
УДК [556.114.6:546.3]:574.64](048.8)

П. Н. Линник¹, В. А. Жежеря¹, Р. П. Линник²

ЛАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КАК ВАЖНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОДОСТУПНОСТИ (ОБЗОР)

Обобщены данные о содержании лабильной фракции растворенных металлов в поверхностных водных объектах различных регионах мира. Эта фракция включает, прежде всего, свободные (гидратированные) ионы металлов, их гидроксокомплексы и комплексы с неорганическими лигандами, к ней может быть отнесена и некоторая часть металлов в составе слабоустойчивых комплексов с органическими лигандами. Лабильность металлов следует рассматривать как важную характеристику их потенциальной биодоступности. В свою очередь, она зависит от ряда процессов, происходящих в водных экосистемах, среди которых первостепенное значение имеют гидролиз, комплексообразование с участием растворенных органических веществ (РОВ) и адсорбция на взвешенных веществах и донных отложениях. Рассмотрены методические аспекты определения лабильной фракции металлов и показано, что лишь некоторые методы пригодны для ее прямого анализа. Наиболее часто используют комбинированные методы, базирующиеся на сочетании методов ее выделения из воды и последующего детектирования. Обобщены также данные по устойчивости комплексов металлов с различными группами РОВ поверхностных вод, поскольку именно от нее зависит их лабильность.

Ключевые слова: лабильная фракция металлов, комплексные соединения, гумусовые вещества, углеводы, белковые соединения, лабильность и биодоступность, реки, водохранилища, озера, морские воды.

Как известно, в поверхностных водах металлы находятся в истинно растворенной, коллоидно-дисперсной и взвешенной формах, что предопределяет пути их миграции и распределения между абиотическими компонентами водных экосистем, растворимость, мобильность, биодоступность, биоаккумуляцию и токсичность [3, 11, 18, 21, 44, 65, 74, 75, 91].

С экологических позиций сведения об общей концентрации металлов в воде малоинформативны, поскольку не позволяют оценить их потенциальную токсичность или биологическую полезность для водных организмов. Эти важные характеристики взаимосвязаны с физико-химическим состоянием металлов в природной водной среде [22, 26, 29, 75, 90]. По общей концентрации металлов в воде нельзя оценить их мобильность и возможную трансформацию сосуществующих форм под влиянием факторов водной среды и процессов, происходящих в водном объекте [11, 97]. На состояние

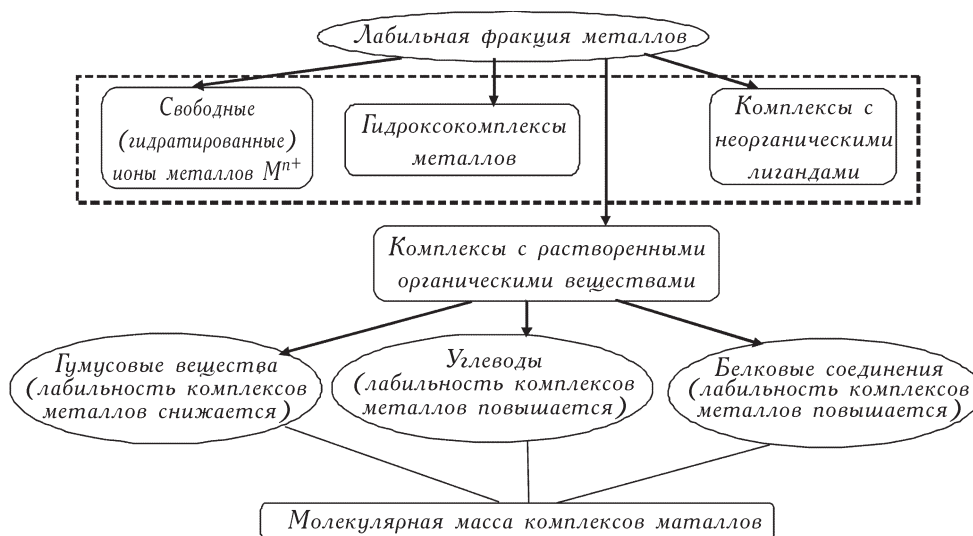
© П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник, 2018

металлов в поверхностных водах существенно влияют гидролиз, комплексообразование, адсорбция на поверхности взвешенных веществ, осаждение и соосаждение. Комплексообразование способствует увеличению миграционной способности металлов из-за их перехода в растворенное состояние. Адсорбция на взвешенных частицах сопровождается уменьшением мобильности металлов, так как в условиях замедления течения они вместе со взвешенными веществами седиментируются и выводятся из круговорота на какой-то период времени. Степень адсорбции комплексных соединений металлов и их простых ионов существенно различается. Следовательно, информация об общем содержании металлов в воде может быть полезной лишь при оценке уровня загрязнения ими водного объекта и его пространственно-временных изменений.

Биодоступность и токсичность металлов в поверхностных водах в значительной степени зависят от сосуществующих форм и их соотношения. В растворенном состоянии они находятся в виде свободных (гидратированных) ионов, гидроксокомплексов, комплексов с неорганическими лигандами (гидрокарбонат-, сульфат-, хлорид-ионы и другие) и РОВ, прежде всего гумусовыми (ГВ), углеводами, соединениями белковой природы и многими другими веществами — продуктами метаболизма водной биоты (рисунок). К растворенной форме металлов может относиться и некоторая часть коллоидных частиц. Определенная часть металлов мигрирует в составе взвешенных веществ. Массовая доля их взвешенной формы зависит от типа водного объекта, содержания, размера и компонентного состава взвешенных частиц, источника их происхождения, а также свойств самих металлов. Она обычно выше в реках, чем в озерах и водохранилищах.

Обычно под термином «биодоступность» металла подразумевается та его часть, которая доступна для усвоения водными организмами [72]. Для ее оценки необходимо иметь представление о наиболее распространенных в природных поверхностных водах формах нахождения растворенных металлов (см. рисунок).

Часто биодоступность металлов связывают с концентрацией их так называемых «свободных» ионов или аквакомплексов [72], что неоднократно подтверждалось результатами биотестирования. Однако известно, что в поверхностных водах при pH 7,5—8,5 металлы в большей или меньшей степени подвергаются гидролизу, поэтому концентрация их «свободных» ионов может быть очень низкой. В таких условиях токсичность металлов проявляется, хотя и в меньшей степени, за счет наличия в воде гидроксокомплексов. На примере Cu(II) было установлено, что в опытах с водорослью *Selenastrum capricornutum* токсичность ее нейтрального гидроксокомплекса $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$ оказалась существенно выше, чем, например, преобладающего в поверхностных водах гидроксокомплекса CuOH^+ , из-за беспрепятственного проникновения через биологическую мембрану и последующего проявления токсического эффекта внутри клетки [41]. Токсичность гидроксокомплекса CuOH^+ была примерно в пять раз ниже, чем «свободных» ионов Cu^{2+} . Поэтому гидроксокомплексы металлов также могут быть отнесены к биодоступной фракции.



Сосуществующие формы растворенных металлов в поверхностных водах и их потенциальная лабильность.

Впоследствии начали оперировать термином «лабильность» металлов, находящихся в природной водной среде в растворенном состоянии. Этот же термин применяется для оценки подвижности металлов, содержащихся в составе взвешенных веществ и донных отложений поверхностных водных объектов [70]. Неоднократно отмечалось, что металлы в составе лабильной фракции обладают большей биодоступностью, чем связанные в прочных комплексах с РОВ или находящиеся в коллоидной и взвешенной формах [26, 39].

