поверхностных водах связано главным образом с хозяйственной деятельностью человека (поступление со сточными водами различных отраслей промышленности — металлургии, металло- и деревообработки, гальванического производства, обработки кожи и др.) [26, 45].

В зависимости от окислительно-восстановительных условий в поверхностных водных объектах, хром чаще всего находится в виде двух термодинамически устойчивых степеней окисления — Cr(VI) и Cr(III). В окислительных условиях следует ожидать преобладания Cr(VI), а в восстановительных — Cr(III) [47]. Однако анализ многочисленных данных показал, что в природных поверхностных водах Cr(VI), как правило, неустойчив, поскольку восстанавливается до Cr(III) содержащимися в них веществами, обладающими восстановительными свойствами (Fe(II), растворенные сульфиды, серо-содержащие органические соединения и др.) [5, 9, 21, 24, 31, 33, 35, 49, 51]. В особенности это характерно для поровых растворов донных отложений водоемов и водотоков [14]. Компонентный состав растворенных органических веществ (РОВ) оказывает существенное влияние на восстановление Cr(VI). Имеются сведения, что фоторедукция Cr(VI) в присутствии аллохтонных органических веществ и железа происходит быстрее, чем автохтонных [24]. Существенную роль в восстановлении Cr(VI) до Cr(III) играют гумусовые вещества (ГВ), которые, как известно, доминируют в составе РОВ поверхностных вод [15, 24, 27, 33]. Необходимо отметить, что Cr(VI) в виде оксоаниона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> неохотно вступает в реакции комплексообразования с органическими лигандами природных вод. При наличии повышенных концентраций ГВ происходит не только восстановление Cr(VI) до Cr(III), но и связывание последнего в комплексы. Поэтому в природных поверхностных водах хром чаще всего находится в степени окисления +3, но в связанном состоянии. Так, например, в высокоцветных поверхностных водах Норвегии степень связывания Cr(III) в комплексы достигает 51—88% и с экологических позиций это следует рассматривать как положительное явление, так как происходит детоксикация хрома [13]. Установлено фотокаталитическое восстановление Cr(VI) под действием УФ-облучения в присутствии частиц TiO<sub>2</sub> [25]. Имеются также сведения о биологическом пути восстановления Cr(VI) и снижения его концентрации в водоемах с участием ряда аэробных и анаэробных бактерий, фитопланктона и водных растений [22, 31, 34, 41, 43, 50, 60].

Ввиду токсичности хрома для человеческого организма его концентрация в питьевой воде по решению Европейского Союза и Всемирной органи-

зации здравоохранения (ВОЗ) установлена на уровне  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  [11, 17, 49, 50]. В большей части природных вод указанная концентрация, как правило, не превышает. Однако имеются случаи, когда содержание хрома в воде достигает  $4 \text{ мкмоль/дм}^3$  ( $208 \text{ мкг/дм}^3$ ), что связано с высокой растворимостью хроматов [49].

В настоящей работе приведены результаты многолетних исследований сосуществующих форм хрома в поверхностных водных объектах различного типа с целью установления особенностей распределения этого химического элемента между абиотическими компонентами водных экосистем и общих закономерностей его миграции

**Материал и методика исследований.** Объектами исследований в различные годы были водохранилища Днепровского каскада, реки бассейна Припяти, Припять, Десна, Ингулец, Саксагань, Лыбедь (г. Киев), Тернопольское (на р. Серет), Белоцерковское (на р. Рось) и Карачуновское (на р. Ингулец) водохранилища, а также малые водные объекты в пределах г. Киева (озера Тельбин, Вербное, системы Опечень, Ореховатский пруд № 3 и верхний Китаевский пруд).

Пробы воды объемом  $0,5\text{--}1,0 \text{ дм}^3$  отбирали в различные сезоны года в пластиковые емкости с поверхностного ( $\sim 0,5 \text{ м}$ ) и придонного ( $\sim 0,3\text{--}0,5 \text{ м}$ ) горизонтов и в кратчайшие сроки доставляли в лабораторию для дальнейшей пробоподготовки.

Взвешенные вещества отделяли от растворенных путем мембранной фильтрации с использованием мембранных фильтров Synproг (Чехия) с диаметром пор  $0,4 \text{ мкм}$ . Фильтры со взвесью, высушенные при комнатной температуре до постоянной массы, чаще всего подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных азотной ( $\text{HNO}_3$ ) и серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислот градации «х. ч.». Однако было известно, что некоторая часть хрома, как и многих других металлов, не высвобождается из состава взвесей при «мокром сжигании», особенно если он находится в остаточной и труднорастворимой фракции. Поэтому в последние годы для подготовки взвесей к анализу мы использовали не только «мокрое сжигание», но и последующую гидротермальную обработку нерастворившегося остатка взвешенных веществ [63].

Общую концентрацию растворенного хрома ( $\text{Cr}_{\text{раств}}$ ) в фильтратах природной воды определяли после фотохимической деструкции РОВ под действием УФ-облучения аликвот воды ( $30\text{--}40 \text{ см}^3$ ) в кварцевых стаканах в течение  $2,0\text{--}2,5 \text{ ч}$ . Перед УФ-облучением воду подкисляли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации «х. ч.» до pH  $1,0\text{--}1,5$  и добавляли к ней  $3\text{--}5$  капель 35%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Концентрацию так называемого лабильного хрома ( $\text{Cr}_{\text{лаб}}$ )<sup>1</sup> в фильтрате без предварительной пробоподготовки удается изме-

---

<sup>1</sup> Фракция  $\text{Cr}_{\text{лаб}}$  включает его гидроксокомплексы  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  и некоторую часть слабоустойчивых комплексных соединений с РОВ, которые могут диссоциировать во время проведения измерений концентрации  $\text{Cr}(\text{III})$  хемилюминесцентным методом [39].

рять не всегда из-за влияния веществ, выделяемых фитопланктоном в период его интенсивного развития.

Для исследования распределения Cr(III) среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы их разделяли на стеклянных колонках с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) производства фирмы «SERVA». Фильтрат природной воды (0,5—1,0 дм<sup>3</sup>) последовательно пропускали через указанные колонки, в результате чего было выделено три группы РОВ: кислотную с доминированием в ней ГВ, основную с преобладанием в ней белковоподобных соединений и нейтральную, основу которой составляют углеводы [37]. Содержание Cr(III) в каждой из указанных выше групп РОВ определяли после их фотохимической деструкции под действием УФ-облучения, как описано выше.

Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений Cr(III) с РОВ исследованных водных объектов изучали методом гель-хроматографии с использованием стеклянной колонки, заполненной гелем TOYOPEARL HW-50F (Япония), как описано ранее [37]. В самом начале проведения исследований хрома в поверхностных водных объектах Украины молекулярно-массовое распределение его комплексных соединений с РОВ изучалось без разделения последних на группы, а в дальнейшем основное внимание было сконцентрировано на анионных комплексах Cr(III) с кислотной группой, то есть с ГВ. Концентрацию Cr(III) в составе взвешенных веществ и в растворенном состоянии определяли высокочувствительным хемилюминесцентным методом, описанным в работе [39].

