

УДК 556.114:556.5(28)

**П.М. ЛИННИК**, д. х. н., проф., зав. відділу,  
Інститут гідробіології НАН України,  
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна  
e-mail: peter-linnik@ukr.net  
ORCID 0000-0002-2144-4052

**В.А. ЖЕЖЕРЯ**, к. геогр. н., ст. наук. співроб.,  
Інститут гідробіології НАН України,  
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна  
e-mail: zhezheryava1981@gmail.com  
ORCID 0000-0002-1128-5270

**Р.П. ЛИННИК**, к. х. н., старший дослідник, доц.  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська 64/13, Київ, 01601, Україна  
e-mail: linnik\_ros@univ.kiev.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

## МЕТАЛИ У ВОДІ КАНІВСЬКОГО ВОДОСХОВИЩА: СПІВІСНУЮЧІ ФОРМИ ТА ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ<sup>1</sup>

---

*На вміст та співвідношення форм знаходження металів у воді Канівського водосховища впливають концентрація розчиненого кисню, вміст та компонентний склад розчинених органічних речовин. Концентрація розчинного мангану та його лабільної фракції зростає за дефіциту розчиненого кисню. Концентрація розчинених феруму, купруму і алюмінію підвищується одночасно зі збільшенням вмісту гумусових речовин навесні та на початку літа. Манган, купрум, хром, цинк і плюмбум мігрують переважно у розчиненій формі, частка якої коливається в середньому в межах відповідно 69,3—94,3, 82,5—86,6, 61,3—81,4, 52,2—76,6 і 43,3—69,6 % загального вмісту кожного з металів. Ферум і алюміній мігрують більшою мірою у завислій формі, частка якої становить в середньому відповідно 48,7—76,8 і 53,4—67,7 % загального їхнього вмісту. Концентрація лабільної фракції Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Zn(II) і Pb(II) коливається в межах відповідно 0,4—68,0, 0,5—608, 5,4—402, 0,7—5,5, 3,2—27,3 і 0,03—1,2 мкг/дм<sup>3</sup> та зростає переважно навесні і влітку. Частка лабільної фракції досліджуваних металів становить 5,6—77,8 %. У розчинному стані метали мігрують переважно у складі комплексних сполук з гумусовими речовинами (аніонні комплекси), частка яких досягає в середньому 49,6—68,8 %. У складі катіонних комплексів зі сполуками білкової природи і нейтральних комплексів з вуглеводами знахо-*

---

<sup>1</sup> Роботу виконано за рахунок бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230).

---

Ц и т у в а н н я: Линник П.М., Жежеря В.А., Линник Р.П. Метали у воді Канівського водосховища: співіснуючі форми та особливості розподілу. *Гідробіол. журн.* 2021. Т. 57. № 2. С. 108—128.

диться 10,2—21,9 і 15,2—40,2 % розчинних металів. Встановлено, що частка аніонних комплексів металів зростає зі збільшенням концентрації гумусових речовин, а частка нейтральних комплексів металів — зі збільшенням вмісту вуглеводів. Частка аніонних і нейтральних комплексів металів з молекулярною масою ( $5-1 < 1$  кДа) збільшується переважно навесні та влітку.

**Ключові слова:** метали, форми знаходження, лабільна фракція, комплексні сполуки, Канівське водосховище.

У поверхневих водах метали знаходяться у розчиненій, колоїдній і завислій формах [10, 41]. Остання може бути представлена металами, що входять до кристалічних ґраток мінеральних частинок завислих речовин або адсорбованими на їхній поверхні, а також металами, які знаходяться у складі біоти та детриту. У розчиненому стані метали можуть знаходитись у вигляді аква- і гідроксокомплексів, комплексних сполук з неорганічними і органічними лігандами [10, 21, 40]. Якщо метал знаходиться у розчиненому стані, то його міграційна здатність і біодоступність зростають. Водночас, трансформація металу у завислу форму зумовлює його недоступність для гідробіонтів.

У розчиненому стані метали можуть знаходитись як у лабільній, або потенційно біодоступній, фракції, так і у нелабільній, чи тимчасово біологічно недоступній, фракції. До лабільної фракції відносяться аква- і гідроксокомплексні, неорганічні комплекси металів та деякі органічні комплексні сполуки, які здатні до йонного обміну або дисоціації при найменшому порушенні рівноважного стану, а також комплексні сполуки, молекулярна маса яких не перевищує 5 кДа [22, 29, 42]. Саме ця фракція металів здатна проникати крізь біологічну мембрану [38]. Тому важливо досліджувати розподіл металів не лише між комплексними сполуками з розчиненими органічними речовинами (РОР) різної хімічної природи, але й різної молекулярної маси. При оцінюванні потенційної біодоступності органічних комплексів металів слід враховувати також стійкість до деструкції РОР, які беруть участь у їхньому зв'язуванні в комплекси [23, 24, 36, 39]. Білковоподібні речовини і вуглеводи порівняно з гумусовими речовинами (ГР) швидше зазнають біологічної деструкції, а тому і комплексні сполуки металів з ними можна вважати потенційно біодоступними. Водночас, ГР відносяться до найбільш стійких і поширених природних органічних сполук поверхневих вод, але вони все ж таки зазнають фотохімічної та біологічної деструкції [39], трансформуючись до сполук з меншою молекулярною масою, які стають біодоступними для гідробіонтів. Отже, за вмістом лабільної фракції розчинених металів можна оцінити вміст потенційно біодоступної форми металів та встановити наявність точкових джерел забруднення ними води.

За наявними результатами досліджень, концентрація лабільної фракції Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II) і Pb(II) у поверхневих водах Світу становить 0,4—174, 0,3—620, 0,9—21,4, 0,2—13,4, 0,9—11,7, 0—299 і 2,6—145 мкг/дм<sup>3</sup>, а її частка знаходиться у широкому інтервалі величин — відповідно 24,8—95,6, 1,8—85,0, 20—100, 14—93,3, 0,7—60,9,

0—88,9 і 10—100 % від вмісту кожного з металів у розчиненому стані. У поверхневих водах України вміст лабільної фракції Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Zn(II) і Pb(II) коливається в межах 0—289, 0—1010, 6,3—720, 1,2—55,7, 0—117 і 0—49,6 мкг/дм<sup>3</sup>, тоді як їхня частка становить 0—95,6, 0—100, 6,8—96, 0—100, 0—99,3 і 0—100 % концентрації кожного з металів у розчиненому стані [33]. В антропогенно незабруднених водних об'єктах абсолютна і відносна концентрації лабільної фракції металів, зазвичай, не високі. Максимальні ж показники характерні для водних об'єктів, які знають антропогенного впливу. Яскравим прикладом таких об'єктів слугує басейн р. Арьаш (Румунія) та р. Либідь (м. Київ, Україна) [33].

Систематичні дослідження гідрохімічного режиму (мінералізація і йонний склад води, газовий режим, біогенні і органічні речовини, а також важкі метали) водосховищ Дніпровського каскаду, у тому числі Канівського водосховища, проводились від початку створення кожного з них, а результати цих досліджень узагальнено в низці монографічних робіт [1, 3, 5, 6]. В останній з них [5] викладено результати досліджень, які завершуються 1985 роком.