Вполне закономерен вопрос, какие же из сосуществующих форм растворенных металлов могут быть отнесены к лабильной фракции? Прежде всего, их свободные ионы, гидроксокомплексы и комплексы с неорганическими лигандами (на схеме они обозначены пунктирной линией). Лабильность комплексов металлов с природными органическими соединениями в значительной степени зависит от прочности образующихся связей, устойчивости органических соединений к воздействию факторов водной среды, а также от молекулярной массы их отдельных фракций. Высокомолекулярные комплексы металлов не способны проникать через биологическую мембрану, однако образование комплексов с липофильными органическими лигандами может быть причиной их пассивной диффузии через нее с последующим токсическим воздействием на живой организм [26]. Прежде чем перейти к вопросу оценки лабильности металлов, находящихся в составе комплексов с РОВ поверхностных вод, рассмотрим роль органических соединений в поведении и миграции металлов в водных экосистемах.

Влияние РОВ на состояние металлов в поверхностных водах выражается, прежде всего, в комплексообразовании и увеличении растворимости металлов, изменении их распределения между окисленной и восстановленной

формами, снижении токсичности и изменении доступности для водной биоты, влиянии на степень их адсорбции на взвешенных веществах и воздействии на устойчивость коллоидных частиц, содержащих металлы [86].

В наибольшей степени изучено комплексообразование с участием ГВ [8, 11, 14, 35, 42, 49, 71, 87, 98]. ГВ являются доминирующей группой РОВ поверхностных вод, составляя от 50 до 90% суммарного содержания углерода органических соединений ($C_{орг}$) [19]. Часто с ними связана преобладающая часть растворенных металлов [52, 53]. ГВ относятся к наиболее устойчивой группе РОВ и подвергаются деструкции лишь в жестких условиях воздействия, например УФ-облучения [85]. При этом высокомолекулярные вещества трансформируются в соединения с меньшей молекулярной массой, которые становятся доступными для усвоения гидробионтами [85]. Следовательно, металлы в составе фракций ГВ с относительно невысокой молекулярной массой также следует рассматривать как потенциально биодоступные. Они могут быть отнесены к лабильной фракции.

В последнее время появилось множество публикаций, в которых показано, что, кроме ГВ, в комплексообразовании принимают участие и другие группы РОВ поверхностных вод, в частности, углеводы, соединения белковой природы и другие вещества — продукты метаболизма фитопланктона, высших водных растений, микроорганизмов [5, 17, 38, 46, 83, 100]. В периоды массового «цветения» водорослей доля автохтонных органических соединений, включая полисахариды, может достигать 25% общего содержания РОВ в пресных водах [46]. В особенности это характерно для евтрофных водоемов, где концентрация ГВ в воде сравнительно невысокая [38, 52]. В то же время известно, что углеводы и белковые соединения относятся к группе легкоокисляемых веществ. При повышении температуры воды и активизации микробиологических процессов их высокомолекулярные соединения трансформируются в соединения с меньшей молекулярной массой, которые усваиваются водными организмами. В этом случае комплексы металлов с такими веществами становятся биодоступными.

Большое значение имеет прочность связывания металлов в соответствующих комплексах с РОВ и их устойчивость. Для сравнительной оценки прочности комплексов металлов с различными группами РОВ нами обобщены данные об условных константах их устойчивости (табл. 1). Больше всего накоплено информации об условных константах устойчивости комплексов металлов с ГВ. Нередко для одних тех же металлов значения констант различаются на несколько порядков, что связано с использованием различных методов их определения, а также с разнообразием источников ГВ. Можно убедиться, что комплексы металлов с ГВ по своей устойчивости даже уступают их комплексам с другими группами РОВ, например, с органическими соединениями, выделяемыми водорослями и микроорганизмами. Однако комплексы металлов с ГВ часто относят к инертным, поскольку константа скорости их диссоциации составляет $\approx 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [55]. Концентрация органических веществ — экзометаболитов в воде несравнимо ниже, чем ГВ. Они неустойчивы к воздействию факторов водной среды и подвергаются деструкции даже при наименьших изменениях в состоянии водной среды, например, при снижении рН. Высвобождение металлов из состава таких комплексов будет способствовать их переходу в лабильную фракцию. Чем

1. Логарифмы условных констант устойчивости металлов с органическими лигандами природных поверхностных вод

Лиганды	Металлы	lg K' _{ML}	Литературные источники
Органические вещества морской воды	Cu(II)	5,6—13,9 ¹ 9,4—11,2 ²	[37, 60, 92]
	Zn(II)	9,4—10,2	[60]
Органические вещества речных и озерных вод	Cu(II)	7,8—8,8	[94]
Фульвокислоты, выделенные из речной воды и донных отложений	Cu(II)	5,7—7,8	[57, 80, 94]
	Zn(II)	4,8—6,3	[80]
	Mn(II)	3,9—5,3	[80]
	Ni(II)	5,6—5,8	[56]
Гуминовые кислоты	Cu(II)	5,1—6,2	[40]
	Cd(II)	5,04	
	Zn(II)	5,0	
	Pb(II)	5,3—6,5	
Органические вещества речных и эстуарных вод	Zn(II)	7,4—8,9	[93]
Органические вещества речной воды с различной молекулярной массой	Al(III)	4,6—7,5	[78]
	Cu(II)	5,9—6,9	
	Fe(III)	5,7—7,6	
Органические вещества морской воды	Fe(III)	11,5—13,1	[77]
	Fe(III)	9,6—13,8	[36]
Органические вещества из воды эстуария Шельда	Fe(III)	20,1—21,0	[76]
Органические вещества, выделяемые морскими и пресноводными водорослями	Cu(II)	6,18—7,25	[82]
	Cd(II)	7,28—8,83	
	Cu(II)	12,0—14,0 ¹ 9,0—12,0 ²	[25]
	Cu(II)	8,8—9,5 ¹ 6,6—8,3 ²	[38]
	Cd(II)	6,8—7,5 ¹ 4,5—6,2 ²	
Сидерофоры, выделяемые микроорганизмами и фитопланктоном	Fe(III)	30,0—52,0	[58]
Полисахариды (фитагель)	Cu(II)	6,65—7,47	[82]
	Cd(II)	8,70—9,19	

Продолжение табл. 1

Лиганды	Металлы	lg K' _{ML}	Литературные источники
Органические вещества, выделяемые цианобактериями <i>Synechococcus</i> sp.	Cu(II)	15,2—15,8	[62]
	Zn(II)	8,11—9,18	
	Mn(II)	8,70—9,11	
Органические вещества озерной воды	Cu(II)	13,9—14,9	[101]
Органические вещества дождевой воды	Cu(II)	11,0—14,0	[81]
Белковоподобные соединения, оз. Бива, Япония	Cu(II)	7,82—9,56	[100]
Гумусовые вещества, оз. Бива, Япония	Cu(II)	7,05—8,78	[100]
Органические вещества из воды зал. Наррагансетт	Cu(II)	> 11,0	[99]
	Pb(II)	9,9—10,2	
	Cd(II)	8,8—9,2	
	Zn(II)	7,0—9,4	[61, 99]
Органические вещества, р. Тама, Япония	Zn(II)	7,2	[24]
Гуминовые кислоты, р. Суванни, США	Zn(II)	6,6	
Фульвокислоты, р. Суванни, США	Zn(II)	6,5	
Гуминовые кислоты	Cu(II)	7,8—10,6	[21]
	Zn(II)	7,0—9,1	
	Cd(II)	6,9—8,9	
Фульвокислоты, выделенные из почвы	Cu(II)	4,21—4,51	[31]
	Fe(III)	5,0—5,6	
То же самое	Cu(II)	5,5 ± 0,1	[27]
	Fe(III)	10,3 ± 0,3	
	Pb(II)	7,0 ± 0,3	
	Cd(II)	4,0 ± 0,3	
	Zn(II)	3,0 ± 0,23	
	Al(III)	6,1	
	Ni(II)	4,4	
	Co(II)	5,8	
	Cr(III)	3,6	
	Mn(II)	2,6	
Фульвокислоты	Al(III)	4,67—6,46	[30]

Продолжение табл. 1

Лиганды	Металлы	lg K' _{ML}	Литературные источники
Гуминовые кислоты из почв различных климатических зон	Al(III)	3,5—5,1	[9]
	Cu(II)	5,7—8,0	[28]
	Pb(II)	4,5—6,7	
	Zn(II)	3,7—5,4	
	Cd(II)	3,7—4,1	
	Fe(III)	7,7—10,2	
	Ni(II)	4,5—5,7	
	Co(II)	3,9—5,8	
	Cr(III)	2,5—3,5	
Mn(II)	2,4—3,2		

П р и м е ч а н и е. ¹ и ² — лиганды различных классов (соответственно L₁ и L₂).