### *Результаты исследований и их обсуждение*

*Концентрация хрома и соотношение его взвешенной и растворенной форм.* Результаты многолетних исследований содержания хрома в поверхностных водных объектах обобщены в табл. 1. Как видно, диапазон общей концентрации этого элемента находится в пределах 1,7—71,4 мкг/дм<sup>3</sup>, что говорит о разном уровне антропогенной нагрузки на водоемы и водотоки, находящиеся в различных регионах. Из водохранилищ Днепровского каскада наибольшей нагрузке подвергались нижние, расположенные в промышленной зоне, и Днепровско-Бугский лиман [36]. Однако их уровень загрязнения соединениями хрома снижался по мере сокращения промышленного производства в 90-е годы прошлого столетия. Можно полагать, что в настоящее время он еще ниже. Общая концентрация хрома в воде украинского участка р. Дунай также существенно снизилась в конце 90-х годов прошлого и в начале текущего столетия (рис. 1).

Сравнительно невысокие концентрации хрома отмечены в современных условиях в небольших водохранилищах на реках Серет и Рось. В то же время, в малых водных объектах, расположенных в черте г. Киева, например озерах Тельбин и Вербное, его содержание остается достаточно высоким, что свидетельствует о влиянии на них мегаполиса [3].

**1. Концентрация общего хрома, его взвешенной и растворенной форм в поверхностных водных объектах Украины по результатам многолетних исследований**

Водные объекты	C <sub>Гобщ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Гвзв</sub>		C <sub>Граств</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
Водохранилища					
Киевское	5,0 – 33,6	1,2 – 18,4	39,6	2,7 – 28,0	60,4
	6,4	6,5		9,9	
Каневское, верхний участок	4,5 – 26,0	0,5 – 6,7	32,3	2,9 – 20,0	67,7
	10,2	3,3		6,9	
Кременчугское	5,0 – 49,3	2,6 – 4,5	29,7	3,6 – 42,0	70,3
	16,5	4,9		11,6	
Запорожское	11,8 – 50,0	1,2 – 13,4	26,3	5,6 – 40,0	73,7
	24,7	6,5		18,2	
Каховское	4,3 – 54,6	1,9 – 9,7	27,8	3,9 – 42,5	72,2
	19,8	5,5		14,3	
Тернопольское (р. Серет)	9,8 – 15,0	2,3 – 3,9	22,2	7,9 – 12,3	77,8
	12,6	2,8		9,8	
Белоцерковское (р. Рось)	5,4 – 7,7	1,6 – 3,2	34,8	3,5 – 4,7	65,2
	6,6	2,3		4,3	
Карачуновское (р. Ингулец)	11,4 – 18,5	2,4 – 6,7	32,9	3,3 – 12,8	67,1
	15,8	5,2		10,6	
Реки					
Припять	7,6 – 14,0	3,6 – 8,8	58,4	3,8 – 5,2	41,6
	11,3	6,6		4,7	
Реки бассейна Припяти	9,9 – 22,5	4,8 – 16,3	63,8	3,8 – 7,5	36,2
	16,0	10,2		5,8	
Десна, устье	11,9 – 19,4	1,6 – 7,0	29,2	8,0 – 12,7	70,8
	15,4	4,5		10,9	
Лыбедь (г. Киев)	5,4 – 47,2	0,2 – 37,7	28,8	5,0 – 20,0	71,2
	13,9	4,0		9,9	
Ингулец, нижний участок	19,5 – 55,3	3,8 – 19,5	41,4	5,4 – 36,6	58,6
	34,5	14,3		20,2	
Саксагань	10,4 – 22,7	1,8 – 6,2	34,8	6,5 – 15,8	65,2
	13,8	4,8		9,0	
Озера и пруды					
Тельбин (г. Киев)	11,9 – 68,8	1,2 – 39,4	36,7	11,3 – 50,0	63,3
	42,2	15,5		26,7	

Продолжение табл. 1

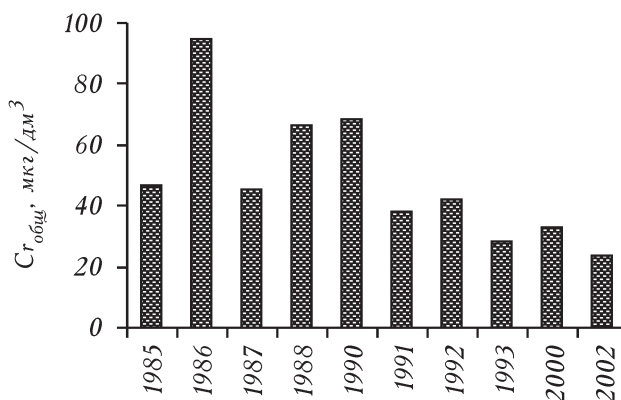
Водные объекты	С <sub>Гобщ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	С <sub>Гвзв</sub>		С <sub>Граств</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
Вербное (г. Киев)	15,5 – 71,4	4,3 – 46,4	47,0	8,5 – 48,0	53,0
	34,7	16,3		18,4	
Ореховатский пруд № 3 (г. Киев)	5,2 – 13,2	0,5 – 1,5	15,0	3,8 – 12,0	85,0
	8,0	1,2		6,8	
Китаевские пруды (г. Киев)	1,7 – 32,0	0,2 – 4,7	11,4	1,5 – 27,3	88,6
	7,0	0,8		6,2	

Примечание. Здесь и в табл. 2: над чертой — предельные значения, под чертой — средние. Массовые доли взвешенной и растворенной форм рассчитаны, исходя из средних значений их содержания.

Как упоминалось выше, концентрация хрома в незагрязненных поверхностных водах, как правило, не превышает нескольких микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>. Однако обобщенные данные о содержании этого элемента и его сосуществующих форм в поверхностных водах различных регионов мира свидетельствуют о том, что незагрязненных водных объектов осталось совсем немного (табл. 2). В большинстве случаев его концентрации достигают десятков и даже сотен микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>. Особенно это касается развивающихся стран, где очистные сооружения используются в недостаточной мере или не используются вовсе. В то же время высокие концентрации хрома в некоторых реках бассейна р. Одра (Польша) обусловлены природным фактором — проникновением природной воды в базальтовые породы, обогащенные соединениями хрома [57].

Водные объекты Украины загрязнены соединениями хрома в меньшей степени, чем в других регионах (см. табл. 1, 2). Часто его содержание даже ниже значения 50,0 мкг/дм<sup>3</sup>, рекомендуемого для питьевой воды в США, странах Европейского Союза и некоторых других.

Соотношение взвешенной и растворенной форм хрома, как и любого другого химического элемента, в природных поверхностных водах — одна из важнейших характеристик его миграционной подвижности и биодоступности. В исследованных нами водных объектах хром мигри-



1. Среднегодовые значения концентрации общего хрома в воде украинского участка р. Дунай за многолетний период.