Мета цієї роботи полягала у дослідженні вмісту та співвідношення різних форм знаходження Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II) і Pb(II) у воді Канівського водосховища протягом 2007—2019 рр. Значна увага приділялась дослідженню вмісту лабільної фракції досліджуваних металів, що важливо з екологічних позицій, оскільки метали цієї фракції знаходяться у потенційно біодоступній формі.

### Матеріал і методика досліджень

Канівське водосховище — наймолодше у Дніпровському каскаді. Заповнення водосховища водою відбувалось протягом 1974—1976 рр. Підпір від Канівської гідроелектростанції поширюється до створу Київської ГЕС. За основними морфометричними показниками Канівське водосховище належить до великих, долинних і незначно глибоких [19, 20]. Його площа становить 642 км<sup>2</sup>, довжина — 123 км, максимальна ширина — 8 км, об'єм при нормальному підпірному рівні (91,5 м) — 2,62 км<sup>3</sup>, максимальна глибина — 21 м, середня — 3,9 м, площа мілководь — 24 %. У середні за водністю роки водообмін у водосховищі протягом року відбувається 17—18 разів. У Канівському водосховищі виділяють три ділянки: нижню (пригребельну, озероподібну) — від м. Канева до м. Переяслава, середню (озероподібну) — від м. Переяслава до м. Українки і верхню (руслу) — від м. Українки до м. Вишгорода [12]. За гідроморфологічними показниками акваторія Канівського водосховища поділяється на верхню (річкову) довжиною приблизно 53 км та нижню (озерну) ділянки.

У річковій ділянці водосховища, яку ще називають Київською, відсутня затоплена заплава, різко коливається рівень води та змінюється швидкість течії. Це досить розгалужена водна система, яка, окрім основного річища Дніпра шириною 600—800 м і глибинами до 8—10 м, також характеризується додатковою мережею з рукавами, протоками, затоками і заводями. У межах ділянки розташовано багато островів. Водний ре-

жим річкової ділянки дуже динамічний, оскільки регулюється попусками Київської ГЕС. Зазначена ділянка зазнає антропогенного забруднення промисловими і побутовими стічними водами, передусім м. Києва. Довжина озерної ділянки Канівського водосховища, в якій знаходиться 90 % усієї води, досягає майже 70 км. Прозорість води в ній змінюється в межах 1,2—1,6 м [4].

Дослідження співіснуючих форм металів у воді Канівського водосховища проводились переважно у верхній його частині протягом 2007—2019 рр. в межах м. Києва, а також у його середній частині — у 2007 і 2013 рр. Проби води відбирали як з поверхневого горизонту на глибині 0,5 м, так і в придонному шарі на відстані  $\approx 0,5$  м від поверхні донних відкладів з використанням батометра Рутнера або модифікованого батометра-склянки [16]. Для транспортування і зберігання проб використовували поліпропіленові ємності. Вилучення завислих речовин здійснювали методом мембранної фільтрації. Для цього свіжовідібрані проби води об'ємом 1,0—1,5 дм<sup>3</sup> пропускали через мембранні фільтри *Synpor* (Чехія) з діаметром пор 0,40 мкм. Останнім часом використовували мембранні фільтри *Fioroni* (КНР) з діаметром пор 0,45 мкм. Вміст завислих речовин встановлювали за різницею між масою фільтра із зависсю, висушеного при кімнатній температурі до постійної маси, та масою самого фільтра.

Вміст лабільної фракції металів визначали безпосередньо у фільтрах природної води без будь-якої пробопідготовки у стислий проміжок часу. Загальний вміст металів у розчиненій формі визначали у фільтрах природної води після фотохімічної деструкції РОР. Для цього у кварцові склянки об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносили 30—40 см<sup>3</sup> фільтрованої води, а потім додавали 3—5 крапель концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> градації «х. ч.» і 3—5 крапель 30 %-ного розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і опромінювали вміст склянок УФ-світлом за допомогою ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000 протягом 2,0—2,5 год. Вміст металів у складі завислих речовин визначали після «мокрого» спалювання мембранних фільтрів із зависсю у суміші концентрованих кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і HNO<sub>3</sub> градації «х. ч.». Згодом почали використовувати двостадійну обробку (зазначене «мокре» спалювання та гідротермальна обробка мінерального залишку), яка дає можливість повністю розкласти завислі речовини та перевести їх у розчинений стан [43].

Розподіл розчинних сполук металів за знаком заряду і молекулярною масою досліджували за допомогою методів відповідно йонообмінної і гель-хроматографії. Детальну інформацію щодо послідовності дій, матеріалів, реактивів і параметрів колонок, що застосовувались для хроматографічних досліджень, викладено у наших попередніх статтях [8, 25].

Кольоровість води визначали фотометричним методом з використанням імітаційної дихроматно-кобальтової шкали [14]. Концентрацію ГР визначали у кислотній фракції фільтрату природної води, а їхній молекулярно-масовий розподіл — після гель-хроматографічного розділення зазначеної фракції. Вміст ГР знаходили за градувальним графіком «Оптична густина за довжини хвилі 254 нм — концентрація ГР, мг/дм<sup>3</sup>» або

«Кольоровість води, °Cr-Co-шкали, — концентрація ГР, мг/дм<sup>3</sup>». Оптичну густину за довжини хвилі 254 нм визначали за допомогою спектрофотометра *Unico UV 2800*, а кольоровість води — фотоелектроколориметра КФК-2. Для побудови градувального графіка використовували очищені сухі препарати фульвокислот і гумінових кислот з води Канівського водосховища. Вміст БПР і вуглеводів визначали фотометричним методом з використанням відповідно реактиву Фоліна і антрону [2, 17]. Хімічне споживання кисню (ХСК<sub>Mn</sub> і ХСК<sub>Cr</sub>) визначали за загальновідомими методиками з використанням різних окиснювачів (KMnO<sub>4</sub> та K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [14, 17]. Концентрацію розчиненого карбону органічних сполук (C<sub>орг</sub>) розраховували за формулою: C<sub>орг</sub> = ХСК<sub>Cr</sub> × 0,375 [17]. Величину рН води вимірювали за допомогою рН-метра рН-150МИ (Російська Федерація). Вміст розчиненого кисню визначали за методом Вінклера [14].

Концентрацію алюмінію і феруму визначали фотометричним методом з використанням відповідно хромазурулу S і о-фенантроліну [14, 18], купруму, мангану і хрому — хемілюмінесцентним методом [9, 13, 28], цинку і плюмбуму — методом анодної інверсійної вольтамперометрії [11].

### Результати досліджень та їх обговорення

*Кисневий режим та деякі інші гідрохімічні показники.* Концентрація розчиненого кисню у воді Канівського водосховища знаходиться у досить широких межах, змінюючись залежно від пори року від 2,7 до 16,5 мг/дм<sup>3</sup> (20,5—174,6 % насичення) [5]. Зазначене підтверджується також результатами наших досліджень, які узагальнено в таблиці 1<sup>2</sup>. Мінімальні величини концентрації O<sub>2</sub> спостерігаються найчастіше у придонних шарах води. Зазвичай, це глибоководні ділянки водосховища. Водночас, істотне зниження вмісту O<sub>2</sub> відбувається на ділянках, які зазнають помітного антропогенного навантаження.