прочнее связан металл в органических комплексах, тем меньше его химическая и биологическая активность и, соответственно, лабильность и биодоступность.

Методы определения лабильной фракции металлов. Определение лабильной фракции металлов в поверхностных водах — достаточно сложная задача. Из многочисленных методов анализа лишь немногие пригодны для прямого определения концентрации этой фракции в природной воде [73]. К тому же, они должны обладать высокой чувствительностью и селективностью. Этим требованиям соответствуют, прежде всего, методы ионометрии, каталитические (хемилюминесцентные) и полярографические, в частности анодная и катодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ и КИВ) и их разновидности [2, 4, 12, 13, 34]. Методы ионометрии, несмотря на их селективность, характеризуются сравнительно невысокой чувствительностью ($\approx n \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) и вряд ли могут быть использованы без концентрирования проб воды. В то же время каталитические и полярографические методы обладают высокой чувствительностью (порядка 10^{-8} — 10^{-10} моль/дм³), поэтому с их помощью можно напрямую определять концентрацию металлов в воде без предварительной пробоподготовки. При этом каталитическую или электрохимическую активность проявляют свободные ионы металлов, их гидроксокомплексы, а также катионы, высвобождающиеся в приэлектродном пространстве вследствие быстрой диссоциации комплексов. Чаще всего именно эту часть металлов относят к лабильной фракции.

Использование фотометрических методов для анализа лабильной фракции металлов в природных поверхностных водах может быть причиной некоторого завышения результатов, особенно когда комплексы металлов с фотометрическими реагентами, используемыми для их определения, характеризуются большими значениями соответствующих констант устойчивости,

чем комплексы с отдельными группами РОВ природной воды. В этом случае возможно их извлечение из состава последних, что и обуславливает завышение результатов определения.

Для выделения лабильной фракции металлов широко применяются ионообменники типа Челекс (Chelex resin) или Челамин (Chelamine), а детектирование их концентрации осуществляется с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭА), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), фотометрических, электрохимических или других методов. Широкое распространение приобрели также методы диализа, диффузного градиента в тонкой пленке (DGT), базирующегося на использовании ионообменной смолы Челекс, и некоторые другие [32—34, 37, 55, 64, 73, 88, 96].

Содержание лабильной фракции металлов в разнотипных водных объектах. Исследованию лабильной фракции металлов в последнее время уделяется пристальное внимание. Количественной характеристикой лабильности служат степень и скорость извлечения металлов из состава комплексов [23, 33, 73]. Соответственно, выделяют четыре категории лабильности растворенных металлов в поверхностных водах: очень лабильные (определяются методом АИВ в пробах без предварительной обработки), средне лабильные (извлекаются ионитом в динамических условиях), медленно лабильные (сорбируются в статических условиях в течение 72—96 ч) и инертные (определяются методом АИВ лишь после обработки проб смесью HNO_3 и HClO_4) [20, 23, 33, 73]. Такое деление допускает некоторые условности, поскольку трудно провести точную градацию между перечисленными категориями и тем более определить, какие соединения включает каждая из них. Тем не менее, исходя из этой градации можно оценить потенциальную биодоступность металлов в водной экосистеме.

Ниже приведены данные о содержании лабильной фракции металлов в поверхностных водных объектах, находящихся в различных регионах мира (табл. 2) и Украине (табл. 3). Абсолютные значения концентрации этой фракции чаще всего не высокие, за исключением водотоков и водоемов, испытывающих антропогенное загрязнение, например в бассейне р. Арьяш (Румыния, табл. 2) или р. Лыбеди (г. Киев, Украина, табл. 3).

Относительное содержание лабильной фракции металлов меняется в широких пределах — от $< 0,1\%$ до 75 и даже 100% их общего содержания в растворенной форме (см. табл. 2 и табл. 3) [16, 43, 59, 63]. Столь широкий интервал обусловлен, по нашему мнению, рядом причин. Во-первых, использованием разных методов. Наиболее достоверные результаты могут быть получены в случае прямого определения, что уже отмечалось выше. Применение катионообменников для ее выделения сопряжено с нарушением равновесного состояния, что не исключает дополнительной диссоциации комплексных соединений, и возрастания за счет этого доли отмеченной фракции. Использование фотометрических методов дает завышенные результаты, что обусловлено взаимодействием исследуемого металла с фотометрическим реагентом при рН, которое часто не свойственно поверхностным водам, а также неконтролируемым извлечением металла из состава слабоустойчивых комплексных соединений, содержащихся в природной воде.

2. Содержание лабильной фракции металлов в поверхностных водных объектах из различных регионов мира

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств.}	
Бассейн р. Арьеш, Румыния	Zn	38,2—416	24,0—299	43—72	[79]
	Fe	69,2—811	53,0—620	73—85	
	Cu	9,8—850	7,5—466	28—88	
	Mn	46,0—2080	32,1—566	33—70	
	Ni	0,61—1,29	0,55—1,15	84,4—91,2 88,6 ± 2,3	[102]
Реки ЮАР	Cd	6,0—12,6	3,2—6,2	43,7—59,2	[68]
	Cu	5,0—7,6	1,9—3,1	32,9—48,4	
	Pb	10,2—24,5	10,2—12,4	46,1—100	
	Zn	2,4—6,3	0,0—2,2	0,0—42,3	
р. Усума, Нигерия	Zn	110—1100	×	35—50	[89]
	Mn	10—700	×	20—55	
	Cu	10—580	×	0—55	
	Pb	10—300	×	25—49	
Реки Техаса, США	Al	1,44—1,65	0,36—0,41	24,8—25,0	[43]
	Cd	0,005—0,007	0,002—0,004	33,5—53,0	
	Co	0,048—0,084	0,031—0,043	51,2—64,6	
	Cu	0,66—1,10	0,31—0,51	46,4—47,0	

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
р. Рицо, Канада	Fe	1,75—2,93	0,34—1,36	19,4—46,4	[55]
	Mn	0,31—0,79	0,30—0,81	97—100	
	Ni	0,79—1,28	0,60—0,90	70,3—75,9	
	Pb	0,025—0,035	0,011—0,026	45,1—74,4	
	V	3,33—5,29	2,98—4,88	89,5—92,2	
	Zn	0,38—0,54	0,29—0,48	76,3—88,9	
	Al	21 ± 1	11,3 ± 1,8	53,8	
	Cu	8,6 ± 1,4	4,8 ± 1,8	55,8	
	Cr	10—50** (19,5—87,5%)	×	5—40% Cr _{общ}	
	Ni	20—130** (42,0—85,7%)	×	20—60% Ni _{общ}	
	Cu	10—70** (4,4—43,6%)	×	5—24% Cu _{общ}	
	Pb	50—290** (18,4—45,2%)	×	10—22% Pb _{общ}	
Озера, водохранилища, пруды					
Оз. Модрач, Босния и Герцоговина	Pb	24,8—165,6	10,4—144,8	20,0—87,5	[66]
Озера Кольского полуострова, РФ	Al	3,24—182,2	2,92—174,2	31,1—95,6	[59]
				62,1	