## 2. Содержание и соотношение различных форм хрома в поверхностных водах различных регионов мира

Водные объекты	C <sub>Гобщ</sub> <sup>*</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Граств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Г(VI)</sub>		C <sub>Г(III)</sub>		C <sub>Г(III)</sub> , % C <sub>Граств</sub>	Литературные источники
			мкг/дм <sup>3</sup>		мкг/дм <sup>3</sup>			
Речные и озерные воды мира	×	0,3—5,2	×		×		×	[32]
Речные воды, КНР	×	×	1,49 ± 0,09		2,36 ± 0,18		61,3	[48]
Озерные и прудовые воды, КНР	×	2,67—5,09	2,25—4,21		0,42—0,88		15,7—17,3	[20]
Речные воды, КНР	×	26,0	13,6		12,4		47,7	[62]
Озера Швеции	×	0,08—0,35	×		×		×	[55]
р. Колумбия, США	×		0,06—0,18		н. о.—0,05			[16]
Речные воды, Бразилия	×	5,2—105,2	н.о.		5,2—105,2		100	[45]
Залив Гуанабара, Бразилия	×	0,096—0,118	0,069—0,079		×		21,0—33,0	[56]
Море Саргассово	×	0,13—0,23	0,125		0,062		33,2	[18]
Речные воды Греции	×	4,1—11,2	0,7—1,3		3,4—10,2		81,0—91,0	[23]
							86,8	
Залив Термаикос, Греция	×	3,1—5,4	0,6—1,4		2,7—3,8		70,4—87,0	[23]
							78,3	
р. Асопос, Греция	×	5,0—13,0	4,0—5,0		×		20,0—61,5	[59]
Грунтовые воды, Греция	×	21—84	16—80		×		0,0—23,8	[59]
Поверхностные воды, ЮАР								[19]
незагрязненные	×	6,70—10,98	н.о.—1,88		4,82—10,98		71,9—100	
							93,4	

Продолжение табл. 2

Водные объекты	С <sub>Гобл</sub> <sup>*</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	С <sub>Граств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Cr(VI)		Cr(III)		Cr(III), % С <sub>Граств</sub>	Литературные источники
			н. о.	мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>		
в индустриальном регионе	×	58,21—100,5 7	н. о.	58,21—100,57			100	
р. Пассаик, США	×	0,96—1,08 1,01	0,70—0,79 0,74	0,20—0,22 0,21			20,4—21,2 20,8	[61]
р. Акулья, США	×	1,39—2,62 1,87	0,48—0,63 0,57	0,91—1,99 1,30			61,9—76,0 67,8	[61]
оз. Парсипани, США	×	0,17—0,19 0,18	0,11—0,13 0,12	0,042—0,05 0,046			24,7—26,3 25,5	
р. Малир, Пакистан	×	620—1260	×	×			×	[53]
р. Буриганга, Бангладеш	×		×	×			×	[42]
лето	820—2470 1430	×	×	×			×	
зима	1870—2660 1960	×	×	×			×	
р. Элейеле, Нигерия	13—68 26	×	×	×			×	[10]
р. Аларо, Нигерия	63—78	×	×	×			×	[8]



Продолжение табл. 2

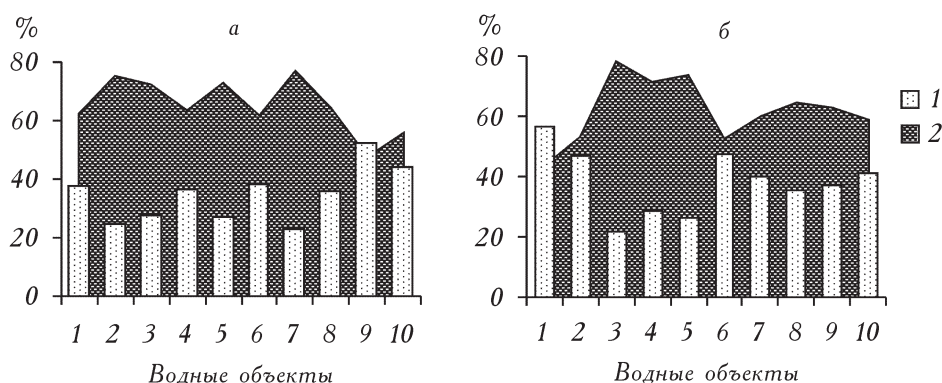
Водные объекты	С <sub>Гобл</sub> <sup>*</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	С <sub>Граств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Cr(VI)	Cr(III)		Cr(III), % С <sub>Граств</sub>	Литературные источники
				мкг/дм <sup>3</sup>	мкг/дм <sup>3</sup>		
Реки нефтехимического региона							
Нигерии							
сезон засухи	150 – 990 446	×	×	×	×	×	[44]
сезон дождей	110 – 890 366	×	×	×	×	×	
р. Чаллава, Нигерия	0,0—125 10	×	×	×	×	×	[58]
р. Темби, Иран	130—580	×	×	×	×	×	[52]
р. Сан Педро, Мексика	×	60—212	×	×	×	×	[28]
р. Клодница, Верхняя Силезия, Польша	0,10 – 63,62 26,8	1,47 – 8,14 3,23	0,37 – 1,54 0,78	0,65 – 7,28 2,45	75,9		[29]
р. Одра, Польша	×	0,21 – 12,7 4,78	×	×	×	×	[7]
Некоторые реки дренажного бас- сейна р. Одра, Польша	89—1522	×	×	×	×	×	[57]
Речные, озерные и эстуариевые воды, Польша	×	5,7—7,7	н. о.	5,7—7,7	100		[46]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	С <sub>Гобщ</sub> <sup>*</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	С <sub>Граств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Сг(VI) мкг/дм <sup>3</sup>		Сг(III)		Сг(III), % С <sub>Граств</sub>	Литературные источники
			н. о.	н. о.	н. о.	н. о.		
Поровый раствор речных донных отложений, Канада	×	1,5—6,4	н. о.	1,5—6,4	100	[14]		
Эвтрофное озеро Грайфензее, Швейцария	×	0,13—0,18	0,13—0,18	н. о.	0,0	[30]		
поверхность	×	0,12	0,05	0,07	58,3			
дно, 28 м	×							
р. Рейн, Германия	4,2—26	×	×	×	×	Цит. по [57]		
р. Клайд, Шотландия	10—45	×	×	×	×	Цит. по [57]		
р. Дунай, Австрия	0,4—1,0	×	×	×	×	Цит. по [57]		
р. Миссисипи, верхний участок, США	0,0—40	×	×	×	×	Цит. по [57]		
р. Колорадо, верхний участок, США	0,0—90	×	×	×	×	Цит. по [57]		

рует большей частью в растворенной форме (см. табл. 1), лишь в воде р. Припяти и ее правобережных приток доминировала взвешенная форма, составляющая 58,4—63,8% С<sub>Гобщ</sub> (рис. 2).