Найгостріший дефіцит розчиненого кисню у Канівському водосховищі спостерігається, зазвичай, взимку, коли надходить збіднена киснем вода з верхнього Київського водосховища і протягом тривалого періоду домінує льодостав [15, 30]. Негативний вплив на кисневий режим верхньої ділянки водосховища проявляє вода Десни, яка дуже часто збіднена киснем (1,2—3,4 мг/дм<sup>3</sup>) у цю ж пору року.

Прояви дефіциту розчиненого у воді кисню стають дедалі помітнішими у Канівському водосховищі і влітку (див. табл. 1), причому це стосується і річкової ділянки, де концентрація O<sub>2</sub> може знижуватись до 5,0—6,0 і навіть до 3,0—4,0 мг/дм<sup>3</sup> (35—50 % насичення). Найчастіше літні зниження концентрації O<sub>2</sub> проявляються у маловодні роки, коли істотно зростає водоспоживання, а ступінь антропогенного впливу на екосистему водосховища залишається відчутним. Погіршення кисневого режиму

<sup>2</sup> У цій же таблиці наведено дані стосовно загального вмісту розчинених органічних речовин (РОР) та їхніх окремих груп, оскільки відомо, що вони істотним чином впливають на міграцію металів і їхній розподіл між абіотичними компонентами водних екосистем.

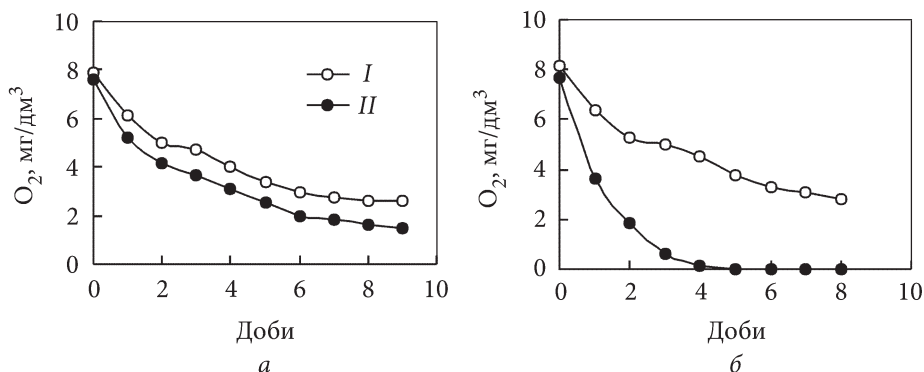
у Канівському водосховищі влітку стає надзвичайно актуальною проблемою, оскільки в цей пору року якість води основного русла та водойм придаткової мережі не відповідає екологічним нормативам. Варто зазначити, що концентрація розчиненого у воді кисню зазнає помітних змін у бік зниження і за підвищеного вмісту ГР, що надходять з Київського водосховища у весняно-літню пору року (див. табл. 1). Концентрація ГР в зазначений період досягає в середньому 28,4 і 32,7 мг/дм<sup>3</sup> відповідно навесні та влітку. В цей час концентрація О<sub>2</sub> знижується до 5,5—6,3 мг/дм<sup>3</sup>. Це підтвердилось також результатами експериментальних досліджень

Таблиця 1

Сезонні зміни деяких фізичних та хімічних показників води верхньої і середньої ділянок Канівського водосховища протягом 2009—2016 рр.

Фізичні та хімічні показники	Зима	Весна	Літо	Осінь
Температура води, °С	<u>0,3–4,0</u> 1,7	<u>0,9–21,5</u> 6,7	<u>13,9–25,2</u> 21,7	<u>13,3–19,8</u> 17,1
pH	<u>7,18–8,35</u> 7,71	<u>6,96–8,89</u> 7,84	<u>7,26–8,75</u> 8,16	<u>7,60–8,43</u> 8,03
Завислі речовини, мг/дм <sup>3</sup>	<u>0,13–18,5</u> 2,8	<u>0,21–13,3</u> 3,4	<u>0,9–29,3</u> 5,0	<u>0,21–8,60</u> 3,2
О <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>3,1–16,1</u> 9,0	<u>5,3–16,9</u> 12,2	<u>1,4–10,4</u> 7,2	<u>4,9–11,6</u> 8,2
Насичення води киснем, %	<u>22,3–112,7</u> 66,5	<u>62,0–154,0</u> 99,5	<u>13,6–124,2</u> 85,8	<u>52,3–108,9</u> 83,2
ХСК <sub>мн</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>	<u>7,0–18,2</u> 13,2	<u>14,2–19,0</u> 16,3	<u>13,1–19,8</u> 17,2	<u>19,6–24,2</u> 22,3
ХСК <sub>ст</sub> , мг О/дм <sup>3</sup>	<u>24,8–26,3</u> 25,5	<u>26,5–36,8</u> 30,9	<u>20,8–41,8</u> 36,5	<u>28,4–38,4</u> 32,5
С <sub>орг</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>9,3–9,9</u> 9,5	<u>9,9–13,8</u> 11,6	<u>7,8–15,7</u> 13,7	<u>10,7–14,4</u> 12,2
Кольоровість води, °Сг-Со-шкали	<u>15,8–57,5*</u> 35,4	<u>21,9–70,2*</u> 40,3	<u>35,0–75,5*</u> 46,2	<u>26,9–39,5*</u> 32,7
Гумусові речовини, мг/дм <sup>3</sup>	<u>10,7–40,8*</u> 24,9	<u>15,1–50,0*</u> 28,4	<u>24,6–53,8*</u> 32,7	<u>18,7–27,8*</u> 22,9
Вуглеводи, мг/дм <sup>3</sup>	<u>0,92–1,39</u> 1,15	<u>0,89–2,16</u> 1,85	<u>2,14–4,56</u> 2,83	<u>1,36–2,67</u> 1,94
Білковоподібні речовини, мг/дм <sup>3</sup>	<u>0,15–0,40</u> 0,26	<u>0,12–0,65</u> 0,38	<u>0,26–0,88</u> 0,46	<u>0,10–0,46</u> 0,29

Примітка. Тут і в табл. 2: над рискою — граничні величини, під рискою — усереднені значення. \* Максимальні показники характерні переважно для 2013 р. Дані стосовно компонентного складу РОР наведено за результатами досліджень Я.С. Іванечка.