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
Оз. Пампулья, Бразилия	Fe	2,41—91,60	0,13—61,10	$\frac{1,8 - 79,8}{28,6}$	[88]
	Cu	0,58—6,30	0,22—5,88	$\frac{14,7 - 93,3}{45,0}$	
	Ni	0,52—11,17	0,35—11,07	$\frac{64,9 - 99,0}{79,1}$	
	Mn	1,43—21,43	0,93—21,40	$\frac{65,0 - 99,9}{89,0}$	
	Sr	3,83—28,66	3,70—28,23	$\frac{94,3 - 98,5}{96,0}$	
	Co	0,45 ± 0,12*	×	30,9 ± 15,4	
	Ni	0,64 ± 0,22	×	71,6 ± 6,9	
	Cu	0,94 ± 0,26*	×	51,8 ± 8,7	
	Zn	0,91 ± 0,22	×	53,0 ± 20,7	
	Pb	0,90 ± 0,38*	×	37,9 ± 19,4	
		0,54 ± 0,38	×	36,3 ± 28,0	
		4,54 ± 1,44*	×	61,2 ± 15,4	
		4,05 ± 2,83	×	68,1 ± 22,9	
	0,06 ± 0,04*	×	39,3 ± 25,6		
	0,14 ± 0,21	×	55,9 ± 34,1		

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
Озера и пруды, Малайзия	Cr	2,24—4,01	0,94—2,0	42,0—60,9	[20]
	Cu	5,86—8,03	2,81—4,07	43,1—50,7	
	Zn	6,89—14,76	3,36—7,71	46,3—64,7	
	Pb	26,38—60,72	10,51—26,12	37,8—68,3	
	Sn	56,72—100,0	16,62—35,60	24,6—43,4	
Водоохранилище Айба, Нигерия	Fe	190 – 810 * *	×	46,9	[69]
		470 ± 150			
	Mn	90 – 510 * *	×	48,4	
		260 ± 90			
	Zn	20 – 340 * *	×	59,4	
		160 ± 70			
	Pb	2,0 – 10,0 * *	×	44,9	
		50 ± 10			
	Cu	30 – 90 * *	×	56,7	
		70 ± 20			
Оз. Касумигаура, Япония	Fe	2,68 ± 0,25	×	< 0,1	[63]
	Zn	171—371	12,7—33,6	7,4—9,1	[44]
Пруд, Польша	Cd	0,316—0,444	0,082—0,090	20,3—25,9	
	Pb	18,7—22,6	2,6—3,8	13,9—16,8	

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
Эстуарий Шельда, Бельгия	Cu	5,4—9,6	0,5—2,4	9,3—25,0	
	Cd	0,043—0,202	0,022—0,140	60—90	[21, 95]
	Cu	0,79—2,07	0,35—1,02	72	
	Zn	1,63—14,69	0,42—6,61	14—80	
	Fe	1,57—22,40	0,26—2,69	57	
Залив Эль-Мекс, Египет	Cu	53,8—387,4 *	1,84—12,64	26—68	
	Fe	69,2—196,4	1,31—13,39	45	
	Cr	114,6—359,1 *	2,65—11,65	10,5—38,6	
	Cu	144,4—474,5	2,01—4,19	21,2	
	Fe	314,5—903,0 *	6,07—32,53	0,7—9,3	[32]
Там же	Mn	338,0—1545,0	6,73—26,31	0,6—1,6	
	Cd	25,3—64,2 *	2,16—4,68	0,7—21,8	
		64,3—147,3	3,03—8,50	0,9—17,6	
		1,2—7,9	0,56—1,82	0,7—6,3	
			0,42—1,71	0,8—4,5	
				4,4—15,3	
				2,5—7,3	
				22,2—40,8	[67, 84]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Металлы	M _{раств.} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
Морская вода, Испания	Ni	1,03—6,02	0,11—0,63	10,4 — 11,6	[102]
				10,8 ± 0,4	
Прибрежная морская вода, Франция	Cd	0,038 ± 0,002	0,038 ± 0,002	100	[16]
	Cu	0,607 ± 0,066	0,356 ± 0,065	58,6	
	Fe	1,777 ± 0,014	0,404 ± 0,114	22,7	
	Mn	5,230 ± 0,046	4,928 ± 0,055	94,2	
	Ni	0,327 ± 0,011	0,174 ± 0,026	53,2	
	Pb	0,080 ± 0,013	0,080 ± 0,016	100	
	V	1,430 ± 0,025	1,292 ± 0,030	90,3	
	Zn	0,718 ± 0,008	0,202 ± 0,035	28,1	

Примечание. Над чертой — в поверхностном, под чертой — в придонном слое воды; ** общее содержание металлов, включая растворенную (в скобках, % M_{общ}) и взвешенную формы × соответствующие данные не приведены.

3. Содержание лабильной фракции металлов в водных объектах Украины

Водные объекты	Металлы	M _{раств} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
Киевское водохранилище	Cu(II)	14,5 – 25,0	1,4 – 5,0	6,7 – 43,5	[10, 47, 48, 51]
		17,7	3,5	19,8	
	Zn(II)	9,7 – 48,6	2,6 – 11,2	9,2 – 41,3	
		32,8	8,4	25,6	
	Pb(II)	1,3 – 5,9	н. о. – 0,5	н. о. – 5,6	
		2,9	0,08	2,8	
	Al(III)	11,3 – 153	н. о. – 19,3	н. о. – 84,2	
44,8		5,2	15,1		
Mn(II)	8,7 – 120	6,3 – 98,5	32,5 – 92,0		
	75,5	32,2	42,6		
Fe(III)	192 – 846 *	6,8 – 66,0	3,2 – 11,0		
	475	32,5	6,7		
Каневское водохранилище	Cu(II)	17,2 – 32,5	3,7 – 4,4	13,5 – 24,4	[10, 48, 50, 51, 54]
		22,8	4,1	18,0	
	Zn(II)	6,8 – 43,5	3,5 – 16,4	5,4 – 38,9	
		21,7	6,5	30,0	
	Pb(II)	1,9 – 7,5	н. о. – 0,5	н. о. – 6,8	
		2,8	0,09	3,2	
	Al(III)	7,0 – 127,3	н. о. – 68,0	н. о. – 95,6	
43,1		13,6	34,3		
Mn(II)	14,8 – 450	9,6 – 400	38,9 – 96,0		
	86,4	56,5	65,4		
Fe(III)	132 – 345 *	9,1 – 15,8	4,1 – 6,9		
	249	13,5	5,4		
	20 – 678 * *	н. о. – 608	н. о. – 100		
	227	65,2	33,8		
Запорожское водохранилище	Cu(II)	19,4 – 32,6	4,7 – 6,3	19,3 – 21,8	[47, 50, 51]
		23,9	5,1	21,3	
	Zn(II)	19,4 – 130	3,2 – 22,5	16,2 – 35,3	
		57,2	13,6	23,8	
Al(III)	6,5 – 67,0	0,9 – 18,2	3,9 – 42,0		
	30,4	4,8	15,8		
р. Самара (устье)	Al(III)	3,5 – 57,8	0,3 – 16,4	0,0 – 35,8	[50]
		28,0	3,7	13,2	