Преобладание С<sub>Граств</sub> в большей части исследованных нами водных объектов можно объяснить, с одной стороны, невысоким содержанием взвешенных веществ в воде, а с другой — его преимущественным нахождением в составе комплексных соединений с РОВ, благодаря чему повышается его устойчивость в растворенном состоянии, о чем речь пойдет ниже. Например, в водохранилищах Днепровского каскада содержание взвешенных веществ весной и летом составляет 5—25 мг/дм<sup>3</sup>, осенью 3—10 и зимой 1—2 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Однако эти водохранилища характеризуются сравнительно высокой концентрацией РОВ и преобладанием в их составе ГВ. Вода р. Припяти и многих ее правобережных приток отличается не только высоким содержанием ГВ, но и их доминированием в составе РОВ (около 90%). В таких условиях следовало бы ожидать преобладания С<sub>Граств</sub>, од-

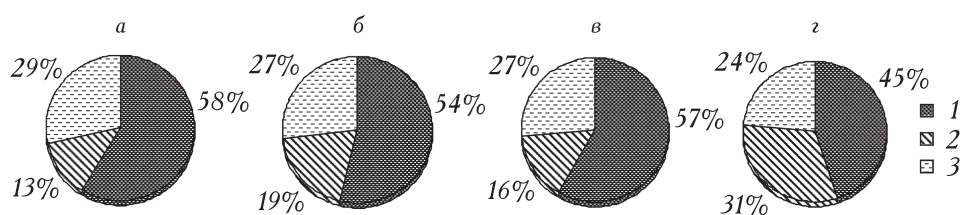


2. Соотношение растворенной (1) и взвешенной (2) форм хрома в воде рек бассейна Припяти в июне (а) и сентябре (б) 2010 г.: 1 — Словечна, 2 — Уборть, 3 — Ствига, 4 — Льва, 5 — Горынь, 6 — Стырь, 7 — Простырь, 8 — Стоход, 9 — Припять, 10 — канал Хабарище.

нако этого не наблюдалось. В этих реках  $C_{r_{взв}}$  в воде преобладал как летом, так и осенью, несмотря на то, что концентрация ГВ в эти сезоны была достаточно высокой, хотя и различалась почти в два раза (в среднем соответственно 68,5 и 37,5 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание взвешенных веществ было сравнительно небольшим — 1,6—33,0 мг/дм<sup>3</sup> (в среднем 18,7 мг/дм<sup>3</sup>) летом и 0,2—34,7 мг/дм<sup>3</sup> (в среднем 8,0 мг/дм<sup>3</sup>) осенью. Не исключено, что часть высокомолекулярных ГВ и связанных с ними металлов способна к агрегации и последующей коагуляции, особенно при существенном увеличении их концентрации. По всей видимости, это и стало причиной миграции хрома во взвешенном состоянии.

Относительное содержание  $C_{r_{взв}}$  в большей части поверхностных водных объектов составляет 34—65%  $C_{r_{общ}}$  [12]. Так, например, в эвтрофном оз. Грайфензее (Швейцария) доля  $C_{r_{взв}}$  находилась в пределах 42,3—56,5%  $C_{r_{общ}}$  [30]. В р. Клодница (Польша) хром также обнаружен преимущественно во взвешенном состоянии (более 80%  $C_{r_{общ}}$ ) [29]. В воде Килийской дельты Дуная доля  $C_{r_{взв}}$  составляет 33,4—76,0% (в среднем 56,3%)  $C_{r_{общ}}$ , что обусловлено постоянно высоким содержанием взвешенных веществ [4].

*Растворенная форма хрома* в исследованных нами водных объектах представлена главным образом Cr(III), который находится в основном в составе комплексных соединений с РОВ. Это вытекает из результатов ранее проведенных нами экспериментальных исследований по изучению устойчивости Cr(VI) в поверхностных водах [33]. Было установлено, что эта форма хрома практически отсутствует из-за восстановления до Cr(III) в присутствии ГВ, хлорофилла и некоторых других веществ, обладающих восстановительными свойствами. Это же подтвердилось и результатами определения концентрации Cr(VI) в свежееотобранных пробах природной воды фотометрическим методом с использованием дифенилкарбазида [6]. Содержание Cr(VI) всегда было ниже предела обнаружения указанным методом. Общую концентрацию Cr(III) удастся определить хемилюминесцентным методом лишь после деструкции РОВ и его высвобождения из состава комплексных



3. Массовая доля анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексных соединений Cr(III) соответственно с кислотной, основной и нейтральной группами РОВ в воде Киевского (а), Каневского (б), Кременчугского (в) и Каховского (г) водохранилищ (по усредненным значениям, %  $C_{r_{раств}}$ ) [38].

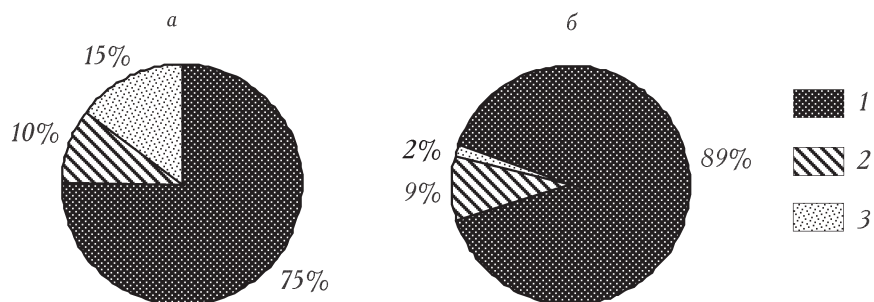
соединений. В большей части поверхностных водных объектов различных регионов мира  $C_{r_{раств}}$  преобладает в виде Cr(III) (см. табл. 2), однако в некоторых доминирует Cr(VI) [18, 20, 30, 56, 61].

*Распределение Cr(III) среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы.* В поверхностных водных объектах для Cr(III) характерна высокая степень связывания в комплексы, например, в Киевском водохранилище она достигает 65,8—78,0%  $C_{r_{раств}}$  [38]. Это сопоставимо со степенью связывания Cu(II) в комплексы с РОВ в водохранилищах Днепроовского каскада [37]. В высокоцветных водах Норвегии степень связывания Cr(III) в комплексы достигает 51—88%  $C_{r_{раств}}$  [13].

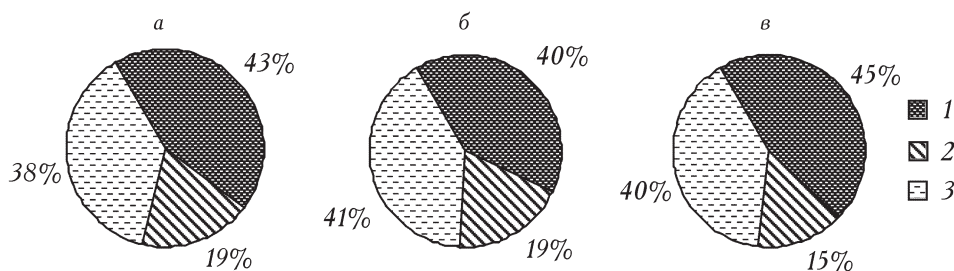
В водохранилищах Днепроовского каскада большая часть  $C_{r_{раств}}$  (45—58%) находилась в составе анионных комплексных соединений с ГВ (рис. 3). Это вполне согласуется с тем, что именно эта группа преобладает в составе РОВ в воде днепровских водохранилищ и в наибольшей степени участвует в связывании ионов металлов, в том числе  $Cr^{3+}$ , в комплексные соединения.