**Рис. 1.** Витрати O<sub>2</sub> на окиснення речовин у природній воді з Канівського водосховища без додавання ГР (C<sub>ГР</sub> у нативній воді — 40,5 мг/дм<sup>3</sup>, крива I) і з додатковим внесенням 20 мг ГР/дм<sup>3</sup> (а — 60,5 мг ГР/дм<sup>3</sup>, крива II) та 50 мг ГР/дм<sup>3</sup> (б - 90,5 мг ГР/дм<sup>3</sup>, крива II)

влітку 2012 р. (рис. 1). Якщо у воді з Канівського водосховища, що містила 40,5 мг ГР/дм<sup>3</sup>, концентрація O<sub>2</sub> знизилась протягом чотирьох діб експерименту з 8,3 до 4,5 мг/дм<sup>3</sup>, то в цій же воді з додатковим вмістом ГР 50 мг/дм<sup>3</sup> (разом 90,5 мг/дм<sup>3</sup>) розчиненого кисню за такий самий проміжок часу практично не було виявлено.

Не виключено споживання розчиненого кисню на окиснення вуглеводів і БПР, концентрація яких досягає максимальних величин саме влітку, як і у випадку з ГР (див. табл. 1). В цей час спостерігається також зростання загального вмісту РОР, про що можна судити, беручи до уваги показники ХСК<sub>Сг</sub> і С<sub>орг</sub>. Водночас, вміст легко окиснюваних РОР за опосередкованим показником ХСК<sub>Мп</sub> зростає восени під час розкладання решток планктону і вищої водної рослинності.

Концентрація завислих речовин (ЗР) знаходиться в межах 0,13—29,3 мг/дм<sup>3</sup> (див. табл. 1). За хімічною природою ЗР переважно органічного походження, але у придонних шарах, зокрема на русловій ділянці, спостерігається зростання мінеральної складової, що зумовлено скаламучуванням донних відкладів. Максимальні величини вмісту ЗР спостерігаються влітку під час інтенсивного розвитку фітопланктону. Це, в свою чергу, зумовлює піддуговування водного середовища за рахунок зсуву гідрокарбонатно-кальцієвої рівноваги при асиміляції вугільної кислоти рослинними організмами.

*Загальний вміст металів у воді та співвідношення розчинної і завислої форм.* Результати досліджень загального вмісту металів та їхніх завислої і розчинної форм узагальнено та наведено в таблиці 2. Передусім, слід зазначити доволі широкі інтервали загальної концентрації досліджуваних металів, які помітно змінюються ще й посезонно. Так, концентрація алюмінію виявилась найбільшою влітку, мангану — взимку і влітку, феруму — весною і влітку, цинку і купруму — взимку і восени. Найменшими

Таблиця 2

## Загальна концентрація металів та їхніх різних форм у воді верхньої і середньої ділянок Канівського водосховища, 2007—2016 рр.

Пори року	M <sub>заг</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	M <sub>зав</sub>		M <sub>розч</sub>		M <sub>лаб</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>розч</sub>
Алюміній							
Зима	<u>14,2–207</u> 79,2	<u>2,3–200</u> 42,3	53,4	<u>4,5–75,0</u> 36,9	46,6	<u>4,4–55,9</u> 19,0	51,5
Весна	<u>49,3–287</u> 144,4	<u>7,8–278</u> 97,7	67,7	<u>7,1–189</u> 46,7	32,3	<u>0,5–25,0</u> 13,5	28,9
Літо	<u>51,3–395</u> 151,5	<u>17,0–364</u> 97,0	64,0	<u>14,8–110</u> 54,5	36,0	<u>5,0–68,0</u> 19,5	35,8
Осінь	<u>41,2–246</u> 99,2	<u>12,7–119</u> 65,3	65,8	<u>12,4–127</u> 33,9	34,2	<u>0,4–38,3</u> 6,7	19,8
Ферум							
Зима	<u>88–896</u> 398	<u>39–464</u> 194	48,7	<u>23–611</u> 204	51,3	<u>1,8–189</u> 27,8	13,6
Весна	<u>68,9–1386</u> 401	<u>58–708</u> 202	50,4	<u>4,9–678</u> 199	49,6	<u>0,5–608</u> 105	52,8
Літо	<u>262–897</u> 514	<u>74–455</u> 262	51,0	<u>109–609</u> 252	49,0	<u>5,8–103</u> 50	19,8
Осінь	<u>151–527</u> 272	<u>93–391</u> 209	76,8	<u>13,4–137</u> 63,0	23,2	<u>1,4–45,8</u> 20,2	32,1
Манган							
Зима	<u>16,5–458</u> 115	<u>1,5–30,0</u> 6,5	5,7	<u>15,0–450</u> 108,5	94,3	<u>5,8–350</u> 84,4	77,8
Весна	<u>25,0–150</u> 55,2	<u>1,2–24,2</u> 8,6	15,6	<u>14,8–126</u> 46,6	84,4	<u>5,4–102</u> 34,2	73,4
Літо	<u>28,6–506</u> 131	<u>2,4–51,6</u> 17,6	13,4	<u>24,8–500</u> 113,5	86,6	<u>15,6–402</u> 67,5	59,5
Осінь	<u>48,3–165</u> 97,4	<u>12,3–49,6</u> 29,9	30,7	<u>27,5–115</u> 67,5	69,3	<u>16,8–97,5</u> 48,4	71,7
Купрум							
Зима	<u>8,2–40,8</u> 17,2	<u>0,2–5,2</u> 2,6	15,1	<u>6,2–36,7</u> 14,6	84,9	<u>0,9–3,8</u> 3,3	22,6
Весна	<u>6,5–32,6</u> 16,0	<u>0,5–6,3</u> 2,8	17,5	<u>5,9–29,8</u> 13,2	82,5	<u>1,8–4,9</u> 3,5	26,5
Літо	<u>7,2–32,8</u> 17,2	<u>0,4–7,7</u> 2,3	13,4	<u>4,3–26,7</u> 14,9	86,6	<u>0,7–2,7</u> 2,2	14,8
Осінь	<u>13,5–43,2</u> 25,2	<u>0,3–7,7</u> 3,8	15,1	<u>10,0–36,2</u> 21,4	84,9	<u>2,1–5,5</u> 4,6	21,5