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Металлы	M _{раств} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
оз. Тельбин, г. Киев	Cu(II)	<u>7,6 – 47,4</u>	<u>1,2 – 8,5</u>	<u>9,4 – 26,0</u>	[10, 48, 50, 51]
		23,5	3,8	16,5	
	Zn(II)	<u>21,6 – 88,0</u>	<u>3,0 – 24,2</u>	<u>8,4 – 27,8</u>	
		52,5	10,6	20,2	
	Pb(II)	<u>0,3 – 16,3</u>	<u>н. о. – 1,8</u>	<u>н. о. – 9,4</u>	
		3,6	0,10	2,8	
Al(III)	<u>3,2 – 52,1</u>	<u>4,2 – 15,7</u>	<u>23,8 – 61,0</u>		
	21,0	10,0	47,6		
Fe(III)	<u>98,9 – 325 *</u>	<u>5,1 – 22,5</u>	<u>5,2 – 6,9</u>		
	142	8,3	5,8		
Реки бассейна Припяти	Cu(II)	<u>4,3 – 17,0</u>	<u>1,6 – 2,8</u>	<u>12,7 – 23,5</u>	[52]
		10,4	1,9	18,3	
	Al(III)	<u>17,2 – 580</u>	<u>2,9 – 289</u>	<u>1,6 – 71,6</u>	
		48,7	17,3	35,5	
Fe(III)	<u>33 – 1306 * *</u>	<u>8,9 – 1010</u>	<u>6,7 – 97,1</u>		
	231	118,4	40,5		
Mn(II)	<u>14,2 – 150</u>	<u>11,5 – 46,2</u>	<u>30,8 – 89,0</u>		
	56,7	28,1	49,6		
Оз. Вербное, г. Киев	Cu(II)	<u>21,4 – 36,5</u>	<u>4,5 – 7,6</u>	<u>16,4 – 25,2</u>	[10, 48, 51]
		28,0	5,8	20,7	
	Zn(II)	<u>7,8 – 107</u>	<u>2,3 – 16,0</u>	<u>19,8 – 28,4</u>	
		29,5	6,2	21,0	
	Mn(II)	<u>13,8 – 680</u>	<u>7,8 – 639</u>	<u>40,0 – 93,8</u>	
		136	97,0	71,3	
Al(III)	<u>13,9 – 133</u>	<u>18,3 – 68,0</u>	<u>45,4 – 89,6</u>		
	42,3	30,9	73,0		
Fe(III)	<u>130 – 344 *</u>	<u>6,0 – 21,5</u>	<u>4,6 – 6,2</u>		
	258	14,7	5,7		
		<u>16,9 – 808 * *</u>	<u>10,4 – 320</u>	<u>21,8 – 57,6</u>	
		188	74,3	39,5	
Китаевские пруды, г. Киев	Cu(II)	<u>4,3 – 16,1</u>	<u>н. о. – 7,5</u>	<u>н. о. – 57,8</u>	[5]
		7,9	2,0	25,3	
Mn(II)	<u>32,5 – 900</u>	<u>11,4 – 650</u>	<u>6,8 – 92,3</u>		
	204	124	60,8		

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Металлы	M _{раств} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники		
			мкг/дм ³	% M _{раств}			
р. Лыбедь, г. Киев	Al(III)	$\frac{9,0 - 35,0}{17,0}$	$\frac{\text{н. о.} - 7,2}{4,8}$	$\frac{\text{н. о.} - 66,6}{28,2}$	[6]		
	Fe(III)	$\frac{20,1 - 187^{* *}}{72,5}$	$\frac{\text{н. о.} - 90,1}{17,6}$	$\frac{\text{н. о.} - 92,9}{24,3}$			
	Cu(II)	$\frac{7,0 - 82,5}{35,6}$	$\frac{0,7 - 55,7}{22,7}$	$\frac{3,4 - 100}{63,8}$			
	Zn(II)	$\frac{22,6 - 81,0}{47,8}$	$\frac{21,5 - 79,0}{45,3}$	$\frac{84,3 - 99,3}{94,8}$			
	Pb(II)	$\frac{33,7 - 108,4}{59,6}$	$\frac{25,0 - 49,6}{42,2}$	$\frac{28,9 - 97,6}{70,8}$			
	Mn(II)	$\frac{17,2 - 188}{115}$	$\frac{52,6 - 141}{91,2}$	$\frac{45,4 - 92,5}{79,3}$			
	Al(III)	$\frac{19,0 - 105}{39,2}$	$\frac{6,0 - 80,0}{17,2}$	$\frac{35,4 - 76,3}{43,9}$			
Озера системы Опечень, г. Киев	Fe(III)	$\frac{97,0 - 308^{* *}}{151}$	$\frac{12,5 - 138}{72,0}$	$\frac{31,9 - 59,4}{47,7}$	[7]		
	Cu(II)	$\frac{1,5 - 65,9}{18,0}$	$\frac{0,1 - 37,9}{7,3}$	$\frac{12,7 - 65,8}{40,5}$			
	Mn(II)	$\frac{31,8 - 870}{263}$	$\frac{9,6 - 720}{186}$	$\frac{22,6 - 91,8}{70,7}$			
	Al(III)	$\frac{2,2 - 69,0}{19,2}$	$\frac{1,2 - 42,6}{7,8}$	$\frac{23,5 - 61,9}{40,6}$			
	Fe(III)	$\frac{50,0 - 625^{* *}}{144}$	$\frac{\text{н. о.} - 620}{63,6}$	$\frac{\text{н. о.} - 75,3}{44,2}$			
	Pb(II)	$\frac{3,3 - 49,0}{15,8}$	$\frac{1,3 - 15,8}{6,2}$	$\frac{28,6 - 100}{39,2}$			
	Zn(II)	$\frac{20,6 - 142}{62,4}$	$\frac{\text{н. о.} - 117}{41,8}$	$\frac{\text{н. о.} - 82,4}{67,0}$			
	Cd(II)	$\frac{\text{н. о.} - 0,52}{0,28}$	$\frac{\text{н. о.} - 0,50}{0,27}$	$\frac{\text{н. о.} - 98,0}{96,4}$			
	р. Тетерев	Cu(II)	$(16 \pm 1) - (8,7 \pm 0,9)$	$(1,3 \pm 0,1) - (2,5 \pm 0,3)$		$14,9 - 15,6$	[54]

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Металлы	M _{раств} , мкг/дм ³	M _{лаб}		Литературные источники
			мкг/дм ³	% M _{раств}	
р. Ствига	Cu(II)	(10,4 ± 0,9) —(11 ± 1)	(0,8 ± 0,1) —(1,5 ± 0,1)	7,3—14,4	

Примечание. Для определения растворенных форм Cu(II) и Mn(II) использовали методики хемилюминесцентного анализа [13, 47], Zn(II), Pb(II) и Cd(II) — метод анодной инверсионной вольтамперометрии [6], Al(III) и Fe(III) — фотометрические методики [1, 15, 52]; н.о. — не обнаружено; *, ** соответственно хемилюминесцентное и фотометрическое определение Fe(III).

Во-вторых, химический состав поверхностных вод в различных регионах существенно различается. Прежде всего, это касается содержания и компонентного состава РОВ. В водных объектах с высокой концентрацией ГВ степень связывания металлов в комплексы всегда выше, чем в тех, где содержание этой группы соединений низкое. Немаловажное значение имеет и уровень трофности, поскольку органические вещества — продукты метаболизма также оказывают существенное влияние на состояние металлов и степень их связывания в комплексы. В морских и эстуарных водах, несмотря на сравнительно низкие концентрации растворенных металлов, доля лабильной фракции высокая [16, 21, 95]. Возможно, в данном случае проявляется влияние солёности воды на степень связывания металлов в комплексы. В водных объектах, находящихся под антропогенным воздействием и характеризующихся высокими концентрациями растворенных металлов, содержание лабильной фракции также значительно, что уже отмечалось ранее.