В воде р. Ствиги, отличающейся наиболее высоким содержанием ГВ по сравнению с другими правобережными притоками р. Припяти, относительное содержание анионных комплексов Cr(III) оказалось еще большим — 75—89%  $C_{r_{раств}}$  (рис. 4).

Необходимо отметить, что заметную роль в комплексообразовании Cr(III) в природных поверхностных водах играют и другие группы РОВ, в частности нейтральная, в которой преобладают углеводы. В водохранилищах Днепроовского каскада с этими веществами было связано в среднем от 24 до 29%  $C_{r_{раств}}$  (см. рис. 3). В ряде других водных объектов (оз. Тельбин, устье р. Десны, верхний Китаевский пруд) относительное содержание нейтральных комплексов Cr(III) было еще выше — от 38 до 41%  $C_{r_{раств}}$  (рис. 5). Это связано с тем, что содержание ГВ в них существенно ниже, чем, например, в водохранилищах Днепра или реках бассейна Припяти, а содержание углеводов — выше [2]. Следовательно, в малых водоемах с высокой биопродуктивностью значительная часть  $C_{r_{раств}}$  будет связана в комплексы с нейтральной группой РОВ. Сезонные изменения компонентного состава РОВ, связанные с биотической компонентой водоемов, отражаются на соотношении



4. Соотношение анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексных соединений Cr(III) соответственно с кислотной, основной и нейтральной группами РОВ в воде р. Ствиги (бассейн р. Припяти) в июне (а) и сентябре (б) 2010 г. Содержание Cr: а — 6,2 мкг/дм<sup>3</sup>, б — 3,9 мкг/дм<sup>3</sup>.

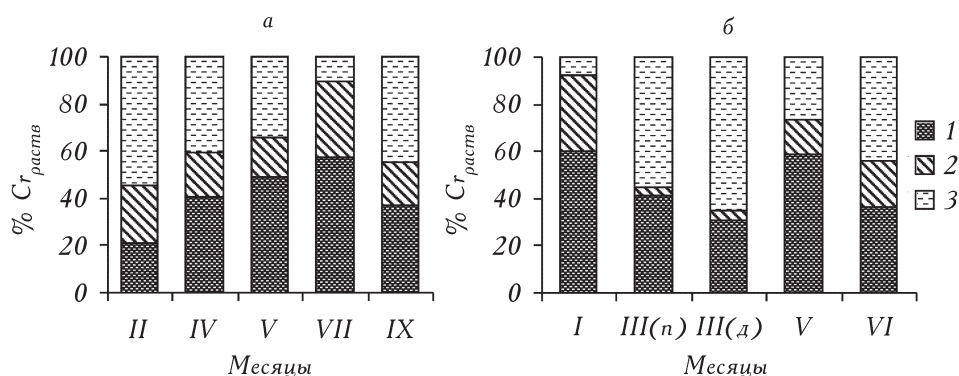


5. Массовая доля анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексных соединений Cr(III) в воде оз. Тельбин (а), р. Десны (б) и Китаевского пруда (в) по усредненным результатам исследований за 2011 г.

комплексных соединений металлов, в том числе и Cr(III), с различными группами РОВ. Чаще всего массовая доля нейтральных комплексов Cr(III) заметно увеличивается в весенне-летний период, иногда это происходит также осенью и зимой (рис. 6).

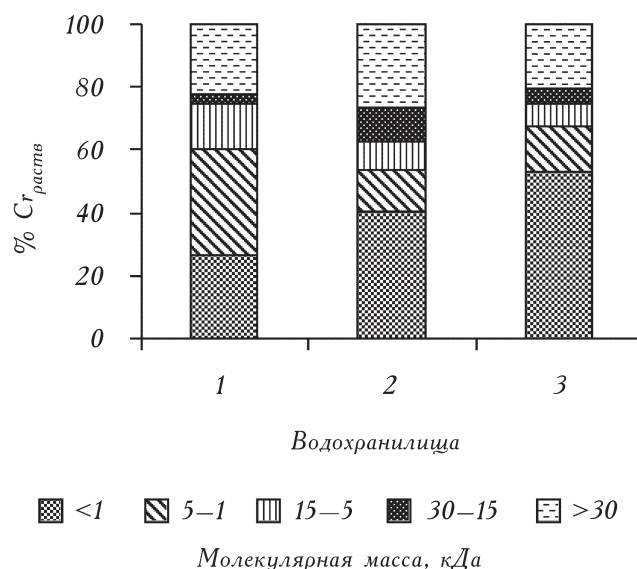
Некоторую часть комплексных соединений Cr(III) составляют его катионные комплексы с белковоподобными веществами (см. рис. 3—6). В разных водных объектах их относительное содержание различно. Вполне допустимо, что определенная часть Cr<sub>раств</sub> находится в их составе. В то же время нельзя исключать и то, что в эту фракцию попадает Cr(III), находящийся в виде гидроксокомплекса Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, однако эта форма Cr<sub>раств</sub> существует в узком диапазоне pH (6,2—6,4) [32], нехарактерном для исследованных нами водных объектов. Поэтому можно полагать, что хром, содержащийся в составе основной группы РОВ, это все же катионные комплексы Cr(III) с белковоподобными веществами. Возможно, необходимы более тщательные исследования указанной фракции комплексных соединений Cr(III).

*Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений Cr(III).* В водохранилищах Днепровского каскада диапазон молекулярной массы ком-

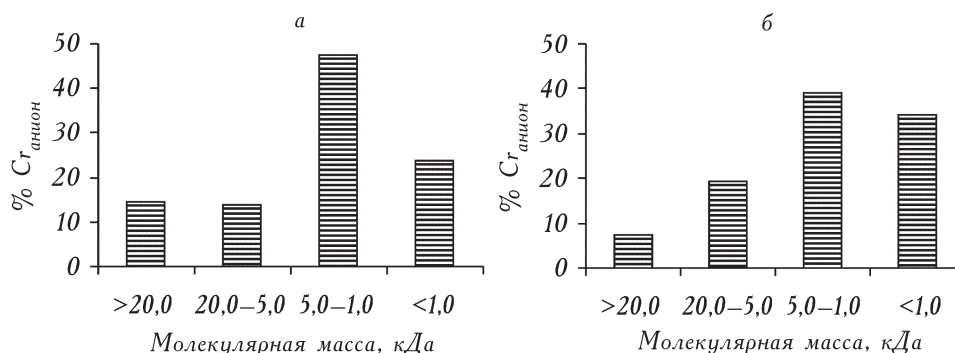


6. Внутригодовые изменения относительного содержания анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексных соединений Cr(III) соответственно с кислотной, основной и нейтральной группами РОВ в воде р. Десны (а) и верхнего Китаевского пруда (б), 2011 г.; *n* и *д* — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды.