Продовження табл. 2

Пори року	M <sub>заг</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	M <sub>зав</sub>		M <sub>розч</sub>		M <sub>лаб</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>розч</sub>
Хром							
Зима	<u>4,7–16,8</u> 10,2	<u>0,5–6,0</u> 1,9	18,6	<u>4,2–14,0</u> 8,3	81,4	×	×
Весна	<u>4,8–13,4</u> 8,0	<u>0,5–4,6</u> 3,1	38,7	<u>2,9–12,0</u> 4,9	61,3	×	×
Літо	<u>5,4–26,0</u> 14,6	<u>0,5–6,5</u> 3,0	20,5	<u>3,8–20,0</u> 11,6	79,5	×	×
Осінь	<u>3,7–8,4</u> 6,0	<u>0,8–2,2</u> 1,5	25,0	<u>2,9–6,8</u> 4,5	75,0	×	×
Цинк							
Зима	<u>52,9–122</u> 75,9	<u>19,5–27,8</u> 24,0	31,6	<u>25,2–97,5</u> 51,9	68,4	<u>6,3–27,3</u> 12,2	23,5
Весна	<u>35,5–65,6</u> 49,2	<u>19,3–28,8</u> 23,5	47,8	<u>16,5–34,4</u> 25,7	52,2	<u>4,9–9,5</u> 7,1	27,6
Літо	<u>28,5–78,5</u> 46,2	<u>6,6–19,6</u> 10,8	23,4	<u>19,8–59,4</u> 35,4	76,6	<u>5,7–15,9</u> 11,9	33,6
Осінь	<u>13,5–78,5</u> 39,6	<u>4,4–31,0</u> 14,9	37,6	<u>10,3–47,7</u> 24,7	62,4	<u>3,2–11,3</u> 6,6	26,7
Плюмбум							
Зима	<u>2,3–9,2</u> 6,7	<u>1,2–5,9</u> 3,8	56,7	<u>2,9–4,5</u> 2,9	43,3	<u>0,4–1,2</u> 0,6	20,7
Весна	<u>2,6–9,3</u> 4,9	<u>1,2–5,0</u> 1,7	34,7	<u>1,5–4,3</u> 3,2	65,3	<u>0,03–0,4</u> 0,2	6,3
Літо	<u>3,4–9,0</u> 5,6	<u>1,2–1,8</u> 1,7	30,4	<u>2,5–4,6</u> 3,9	69,6	<u>0,16–0,38</u> 0,22	5,6
Осінь	<u>2,8–8,3</u> 5,9	<u>1,1–3,2</u> 2,5	42,4	<u>1,6–4,9</u> 3,4	57,6	<u>0,22–0,56</u> 0,42	12,4

П р и м і т к а. Розрахунок відносного вмісту завислої і розчинної форм наведено у відсоткових частках від усередненої загальної концентрації кожного з металів (M<sub>заг</sub>), а лабільної фракції — у відсоткових частках від загального вмісту розчиненої форми (M<sub>розч</sub>). × — дослідження не проводились.

показниками вмісту серед досліджуваних металів характеризується плюмбум. Звичайно, не завжди вдається з'ясувати причини таких сезонних флуктуацій, тим більше, що верхня ділянка Канівського водосховища знаходиться в межах мегаполісу (м. Києва) і зазнає антропогенного навантаження з його боку.

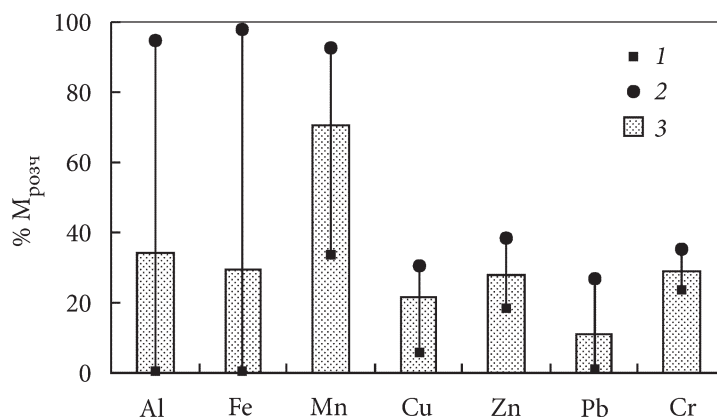
Підвищений вміст мангану у воді взимку і влітку зумовлений анаеробними умовами, які формуються внаслідок дефіциту кисню у придонному шарі води. Через відновлення Mn(IV) до Mn(II) відбувається розчинення оксидів і гідроксидів та накопичення розчиненого мангану спочатку у поровому розчині донних відкладів, а потім і в придонній воді. Зростання концентрації феруму у воді відбувається зі збільшенням концентрації ГР, що надходять з верхнього Київського водосховища. Найчастіше це відбувається навесні і на початку літа. З цією групою природних органічних речовин ферум утворює комплексні сполуки, завдяки чому зростає його розчинність у воді, а відповідно відбувається і збільшення концентрації. Вагомим підстав для обґрунтування причин зростання вмісту у воді інших металів у нас немає, оскільки їхня міграція з донних відкладів в анаеробних умовах хоч і відбувається, але вона незначна. Отже, найімовірніше, такою причиною слід розглядати вплив антропогенного чинника.

Більшу частину алюмінію виявлено у складі завислих речовин в усі пори року, оскільки він входить до складу силікатів і алюмосилікатів. Ферум мігрує як у розчинній, так і у завислій формі. Частка кожної з них наближається до 50 %. Лише восени домінує зависла форма, що зумовлено відмиранням фітопланктону, який активно його асимілює у процесі свого розвитку. Для мангану характерна розчинна форма, особливо в умовах формування анаеробних зон.

Міграція купруму відбувається головним чином у розчиненому стані, що властиво цьому металу, оскільки переважна його частина у поверхневих водах знаходиться у складі комплексних сполук з природними органічними лігандами, зокрема з ГР. Домінування розчинної форми характерне і для інших досліджуваних нами металів, що зумовлено комплексоутворенням.

Нами наведено також дані стосовно абсолютного та відносного вмісту лабільної фракції розчинених металів у воді Канівського водосховища.

*Лабільна фракція металів.* Тривалий час нами проводяться дослідження лабільної фракції металів у різнотипних поверхневих водних об'єктах, зокрема у воді верхньої ділянки Канівського водосховища. На рисунку 2, а також у таблиці 2 наведено результати цих досліджень за багаторічний період. Можна пересвідчитись, що частка лабільної фракції за усередненими показниками становить від 5,6 до 77,8 % загального вмісту розчинних форм металів ( $M_{\text{розч}}$ ). Для кожного з них вона різна, що зумовлено, передусім, ступенем їхнього зв'язування в комплекси. Найбільша вона для Mn(II), який найменшою мірою утворює комплексні сполуки з РОР природних вод, про що нами неодноразово зазначалось [7]. До того ж, такі комплекси характеризуються як слабкостійкі [10]. Найменша частка лабільної фракції у складі розчинної форми характерна для плюмбуму та купруму, які знаходяться переважно у складі комплексних сполук з РОР. Частка лабільної фракції Al(III) і Fe(III) дещо завищена, оскільки фотометричні методи її визначення безпосередньо у фільтраті природної води не забезпечують отримання достовірних результатів [33], а вилучен-

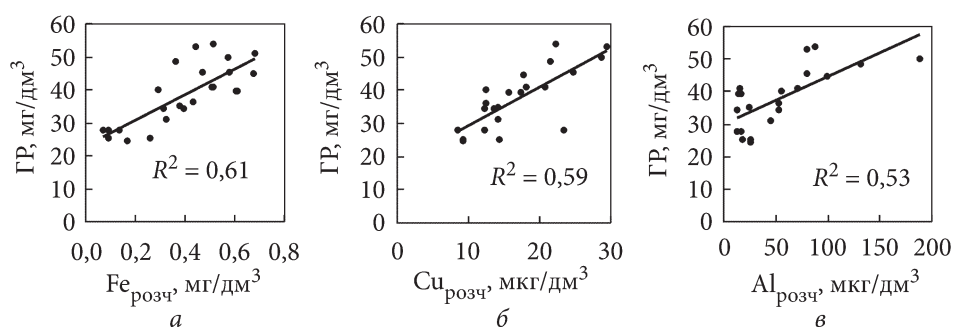


**Рис. 2.** Частка лабільної фракції металів у воді Канівського водосховища (%  $M_{розч}$ ) за результатами досліджень 2007—2016 рр. 1, 2 — граничні величини; 3 — усереднені значення;  $M_{розч}$  — розчинна форма металів