В-третьих, лабильность металлов зависит от их химических свойств. Например, такие металлы, как Cu(II), Fe(III), Pb(II) и некоторые другие в большей степени находятся в связанном состоянии в виде прочных комплексных соединений с различными группами РОВ, поэтому доля их лабильной фракции, как правило, не высокая.

Как показали результаты наших исследований (см. табл. 3), доля лабильной фракции железа существенно различается в зависимости от метода ее определения. При фотометрическом определении с использованием *o*-фенантролина она намного выше, чем при хемилюминесцентом, что объясняется извлечением части железа из состава органических комплексов.

Заключение

Исследование лабильной фракции растворенных металлов в поверхностных водах представляется одной из актуальных задач современной гидрохимии. Лабильность металлов предопределяет, с одной стороны, их биодоступность и токсичность для водных организмов, а с другой — их химическую активность и способность к трансформации одних форм в другие в зависимости от воздействия факторов водной среды. Массовая доля лабильной фракции металлов в поверхностных водных объектах, не подверженных заметному антропогенному

воздействию, остается, как правило, незначительной. В загрязненных водоемах и водотоках она существенно возрастает, что может быть причиной повышения токсичности водной среды.

Анализ результатов многочисленных исследований показывает, что лабильность металлов существенным образом связана с их состоянием в природной водной среде, где происходят разнообразные физико-химические и биологические процессы. Особое влияние на нее оказывают гидролиз, комплексообразование с участием РОВ и адсорбция на взвешенных частицах. Гидролиз металлов сопровождается образованием ряда гидроксокомплексов, которые менее токсичны, чем свободные (гидратированные) ионы. Связывание ионов металлов в комплексы с РОВ приводит к снижению их химической и биологической активности. Чем прочнее связь металлов в таких соединениях, тем меньшую опасность они представляют для водной биоты. В то же время металлы, находящиеся в составе слабоустойчивых комплексных соединений, могут высвободиться из их состава при нарушении равновесного состояния и ассимилироваться гидробионтами. Высокомолекулярные комплексы металлов следует рассматривать как менее опасные для водных организмов из-за трудности их проникновения через биологическую мембрану. Однако это в меньшей мере касается комплексов металлов с углеводами и белковыми соединениями, поскольку эти вещества легко подвергаются деструкции при повышении температуры и микробиологической активности. Следовательно, их следует рассматривать как дополнительный источник лабильной фракции металлов.

Определение содержания лабильной фракции металлов в поверхностных водных объектах сопряжено с трудностями методического характера, поскольку лишь немногие методы пригодны для этой цели. В исследовании этой фракции большое значение имеют комбинированные методы, базирующиеся на сочетании методов разделения и детектирования, хотя в случае их применения трудно избежать нарушения равновесного состояния. Тем не менее, определение концентрации лабильной фракции растворенных металлов в поверхностных водах является одной из важных задач мониторинга экологического состояния водных объектов.

**

Узагальнено дані щодо вмісту лабільної фракції розчинених металів у поверхневих водних об'єктах різного типу, які знаходяться у різних регіонах світу і України. Ця фракція включає, передусім, вільні (гідратовані) йони металів, їхні гідроксокомплекси та комплекси з неорганічними лігандами. Однак до неї може бути віднесена і деяка частина металів у складі слабкостійких комплексів з органічними лігандами. Лабільність металів слід розглядати як важливу характеристику їхньої потенційної біодоступності. В свою чергу, вона залежить від низки процесів, що відбуваються у водних екосистемах, серед яких першочергове значення мають гідроліз, комплексоутворення за участі розчинених органічних речовин (РОР) та адсорбція на завислих речовинах і донних відкладах. Розглянуто методичні аспекти визначення лабільної фракції металів та показано, що лише деякі з них придатні для її прямого аналізу. Найчастіше використовують комбіновані методи, що поєднують методи її виділення з води та наступного детектування. Узагальнено також дані стосовно стійкості комплексів металів з різними групами РОР, оскільки саме від неї залежить їхня лабільність.

**

Data on concentration of the labile fraction of dissolved metals in the surface water objects of different type of different regions of the world, including Ukraine are generalized. This fraction includes, first of all, free (hydrated) ions of metals, their hydroxocomplexes and complexes with inorganic ligands. Some portion of metals in within unstable complexes with organic ligands can be considered as labile fraction. Metal lability should be considered as the important characteristic of their potential bioavailability. In turn, it depends on some processes occurring in the aquatic ecosystems among which hydrolysis, complexation with dissolved organic matter (DOM) and adsorption on the suspended substances and sediments are primary importance. Methodical aspects of the detection of the labile fraction of metals are considered and it is shown that only some methods are suitable for its direct analysis. The combined methods which are based on combination of methods of its extraction from water and the subsequent detecting are the most often used. Data on the stability of metal complexes with various groups of DOS of surface water are generalized also, since it influence on lability of metals.

**

1. Аналітична хімія поверхневих вод / Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
3. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образоват. журн. — 1998. — № 5. — С. 23—29.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. — 592 с.
5. Екологічний стан водних об'єктів урбанізованих територій. Китаївські ставки / П.М. Линник, В.А. Жежеря, С.В. Батог та ін. — К.: Логос, 2015. — 76 с.
6. Жежеря В.А., Линник П.М., Жежеря Т.П. Особливості міграції й трансформації біогенних речовин і сполук металів у воді р. Либідь (м. Київ) // Наук. пр. УкрНДГМІ. — 2014. — Вип. 266. — С. 45—57.
7. Жежеря В.А., Линник П.М., Зубенко І.Б. Вміст та форми знаходження металів у озерах системи Опечень (м. Київ) // Там же. — 2016. — Вип. 269. — С. 70—86.
8. Инцирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1975. — 31 с.
9. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. Особенности миграции алюминия в поверхностных водах с повышенным содержанием гумусовых веществ: натурные и экспериментальные исследования // Экол. химия. — 2010. — Т. 19, № 4. — С. 213—228.
10. Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах // Там же. — 2003. — Т. 12, № 2. — С. 79—92.
11. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 271 с.
12. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. — М.: Мир, 1983. — 200 с.

13. *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
14. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2000. — 50 с.
15. *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А.* Определение микроколичеств железа в водах хемиллюминесцентным методом // Журн. аналит. химии. — 1986. — Т. 41. — С. 498—499.
16. *Abbas G., Ouddane B., Fischer J.C.* Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) // J. Anal. At. Spectrom. — 2002. — Vol. 17. — P. 1354—1358.
17. *Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A.* Complexes of natural carbohydrates with metal cations // Rus. Chem. Reviews. — 1998. — Vol. 67, N 8. — P. 649—669.
18. *Allen H.E.* The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards // Sci. Tot. Environ. Suppl. — 1993. — P. 23—45.
19. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter* / Edited by S.E.G. Findlay, R.L. Sinsabaugh. — San Diego: Acad. Press, 2003. — 512 p.
20. *Ashraf M.A., Ahmad M., Akib S. et al.* Chemical species of metallic elements in the aquatic environment of an ex-mining catchment // Water Environ. Res. — 2014. — Vol. 86, N. 8. — P. 717—728.
21. *Baeyens W., Goeyens L., Monteny F., Elskens M.* Effect of organic complexation on the behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt estuary // Hydrobiologia. — 1998. — Vol. 366. — P. 81—90.
22. *Benson N.U., Anake W.U., Olanrewaju I.O.* Analytical relevance of trace metal speciation in environmental and biophysicochemical systems // Amer. J. Anal. Chem. — 2013. — Vol. 4. — P. 633—641.
23. *Burba P.* Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study // Fresenius' J. Anal. Chem. — 1994. — Vol. 348. — P. 301—311.
24. *Chaminda G.G.T., Nakajima F., Furumai H. et al.* Metal (Zn, Cu, Cd and Ni) complexation by dissolved organic matter (DOM) in wastewater treatment plant effluent // J. Water Environ. Technol. — 2013. — Vol. 11, N 3. — P. 153—161.
25. *Croot P.L., Moffett J. W., Brand L. E.* Production of extracellular Cu complexing ligands by eucaryotic phytoplankton in response to Cu stress // Limnol. Oceanogr. — 2000. — Vol. 45, N 3. — P. 619—627.
26. *De Paiva Magalhães D., da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F.* Metal bioavailability and toxicity in freshwaters // Environ. Chem. Lett. — 2015. — Vol. 13, N 1. — P. 69—87.
27. *Dinu M.I.* Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley—podzolic soils // Geochem. Internat. — 2015. — Vol. 53, N 3. — P. 265—276.
28. *Dinu M.I.* Metals complexation with humic acids in surface water of different natural climatic zones // E3S Web of Conferences. — 2013. — Vol. 1. — Article 32011. — 4 p. <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130132011>.
29. *Elder J.F.* Metal biogeochemistry in surface-water systems — a review of principles and concepts // U.S. Geol. survey circular 1013. — 1988. — 50 p.