плексов Cr(III) с РОВ был довольно широким (рис. 7). Большая часть  $Cr_{раств}$  (54,0—67,5%) была обнаружена во фракциях РОВ с молекулярной массой  $\leq 5,0$  кДа [38], однако были отмечены и высокомолекулярные комплексы (15—30 и  $>30$  кДа). Полученные результаты подтверждают изложенный выше материал о связывании Cr(III) различными группами органических соединений, входящих в состав РОВ. Прежде всего, это касается ГВ и углеводов как наиболее распространенных групп РОВ. Можно предполагать, что преобладание комплексов Cr(III) со сравнительно невысокой молекулярной массой ( $\leq 5,0$  кДа), может быть обусловлено его связыванием ГВ. В то же время высокомолекулярные комплексные соединения этого металла с молекулярной массой 15—30 и  $>30$  кДа могут образовываться с участием фракций углеводов. Естественно, возникает необходимость в проведении дополнительных исследований, предусматривающих разделение РОВ на соответствующие группы, а затем изучение молекулярно-массового распределения соединений в каждой из них методом гель-хроматографии.



7. Распределение комплексных соединений Cr(III) с РОВ различной молекулярной массы в Киевском (1), Кременчугском (2) и Каховском (3) водохранилищах летом 1994 г.



8. Распределение Cr(III) среди анионных комплексных соединений с ГВ различной молекулярной массы в воде устья р. Десны (а) и верхнего Китаевского пруда (б), по усредненным значениям 2011 г.

Исследования, выполненные нами для кислотной группы РОВ, показали, что связывание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит главным образом с участием фракций ГВ с относительно невысокой молекулярной массой (до 5,0 кДа) (рис. 8). В их составе обнаружено в среднем от 71,3 до 73,0% хрома, находящегося в анионной фракции ( $\text{Cr}_{\text{анион}}$ ). Это говорит о том, что комплексообразование Cr(III) с различными фракциями ГВ происходит примерно таким же образом, как и многих других металлов [40].

### Заключение

Анализ результатов многолетних исследований хрома в поверхностных водных объектах разного типа показал, что его содержание в них находится в широком интервале — от 1,7 до 71,4 мкг/дм<sup>3</sup>. В каскаде днепровских водохранилищ наибольшие концентрации хрома характерны для нижних, расположенных в промышленном регионе, однако они существенно уменьшились по мере снижения промышленного производства. Сравнительно высокие концентрации были обнаружены и в некоторых озерных системах г. Киева, что свидетельствует о негативном влиянии на них мегаполиса.

Миграция хрома в исследованных водных объектах происходит главным образом в растворенном состоянии. Лишь в речных водах бассейна Припяти и украинского участка р. Дунай большая часть хрома обнаружена в составе взвешенных веществ, что объясняется либо агрегацией его высокомолекулярных комплексов с гумусовыми веществами, либо адсорбцией на взвешенных частицах, если это касается рек с высокими показателями мутности.

Растворенная форма хрома представлена главным образом соединениями Cr(III). Хром в степени окисления +6 практически не был найден в процессе исследований, то есть его содержание в воде практически всегда было ниже предела обнаружения фотометрическим методом с использованием дифенилкарбазида. Отсутствие этой формы в исследованных водных объектах объясняется его неустойчивостью в водной среде из-за восстановления до Cr(III) гумусовыми веществами, хлорофиллом, Fe(II) и многими другими веществами.



Степень связывания Cr(III) в комплексы с РОВ в водохранилищах Днепровского каскада достигает 65,8—78,0% Cr<sub>раств.</sub>. Существенную роль в связывании Cr(III) играют гумусовые вещества, которые в днепровских водохранилищах связывают 45—58% Cr<sub>раств.</sub> в реках бассейна Припяти — 75—89% Cr<sub>раств.</sub>. Существенная доля растворенного хрома была обнаружена в составе нейтральных комплексных соединений с углеводами, причем в малых водоемах мегаполиса со сравнительно низким содержанием ГВ и высоким — органических соединений нейтральной группы в отдельные сезоны года они превалировали.

Значительная часть связанного в комплексы Cr(III) находилась в составе комплексов с относительно невысокой молекулярной массой  $\leq 5,0$  кДа. В водохранилищах Днепровского каскада их массовая доля достигает 54,0—67,5%. Среди анионных комплексов Cr(III) с гумусовыми веществами также доминируют соединения с молекулярной массой  $\leq 5,0$  кДа (71,3—73,0% Cr<sub>анион.</sub>).

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно заключить, что благодаря разнообразным процессам в поверхностных водных объектах происходит трансформация хрома в экологически безопасные формы. Прежде всего, это восстановление токсичной формы Cr(VI) в менее токсичную форму Cr(III) и связывание последней в комплексы с природными органическими соединениями.

\*\*

*Розглянуто результати багаторічних досліджень співіснуючих форм хрому у водних об'єктах різного типу (річки, водосховища, озера, ставки). Концентрація загального хрому в них знаходиться в широкому інтервалі — від 1,7 до 71,4 мкг/дм<sup>3</sup>. Найбільшою мірою забруднені сполуками хрому нижні водосховища Дніпровського каскаду, що знаходяться у промисловому регіоні. Однак концентрація цього металу в них істотно знизилась порівняно з 80—90-ми роками минулого століття, що пов'язано зі спадом промислового виробництва. Підвищений вміст хрому характерний для деяких озерних систем у межах м. Києва, що зумовлено антропогенним впливом на них. У досліджених водних об'єктах, за винятком річок басейну Прип'яті та української ділянки Дунаю, хром мігрує переважно в розчиненому стані і наявний головним чином у вигляді сполук Cr(III). Концентрація Cr(VI) практично завжди була нижчою межі його виявлення фотометричним методом. Відсутність Cr(VI) як однієї з форм знаходження зумовлена його відновленням до нетоксичного Cr(III) в умовах природних поверхневих вод. У складі розчиненої форми хрому домінують його комплексні сполуки з розчиненими органічними речовинами різної хімічної природи. Основна роль у комплексоутворенні належить гумусовим речовинам і вуглеводам. Більшу частину розчиненого Cr(III) виявлено у складі комплексних сполук з молекулярною масою, що не перевищує 5,0 кДа.*

\*\*

*The results of long term studies of chromium coexisting forms in different type water objects (rivers, reservoirs, lakes, ponds) are considered. Concentration of total chromium in the investigated water bodies is in a wide range — from 1,7 to 71,4  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . The lower reservoirs of the Dnieper cascade which are located in industrial region are to the greatest degree polluted by chromium compounds. But at present the concentration of this metal in them has essentially decreased in comparison with 80—90ies of the last century that is connected with decrease of industrial production. The abnormally high concentrations of chro-*