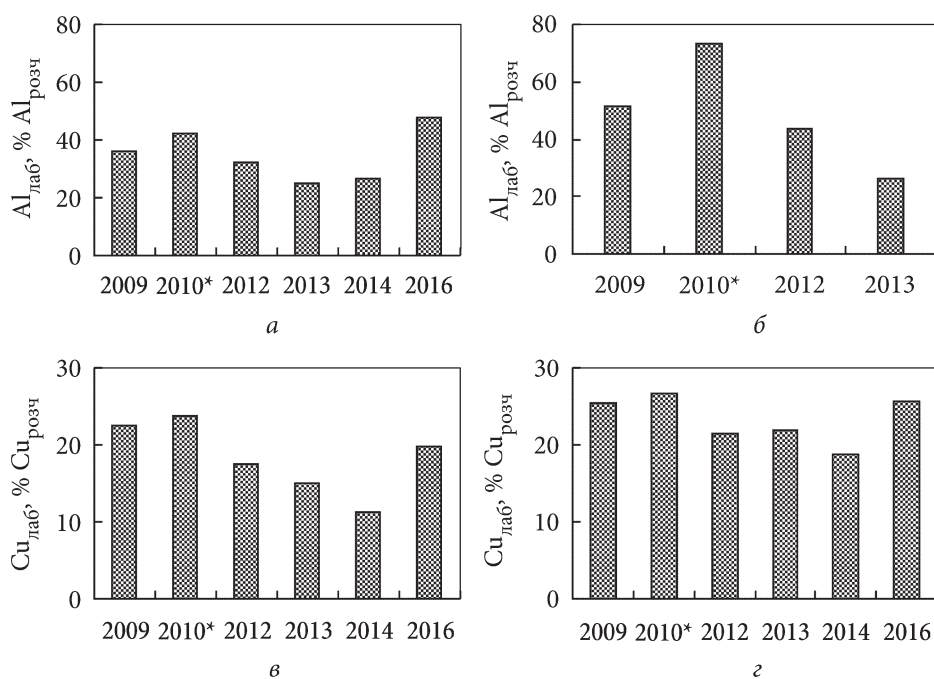
ня зазначеної фракції металів можливе лише методом йонообмінної хроматографії з порушенням рівноважного стану. На користь того, що в поверхневих водах частка лабільної фракції алюмінію і феруму насправді нижча, свідчить те, що і  $Al(III)$ , і  $Fe(III)$  активно зв'язуються в комплекси з ГР, які домінують серед природних органічних сполук у воді Канівського водосховища. Чим більша кольоровість води як опосередкованого показника вмісту в ній ГР, тим більше саме ці метали, а також  $Cu(II)$ , зв'язуються в комплекси, зумовлюючи таким чином зростання концентрації їхньої розчинної форми в цілому (рис. 3).

З року в рік частка лабільної фракції металів зазнає незначних флуктуацій, проте залишається відносно стабільною і в тих межах, які означено на рисунку 2. В цьому можна пересвідчитись на прикладі  $Al_{лаб}$  і  $Cu_{лаб}$  (рис. 4). У придонному горизонті води частка лабільної фракції металів дещо більша, ніж у поверхневому шарі. Зумовлено це тим, що саме у поверхневому горизонті води концентрація РОР, зазвичай, більша за рахунок органічних речовин-екзометаболітів, які здатні зв'язувати йони металів у комплекси [26]. Тому й частка лабільної фракції металів тут менша.

Частка лабільної фракції металів зазнає також сезонних змін (рис. 5), про що вже повідомлялось раніше [7, 31]. Для мангану вони виявились найпомітнішими. Концентрація лабільної фракції розчиненого мангану істотно зростає за дефіциту кисню у воді і формування анаеробних умов у придонному горизонті водоєм [27]. Це відбувається, зазвичай, взимку при тривалому льодоставі, а також влітку на глибоководних ділянках за температурної і кисневої стратифікації. Прикладом такої ділянки у верхній частині Канівського водосховища може бути Оболонська затока (рис. 6). Формування анаеробних зон зумовлює відновлення  $Mn(IV)$  до  $Mn(II)$

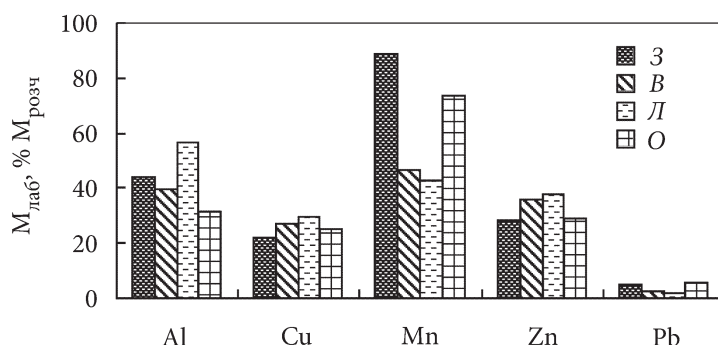


**Рис. 3.** Залежність концентрації розчинних феруму (а), купруму (б) і алюмінію (в) від вмісту гумусових речовин у воді верхньої ділянки Канівського водосховища, 2013 р.

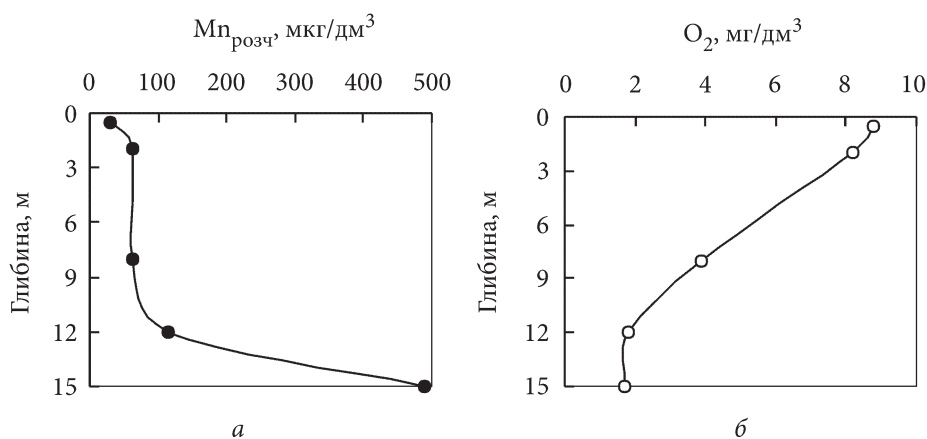


**Рис. 4.** Частка лабільної фракції алюмінію і купруму (%  $Al_{розч}$ , %  $Cu_{розч}$ ) у воді верхньої ділянки Канівського водосховища у різні роки (за усередненими показниками) у поверхневому (а, в) і придонному (б, г) горизонтах: \* — зимовий період; а, б —  $Al_{лаб}$ ; в, г —  $Cu_{лаб}$

та накопичення цієї форми мангану у придонному горизонті води. Часом її концентрація досягає навіть  $1,2 \text{ мг/дм}^3$  [27]. Завдяки дифузії відбувається поширення  $Mn(II)$  по всій товщі води, що контактує з донними відкладами, і зростання його концентрації за дефіциту  $O_2$ . Така ситуація властива, зазвичай, зимовій порі року з характерним тривалим льодоставом, хоча і влітку вона дедалі частіше проявляється.