30. *Elkins K.M., Nelson D.J.* Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances // *Coord. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 228. — P. 205—225.
31. *Esteves da Silva J.C.G., Machado A.A.S.C., Oliveira C.J.S., Pinto M.S.S.D.S.* Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO_2^{2+} // *Talanta.* — 1998. — Vol. 45. — P. 1155—1165.
32. *Faragallah H.M., Abdel-Ghani S.A., Okbah M.A.* Dissolved labile and non-labile trace metal in El-Mex bay water, Alexandria, Egypt // *Egypt. J. Exp. Biol. (Zool.).* — 2010. — Vol. 61. — P. 91—98.
33. *Figura P., McDuffie B.* Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods // *Anal. Chem.* — 1980. — Vol. 52, N 9. — P. 1433—1439.
34. *Florence T.M.* The speciation of trace elements in waters // *Talanta.* — 1982. — Vol. 29, N 5. — P. 345—364.
35. *Glaus M.A., Hummel W., Vanloon L.R.* Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants // *Appl. Geochem.* — 2000. — Vol. 15, N 7. — P. 953—973.
36. *Gledhill M., Buck K.N.* The organic complexation of iron in the marine environment: a review // *Frontiers in Microbiology.* — 2012. — Vol. 3. — P. 1—17.
37. *González-Dávila M.* The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater // *Mar. Chem.* — 1995. — Vol. 48. — P. 215—236.
38. *Gouvêa S.P., Vieira A.A.H., Lombardi A.T.* Copper and cadmium complexation by high molecular weight materials of dominant microalgae and of water from a eutrophic reservoir // *Chemosphere.* — 2005. — Vol. 60. — P. 1332—1339.
39. *Guéguen C., Clarisse O., Perroud A., McDonald A.* Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada) // *J. Environ. Monit.* — 2011. — Vol. 13. — P. 2865—2872.
40. *Guy R.D., Chakrabarti C.L., Schramm L.L.* Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters // *Can. J. Chem.* — 1976. — Vol. 54. — P. 2600—2611.
41. *Guy R.D., Kean A.R.* Algae as a chemical speciation monitor. I. A comparison of algal growth and computer calculated speciation // *Water Res.* — 1980. — Vol. 14. — P. 891—899.
42. *Janoš P.* Separation methods in the chemistry of humic substances // *J. Chromatogr. A.* — 2003. — Vol. 983. — P. 1—18.
43. *Jiann K.-T., Presley B.J.* Preservation and determination of trace metal partitioning in river water by a two-column ion exchange method // *Anal. Chem.* — 2002. — Vol. 74. — P. 4716—4724.
44. *Karlik B., Szpakowska B.* Labile organic matter and heavy metals in waters of agricultural landscape // *Pol. J. Environ. Studies.* — 1996. — Vol. 10, N 2. — P. 85—88.
45. *Kumar R., Rani M., Gupta H., Gupta B.* Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch // *Chem. Speciation and Bioavailability.* — 2014. — Vol. 26, N 4. — P. 200—209.

46. *Lamelas C., Wilkinson K.J., Slaveykova V.I.* Influence of the composition of natural organic matter on Pb bioavailability to microalgae // *Environ. Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 39. — P. 6109—6116.
47. *Linnik P.N.* Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 376, N 3. — P. 405—412.
48. *Linnik P.N.* Copper in surface waters of Ukraine: content, forms of occurrence, and regularities of migration // *Hydrobiol. J.* — 2014. — Vol. 50, N 1. — P. 81—99.
49. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice* / Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.
50. *Linnik P.N., Zhezherya V.A.* Aluminum in surface water of Ukraine: concentrations, migration forms, distribution among abiotic components // *Water Res.* — 2013. — Vol. 40, N 2. — P. 157—169.
51. *Linnik P.N., Zhezherya V.A.* Zinc in natural surface water: concentration and forms of occurrence // *Hydrobiol. J.* — 2018. — Vol. 54, N 1. — P. 89—111.
52. *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 // *Rus. J. Gen. Chem.* — 2015. — Vol. 85, N 13. — P. 2965—2984.
53. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P.* Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin // *Ibid.* — 2014. — Vol. 84, N 13. — P. 2572—2587.
54. *Linnik R.P., Zaporozhets O.A.* Chemiluminescence determination of dissolved copper (II) in natural waters // *J. Anal. Chem.* — 2014. — Vol. 69, N 6. — P. 519—524.
55. *Lu J.Y., Chakrabarti C.L., Back M.H. et al.* Speciation of some metals in river surface water, rain and snow, and the interactions of these metals with selected soil matrices // *J. Analyt. Atom. Spectrometry.* — 1996. — Vol. 11. — P. 1189—1201.
56. *Makharadze G., Goliadze N., Makharadze T., Supatashvili G.* The determination of average stability constant of Nickel-FA complex at pH = 8.0 by the solubility method // *J. Chem. Eng.* — 2014. — Vol. 8. — P. 344—348.
57. *Makharadze G., Makharadze T.* Method of calculation of stability constants of fulvic complexes on the example of copper // *Ibid.* — 2014. — Vol. 8. — P. 108—111.
58. *Matzanke B.F.* Structures, coordination chemistry and functions of microbial iron chelates // *CRC Handbook of microbial iron chelates* / Ed. by G. Winkelmann. — Boca Raton: CRC Press, 1991. — P. 15—64.
59. *Moiseenko T.I.* The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels // *Sci. Tot. Environ.* — 1999. — Vol. 236. — P. 19—39.
60. *Muller F.L.L., Gulin S.B., Kalvøy Å.* Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea // *Mar. Chem.* — 2001. — Vol. 76. — P. 233—251.