*mium are character for some lake systems in Kiev City which is caused by anthropogenic impact on them. In the investigated water objects, except for the rivers of Pripjat' basin and the Ukrainian section of Danube River, chromium migrates mainly in the dissolved state as Cr(III) compounds. The Cr(VI) concentration is practically always below the limit of its detection by photometric method. Absence of Cr(VI) as one of existence forms is caused by its reduction to nontoxic Cr(III) in natural surface water conditions. In composition of the chromium dissolved form its complex compounds with dissolved organic substances of the various chemical nature are dominated. The humic substances and carbohydrates play a principal role in complexation. Most part of dissolved Cr(III) is found in complex compounds with the molecular weight which does not exceed 5,0 kDa.*

\*\*

1. *Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ.* — Киев: Наук. думка, 1989. — 216 с.
2. *Екологічний стан водних об'єктів урбанізованих територій.* Китаївські ставки. — К.: Логос, 2015. — 76 с.
3. *Зубенко И.Б.* Формы миграции хрома в озере Вербном // *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія.* Наук. зб. — 2009. — Т. 16. — С. 137—140.
4. *Линник П.Н.* Формы нахождения и основные закономерности миграции приоритетных тяжелых металлов в поверхностных водах суши (на примере водоемов и водотоков Украинской ССР): Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 1990. — 34 с.
5. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
6. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши /* Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 542 с.
7. *Adamiec E., Helios-Rybicka E.* Heavy metals in water — suspended matter system in the Odra River // *Workshop «Trace elements and isotopes in geochemistry — fluids and solids»,* 20 June 2003. — Freiberg, 2003. — P. 9—14.
8. *Adedeji O.B., Adeyemo O.K., Oyedele M.O.* Heavy metals in snail and water samples from Alaro River in Oluyole industrial area of Ibadan Southwestern Nigeria // *J. Appl. Sci. Environ. Sanitation.* — 2011. — Vol. 6, N 2. — P. 115—121.
9. *Agrawal S.G., Fimmen R.L., Chin Yu-Ping.* Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Fe(II) in the presence of fulvic acids and in lacustrine pore water // *Chem. Geol.* — 2009. — Vol. 262. — P. 328—335.
10. *Akinyemi L.P., Odunaike R.K., Daniel D.E., Alausa S.K.* Physico-chemical parameters and heavy metals concentrations in Eleyele River in Oyo State, South-West of Nigeria // *Int. J. Environ. Sci. Toxic. Res.* — 2014. — Vol. 2, N 1. — P. 1—5.
11. *Arancibia V., Nagles E., Gómez M., Rojas C.* Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in water samples by adsorptive stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red applying a selective accumulation potential // *Int. J. Electrochem. Sci.* — 2012. — Vol. 7. — P. 11444—11455.
12. *Baralkiewicz D., Siepak J.* Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms // *Polish J. Environ. Studies.* — 1999. — Vol. 8, N. 4. — P. 201—208.

13. Beneš P., Gjessing E.T., Steinnes E. Interactions between humus and trace elements in fresh water // *Water Res.* — 1976. — Vol. 10, N 8. — P. 711—716.
14. Burbridge D.J., Koch I., Zhang J., Reimer K.J. Chromium speciation in river sediment pore water contaminated by tannery effluent // *Chemosphere.* — 2012. — Vol. 89. — P. 838—843.
15. Chen S.Y., Huang S.W., Chiang P.N. et al. Influence of chemical compositions and molecular weights of humic acids on Cr(VI) photo-reduction // *J. Hazard. Materials.* — 2011. — Vol. 197. — P. 337—344.
16. Cranston R.E., Murray J.W. Chromium species in the Columbia River and estuary // *Limnol. Oceanogr.* — 1980. — Vol. 25, N 6. — P. 1104—1112.
17. *Chromium in drinking water / Guidelines for drinking water quality, 2nd ed.,* // WHO (World Health Organization). — Geneva, 1996. — Vol. 2: Health criteria and other supporting information, 1996, pp. 940—949; Addendum to vol. 2, 1998, pp. 281—283.
18. Connelly D.P., Statham P.J., Knap A.H. Seasonal changes in speciation of dissolved chromium in the surface Sargasso Sea // *Deep-Sea Research, Part I.* — 2006. — Vol. 53. — P. 1975—1988.
19. Cukrowska E., Dube A. Chemical speciation of chromium in various matrices in South African terrestrial water using an optimised adsorptive stripping voltammetric procedure // *South Afr. J. Chem.* — 2001. — Vol. 54, N 10. — P. 264—282.
20. Dai J., Ren F.L., Tao C.Y. Adsorption of Cr(VI) and speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous solutions using chemically modified chitosan // *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.* — 2012. — Vol. 9. — P. 1757—1770.
21. Fendorf S., Wielinga B.W., Hansel C.M. Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction // *Int. Geol. Review.* — 2000. — Vol. 42. — P. 691—701.
22. Fendorf S.E., Li G. Kinetics of chromate reduction by ferrous iron // *Environ. Sci. Technol.* — 1996. — Vol. 30, N 5. — P. 1614—1617.
23. Fytianos K., Fachantidis P. Cr(III) and Cr(VI) speciation in environmental samples // *Toxicol. Environ. Chem.* — 1997. — Vol. 64. — P. 197—202.
24. Gaberell M., Chin Y.-P., Hug S.J., Sulzberger B. Role of dissolved organic matter composition on the photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the presence of iron // *Environ. Sci. Technol.* — 2003. — Vol. 37. — P. 4403—4409.
25. Ghorab M.F., Djellabi R., Messadi R. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of TiO<sub>2</sub> as semiconductor catalyst // *E3S Web of Conferences.* — 2013. — Vol. 1. — 4 p. <http://www.e3s-conferences.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130125008>.
26. Gómez V., Callao M.P. Chromium determination and speciation since 2000 // *Trends Anal. Chem.* — 2006. — Vol. 25, N 10. — P. 1006—1015.
27. Guan X., Dong H., Ma J. Influence of phosphate, humic acid and silicate on the transformation of chromate by Fe(II) under suboxic conditions // *Separation and Purification Technology.* — 2011. — Vol. 78. — P. 253—260.
28. Gutiérrez R.L., Rubio-Arias H., Quintana R. et al. Heavy metals in water of the San Pedro River in Chihuahua, Mexico and its potential health risk // *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.* — 2008. — Vol. 5, N 2. — P. 91—98.