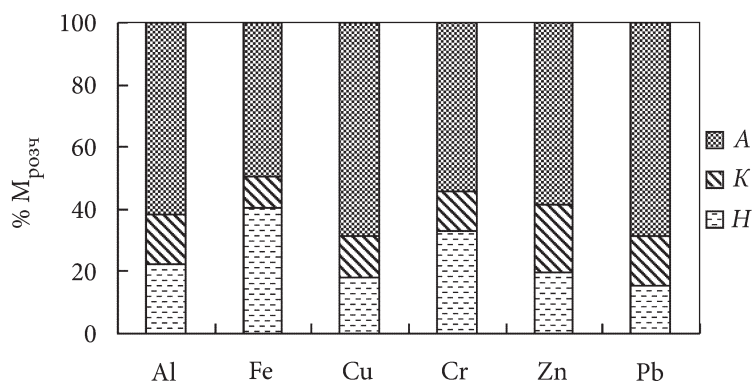
**Рис. 5.** Сезонні зміни відносного вмісту лабільної фракції металів у воді верхньої ділянки Канівського водосховища у різні пори 2007—2009 рр. Тут і на рис. 9—11: 3, B, Л, O — відповідно зима, весна, літо, осінь



**Рис. 6.** Зміна концентрації мангану (а) з глибиною залежно від вмісту розчиненого кисню (б) у воді Оболонської затоки Канівського водосховища, червень 2012 р.

Сезонні флуктуації лабільної фракції інших досліджуваних нами металів, за винятком феруму, виражені меншою мірою, оскільки вони знаходяться у складі комплексних сполук, а їхнє надходження з донних відкладів значно менше, ніж мангану. Концентрація відновленого феруму також збільшується в анаеробних умовах придонного горизонту за рахунок донних відкладів.

*Комплексні сполуки металів з різним знаком заряду.* Як показують результати наших багаторічних досліджень, значна частина розчинених металів у поверхневих водах України знаходиться у складі комплексних сполук з РОР [32]. Це знайшло своє підтвердження і в процесі досліджень на верхній ділянці Канівського водосховища, де частка лабільної фракції металів, за винятком плюмбуму і мангану, змінювалась в середньому від



**Рис. 7.** Частка аніонних (А), катіонних (К) і нейтральних (Н) комплексів металів (%  $M_{розч}$ ) у воді Канівського водосховища за усередненими багаторічними показниками

21,4 до 34,0 % їхньої розчинної форми ( $M_{розч}$ , див. рис. 2), а решту становили комплексні сполуки з РОР.

Найбільшу роль у зв'язуванні йонів металів у комплекси відіграють ГР як домінуюча група РОР (рис. 7). Частка аніонних комплексів металів з цими органічними кислотами змінюється в середньому від 49,6 до 68,8 %  $M_{розч}$ . Нижче (рис. 8) наведено результати досліджень взаємозв'язку між кольоровістю води і часткою аніонних комплексів алюмінію і феруму у роки з різним вмістом ГР. У 2016 р. кольоровість води за усередненими значеннями становила 32,0 °Cr-Co-шкали проти 47,0 °Cr-Co-шкали у 2013 р., тобто відрізнялась майже у 1,5 раза. Це істотним чином позначилось на масовій частці Al(III) і Fe(III) у складі аніонних комплексів з ГР. За максимальних величин кольоровості води у 2013 р. масова частка аніонних комплексів Al(III) і Fe(III) досягала відповідно 82,3 %  $Al_{розч}$  і 85,0 %  $Fe_{розч}$  (весна). У 2016 р. аналогічні показники становили 39,9 і 39,5 % відповідно  $Al_{розч}$  і  $Fe_{розч}$ , тобто були вдвічі нижчими.

Частка катіонних комплексів металів<sup>3</sup> зі сполуками білкової природи виявилась найменшою і знаходилась в межах 10,2—21,9 %  $M_{розч}$ , а нейтральних комплексів з вуглеводами — дещо більшою — 15,2—40,2 %  $M_{розч}$  (див. рис. 7). Такий розподіл металів серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи певною мірою узгоджується з результатами досліджень на інших водних об'єктах, зокрема на малих водоймах м. Києва. Найбільша частка нейтральних комплексів характерна для Cr(III) і Fe(III). Для феруму це дещо неочікуване, оскільки відомо, що саме цей метал активно зв'язується в комплекси з ГР, які характеризуються доволі високою стійкістю [37].

<sup>3</sup> До складу катіонної фракції металів можуть потрапляти також «вільні» (гідратовані) йони, а також гідроксокомплекси, тому насправді частка катіонних комплексів зі сполуками білкової природи може бути ще меншою.

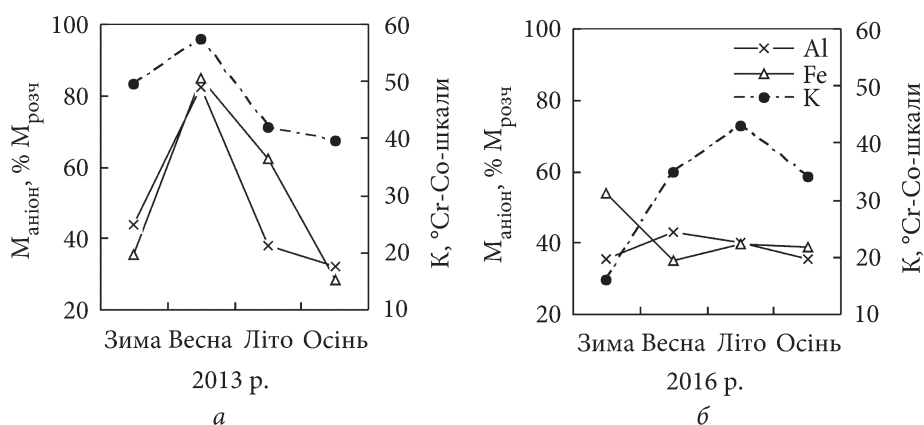


Рис. 8. Залежність масової частки аніонних комплексів Al і Fe ( $M_{\text{аніон}}$ ) від кольорості води ( $K$ ) в Оболонській затоці Канівського водосховища у 2013 (а) і 2016 рр. (б)