61. *Muller F.L.L., Kester D.R.* Voltammetric determination of the complexation parameters of zinc in marine and estuarine waters // *Ibid.* — 1991. — Vol. 33, N 1—2. — P. 71—90.
62. *Muller F.L.L., Larsen A., Stedmon C.A., Sundergaard M.* Interactions between algal—bacterial populations and trace metals in fjord surface waters during a nutrient-stimulated summer bloom // *Limnol. Oceanogr.* — 2005. — Vol. 50, N 6. — P. 1855—1871.
63. *Nagai T., Imai A., Matsushige K. et al.* Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater // *Limnology.* — 2004. — Vol. 5. — P. 87—94.
64. *Naito W., Mori M., Iwasaki Yu.* Measurements of bioavailability of metals in river water using DGT // *J. Jap. Soc. Water Environ.* — 2011. — Vol. 34, N 4. — P. 65—71.
65. *Odobasić A.* Determination and speciation of trace heavy metals in natural water by DPASV // *Water quality monitoring and assessment / Ed. by K. Vouduouris, D. Voutsas.* — Croatia: InTech, 2012. — Chapter 19. — P. 429—456.
66. *Odobasić A., Čatić S., Bratovčić A., Šestan I.* Speciation of Pb ions in lake Modrac by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) // *Internat. J. Basic Appl. Sci.* — 2014. — Vol. 14, N 3. — P. 1—7.
67. *Okbah M.A.* Speciation of some trace metals (Fe, Cu, and Cd) in El-Mex bay waters, Alexandria, Egypt // *Pakistan J. Mar. Sci.* — 2000. — Vol. 9, N 1—2. — P. 51—60.
68. *Okonkwo J.O., Mothiba M.* Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa // *J. Hydrol.* — 2005. — Vol. 308. — P. 122—127.
69. *Olutona G.O., Dawodu M.O., Ajaelu J.C.* Trace metal levels and speciation pattern in the surface water of Aiba reservoir, after sorption on amberlite XAD-16 resin // *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability.* — 2013. — Vol. 7, N 1. — P. 85—90.
70. *Ongeri D.M.K., Lalah J.O., Wandiga S.O.* Speciation of Cd, Cu, Zn, Fe and Pb in sediments sampled from Lake Victoria basin, Kenya // *Environmentalist.* — 2010. — Vol. 30. — P. 254—259.
71. *Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al.* Processes determining surface water chemistry. — Switzerland: Springer, 2016. — 270 p.
72. *Peakall D., Burger J.* Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* — 2003. — Vol. 56. — P. 110—121.
73. *Pesavento M., Alberti G., Biesuz R.* Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review // *Anal. Chim. Acta.* — 2009. — Vol. 631. — P. 129—141.
74. *Priadi C., Bourgeault A., Ayrault S. et al.* Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring // *J. Environ. Monit.* — 2011. — Vol. 13. — P. 1470—1479.
75. *Reeder R.J., Schoonen M.A.A., Lanzirrotti A.* Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2006. — Vol. 64. — P. 59—113.

76. *Rijkenberg M.J.A., Gerringa L.J.A., Velzeboer I. et al.* Iron-binding ligands in Dutch estuaries are not affected by UV induced photochemical degradation // *Mar. Chem.* — 2006. — Vol. 100, N 1—2. — P. 11—23.
77. *Rue E.L., Bruland K.W.* Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method // *Ibid.* — 1995. — Vol. 50. — P. 117—138.
78. *Santos A.C., Romro L.P.C., de Oliveira V.L. et al.* Characterization of interactions between natural organic matter and metals by tangential-flow ultrafiltration and ICP OES // *J. Braz. Chem. Soc.* — 2011. — Vol. 22, N 1. — P. 98—103.
79. *Senila M., Levei E.A., Senila L.R., Roman M.* Preliminary investigation concerning metals bioavailability in waters of Aries river catchment by using the diffusive gradients in thin films technique // *J. Chem.* — 2015. — Vol. 2015. — Article ID 762121. — 8 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/762121>.
80. *Shizuko H.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration // *Talanta.* — 1981. — Vol. 28, N 11. — P. 809—815.
81. *Spokes L.J., Campos M.L.A.M., Jickells T.D.* The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation // *Atmospheric Environ.* — 1996. — Vol. 30, N 23. — P. 3959—3966.
82. *Strmečki S., Plavšić M., Steigenberger S., Passow U.* Characterization of phytoplankton exudates and carbohydrates in relation to their complexation of copper, cadmium and iron // *Mar. Ecol. Progr. Ser.* — 2010. — Vol. 408. — P. 33—46.
83. *Sutherland I.W.* Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework // *Microbiology.* — 2001. — Vol. 147. — P. 3—9.
84. *Tayel F.T.R., Shriadah M.M.A., El-Shenawy A.A.* The occurrence of zinc, copper, cadmium and lead in the seawaters of the Alexandria Harbour, Egypt. // *Proc. 7th International conference on environment protection, 20—22 May, Alexandria, Egypt.* — 1997. — P. 106—117.
85. *Tercero Espinoza L.A., ter Haseborg E., Weber M., Frimmel F.H.* Investigation of the photocatalytic degradation of brown water natural organic matter by size exclusion chromatography // *Appl. Catalysis B: Environ.* — 2009. — Vol. 87. — P. 56—62.
86. *The importance of natural organic material for environmental processes in water and soils (Technical report) / Pure and Appl. Chem.* — 1997. — Vol. 69, N 7. — P. 1571—1600.
87. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 434 p.
88. *Tran Khac V., Vinçon-Leite B., Silva T. et al.* Speciation of trace metals in an urban tropical lake, Lake Pampulha, Brazil // *NOVATECH.* — 2016. — P. 1—5.
89. *Ugwu A.I., Wakawa R.J., Kana M.Z. et al.* River Usuma: A medium of assessing bioavailability of heavy metals in Abuja // *Int. J. Phys. Sci.* — 2012. — Vol. 7. — P. 5797—5807.
90. *Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X.-P., Akkanen J.* Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: from science to environ-

- mental management // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* — 2018. — Vol. 147. — P. 430—446.
91. *Van Briesen J.M., Small M., Weber C., Wilson J.* Modelling chemical speciation: thermodynamics, kinetics and uncertainty // *Modelling of pollutants in complex environmental systems* / Ed. by G. Hanrahan. — ILM Publications, 2010. — Vol. II, ch. 4. — P. 133—149.
92. *Van den Berg C.M.G.* Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper(II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions // *Mar. Chem.* — 1984. — Vol. 15, N 1. — P. 1—18.
93. *Van den Berg C.M.G., Dharmvanij S.* Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples // *Limnol. Oceanogr.* — 1984. — Vol. 29, N 5. — P. 1025—1036.
94. *Van den Berg C.M.G., Kramer J.R.* Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide // *Analyt. Chim. Acta.* — 1979. — Vol. 106, N 1. — P. 113—120.
95. *Van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E.K.* Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary // *Estuar. Coastal Shelf Sci.* — 1987. — Vol. 24. — P. 785—797.
96. *Van Leeuwen H.P., Town R.M., Buffle J. et al.* Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems // *Environ. Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 39, N 22. — P. 8545—8556.
97. *Warren L.A., Haack E.A.* Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments // *Earth-Sci. Reviews.* — 2001. — Vol. 54. — P. 261—320.
98. *Weber J.H.* Binding and transport of metals by humic materials // *Humic substances and their role in the environment* / Ed. by F.H.Frimmel, R.F. Christman. — Chichester: Wiley, 1988. — P. 165—178.
99. *Wells M.L., Kozelka P.B., Bruland K.W.* The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI // *Mar. Chem.* — 1998. — Vol. 62. — P. 203—217.
100. *Wu F., Tanoue E.* 2001. Geochemical characterization of organic ligands for copper (II) in different molecular size fractions in lake Biwa, Japan // *Org. Geochem.* — 2001. — Vol. 32, N 11. — P. 1311—1318.
101. *Xue H.B., Sigg L.* Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake // *Limnol. Oceanogr.* — 1993. — Vol. 38, N 6. — P. 1200—1213.
102. *Yebra-Biurrun M.C., Castro-Romero J.M.* Speciation of dissolved trace nickel in environmental waters by on-line sonodigestion-flow injection solid phase extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry // *Amer. J. Anal. Chem.* — 2011. — Vol. 2. — P. 116—125.

¹ Інститут гідробіології НАН України, Київ

² Київський національний університет

Поступила 06.02.18.