29. *Jabłońska-Czapla M.* Metal(oids) speciation using HPLC-ICP-MS technique in Klodnica River, Upper Silesia, Poland // *Int. J. Environ., Chem., Ecol., Geol. and Geophys. Engineering.* — 2015. — Vol. 9, N 4. — P. 325—330.
30. *Johnson C.A., Sigg L., Lindauer U.* The chromium cycle in a seasonally anoxic lake // *Limnol. Oceanogr.* — 1992. — Vol. 37, N 2. — P. 315—321.
31. *Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M. et al.* A critical assessment of chromium in the environment // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. 29, N 1. — P. 1—46.
32. *Kotaś J., Stasicka Z.* Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // *Environ. Pollution.* — 2000. — Vol. 107. — P. 263—283.
33. *Leshchinskaya A.A., Linnik P.N.* Stability of hexavalent chromium in inland surface waters // *Hydrobiol. J.* — 1990. — Vol. 26, N 5. — P. 111—117.
34. *Li S.-X., Zheng F.-Y., Hong H.-S. et al.* Influence of marine phytoplankton, transition metals and sunlight on the species distribution of chromium in surface seawater // *Mar. Environ. Res.* — 2009. — Vol. 67. — P. 199—206.
35. *Lin C.-J.* The chemical transformation of chromium in natural waters — a model study // *Water, Air, and Soil Pollution.* — 2002. — Vol. 139. — P. 137—158.
36. *Linnik P.N.* Concentrations and forms of chromium in the Dnieper reservoirs and the Dnieper-Bug Lagoon // *Hydrobiol. J.* — 1995. — Vol. 31, N 6. — P. 9—17.
37. *Linnik P.N.* Copper in surface waters of Ukraine: content, forms of occurrence, and regularities of migration // *Ibid.* — 2014. — Vol. 50, N 1. — P. 81—99.
38. *Linnik P.N., Chubar' N.I.* Organic complex compounds of iron and chromium and their chemical nature in the Dnieper reservoirs // *Ibid.* — 1999. — Vol. 35, N 1—3. — P. 61—69.
39. *Linnik P.N., Leshchinskaya A.A., Nabivanets B.I.* Methodology for investigating coexisting forms of chromium in natural waters // *Ibid.* — 1989. — Vol. 25, N 2. — P. 91—96.
40. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. et al.* Metals in surface water of Ukraine: the migration forms, features of distribution between the abiotic components of aquatic ecosystems, and potential bioavailability // *Russ. J. General Chem.* — 2015. — Vol. 85, N 13. — P. 2965—2984.
41. *Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T.* Environmental biochemistry of chromium // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* — 1994. — Vol. 136. — P. 91—121.
42. *Mohiuddin K.M., Ogawa Y., Zakir H.M. et al.* Heavy metals contamination in water and sediments of an urban river in a developing country // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* — 2011. — Vol. 8, N 4. — P. 723—736.
43. *Mulligan N.C., Yong N.R., Gibbs F.B.* Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation // *Eng. Geology.* — 2001. — Vol. 60. — P. 193—207.
44. *Owamah H.I.* Heavy metals determination and assessment in a petroleum impacted river in the Niger Delta region of Nigeria // *J. Petr. Environ. Biotechnol.* — 2013. — Vol. 4, N 1. — P. 135—138.

45. *Pereira C.D., Tychy J.G., Ganzarolli E.M., Quindáia S.P.* Chromium fractionation and speciation in natural waters // *J. Environ. Monit.* — 2012. — Vol. 14. — P. 1559—1564.
46. *Pytlakowska K.* Speciation of inorganic chromium in water samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* — 2016. — Vol. 31. — p. 968—974.
47. *Rakhunde R., Deshpande L., Juneja H.D.* Chemical speciation of chromium in water: a review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 42, N 7. — P. 776—810.
48. *Ren Y., Fan Z., Wang J.* Speciation analysis of chromium in natural water samples by electrothermal atomic absorbance spectrometry after separation/pre-concentration with nanometer-sized zirconium oxide immobilized on silica gel // *Microchim. Acta.* — 2007. — Vol. 158. — P. 227—231.
49. *Richard F.C., Bourg A.C.M.* Aqueous geochemistry of chromium: a review // *Wat. Res.* — 1991. — Vol. 25, N 7. — P. 807—816.
50. *Saha R., Nandi R., Saha B.* Sources and toxicity of hexavalent chromium // *J. Coord. Chem.* — 2011. — Vol. 64, N 10. — P. 1782—1806.
51. *Schroeder D.C., Lee G.F.* Potential transformation of chromium in natural waters // *Water, Air, and Soil Pollution.* — 1975. — Vol. 4. — P. 355—365.
52. *Shanbehzadeh S., Dastjerdi M.V., Hassanzadeh A., Kiyanzadeh T.* Heavy metals in water and sediment: a case study of Tembi River // *J. Environ. Public Health.* — 2014. — Vol. 2014. — Article ID 858720. — 5 p. (<http://dx.doi.org/10.1155/2014/858720>).
53. *Sharmeen R., Khan M.Z., Yasmeen G., Ghalib S.A.* Levels of heavy metals (cadmium, chromium, copper and lead) on water and selected tissues of *Oreochromis mossambicus* from different locations of Malir River, Karachi // *Canad. J. Pure Appl. Sci.* — 2014. — Vol. 8, N 3. — P. 3011—3018.
54. *Sibomana J.B., Nsabimana Ph.* Chemical speciation of selected heavy metals in surface water samples from Mpenge stream in Musanze district, Rwanda // *NY Sci. J.* — 2014. — Vol. 7, N 10. — P. 33—37.
55. *Sjöstedt C.* Metal speciation in excessively limed lakes. — Stockholm: Stockholms universitet. — 2008. — 43 p.
56. *Souza E.M., Wagener A.L.R., Farias P.* Voltammetric determination of Cr(III) and Cr(VI) in tropical estuarine waters: advantages and limitations // *Croat. Chem. Acta.* — 1997. — Vol. 70, N 1. — P. 259—269.
57. *Swietlik R.* Speciation analysis of chromium in waters // *Polish J. Environ. Studies.* — 1998. — Vol. 7, N 5. — P. 257—266.
58. *Uzairu A., Okunola O.J., Wakawa R.J., Adewusi S.G.* Bioavailability studies of metals in surface water of river Challawa, Nigeria // *J. Appl. Chem.* — 2014. — Vol. 2014. — Article ID 648453. — 9 p. ([Http://dx.doi.org/10.1155/2014/648453](http://dx.doi.org/10.1155/2014/648453))
59. *Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I.* Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva — Tanagra — Malakasa Basin, Greece // *Hellenic J. Geosci.* — 2008. — Vol. 43. — P. 57—66.

60. *Weerasinghe A., Ariyawansa S., Weerasooriya R.* Phyto-remediation potential of *Ipomoea aquatica* for Cr(VI) mitigation // *Chemosphere.* — 2008. — Vol. 70. — P. 521—524.
61. *Yu Hsing Hui.* Cadmium, chromium and lead in environmental samples: speciation and determination // A dissertation submitted to the faculty of New Jersey Institute of technology in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy. — 1999. — 189 p.
62. *Yuan Zh., Wu W.* Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental water determined by selective separation and preconcentration on the PBST-RSP // *Int. Conf. on Civil, Materials and Environmental Sciences (CMES 2015).* — 2015. — P. 466—468.
63. *Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P.* Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments // *Hydrobiol. J.* — 2015. — Vol. 52, N 2. — P. 83—100.

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

Поступила 04.03.16