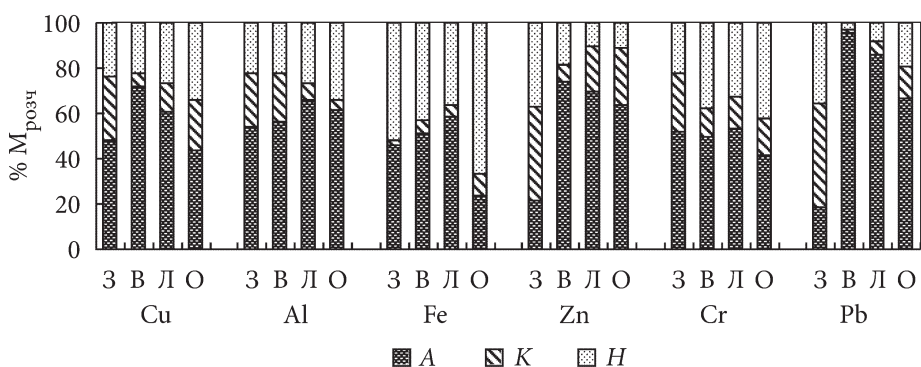
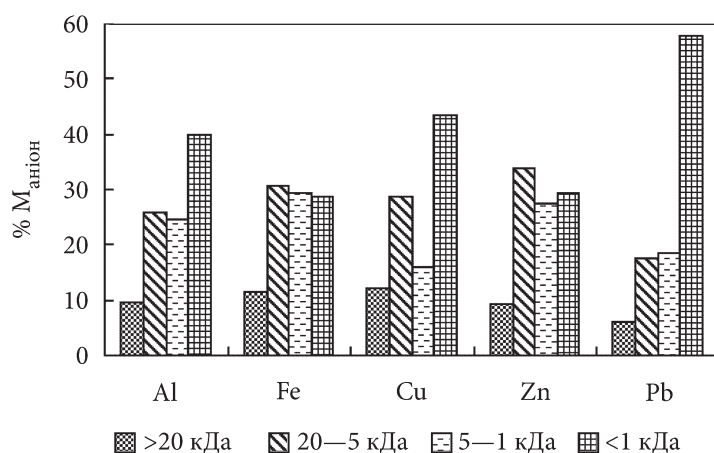


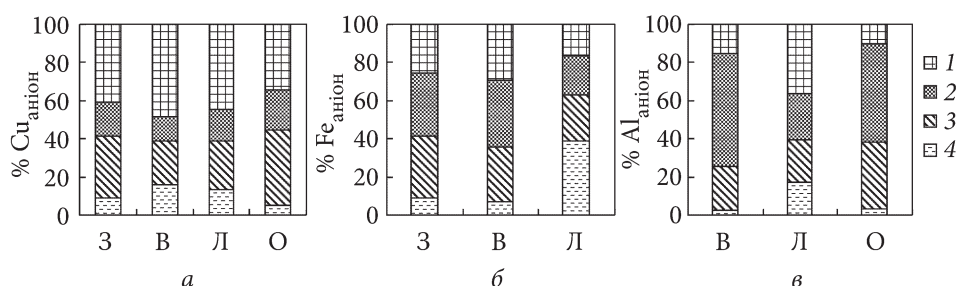
Рис. 9. Співвідношення аніонних (А), катіонних (К) і нейтральних (Н) комплексів металів ( $\% M_{\text{рознч}}$ ) у воді Канівського водосховища у різні пори року за усередненими показниками за 2007—2009 рр. та 2012—2013 рр.

Співвідношення комплексів металів з РОР з різним знаком заряду змінюється посезонно (рис. 9) через несталість компонентного складу органічних сполук. Навесні найбільшу частку складають аніонні комплекси, що характерно для таких металів, як Cu(II), Zn(II) і Pb(II). Влітку у компонентному складі РОР збільшується частка вуглеводів, які здатні зв'язувати йони металів у нейтральні комплекси. Тому саме влітку і восени частка зазначених комплексів металів дещо зростає, хоча і не в такій мірі, як це характерно для озерних систем м. Києва [34].

Розподіл металів серед фракцій аніонних комплексних сполук з різною молекулярною масою. Більшу частину наших досліджень було сконцентровано на з'ясуванні молекулярно-масового розподілу аніонних комплексів металів з ГР, оскільки вони домінують у складі розчинної форми і здатні до асиміляції залежно від молекулярної маси. Усереднені показники такого розподілу за багаторічний період наведено на рисунку 10 для



**Рис. 10.** Частка (%  $M_{\text{аніон}}$ ) різних за молекулярною масою (кДа) аніонних комплексів металів у воді Канівського водосховища за усередненими результатами досліджень, 2007—2014 рр.

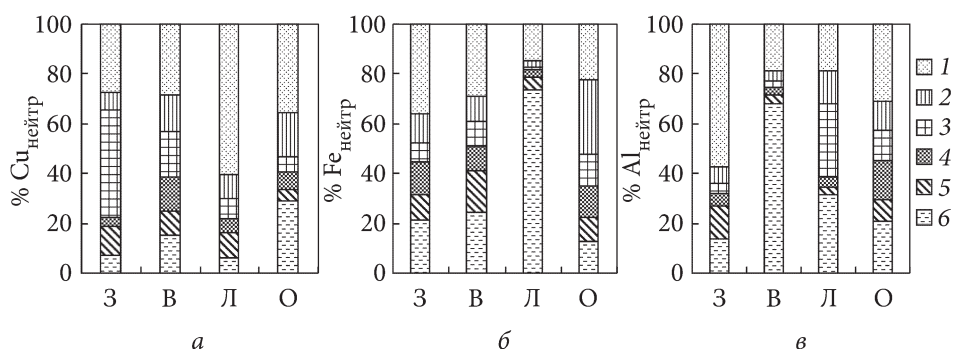


**Рис. 11.** Частка (%  $Cu_{\text{аніон}}$ ,  $Fe_{\text{аніон}}$ ,  $Al_{\text{аніон}}$ ) аніонних комплексів Cu(II) (а), Fe(III) (б) і Al(III) (в) з різною молекулярною масою (кДа) у воді верхньої ділянки Канівського водосховища у різні пори року (2012—2016 рр.). 1, 2, 3, 4 — фракції з молекулярною масою відповідно <1, 1—5, 5—20 і >20 кДа

кожного металу окремо. Можна пересвідчитись, що фракції з відносно невисокою молекулярною масою (5—1 і <1 кДа) складають у сумі від 57,0 до 76,3 % загального вмісту аніонних комплексів ( $M_{\text{аніон}}$ ).

Якщо розглянути динаміку фракцій аніонних комплексів металів у сезонному аспекті, то стає очевидним деяке зростання частки фракцій з меншою молекулярною масою (<1 і 1—5 кДа) навесні і влітку, або ж лише навесні, що можна бачити на прикладі аніонних комплексів відповідно Cu(II), Fe(III) і Al(III) (рис. 11). Найімовірніше, збільшення частки зазначених фракцій металів навесні зумовлене надходженням води з Київського водосховища з підвищеним вмістом ГР, у складі яких наявні фульвокислоти з порівняно невисокою молекулярною масою, які зв'язують метали. Влітку переважання таких комплексів металів може бути пов'язане





**Рис. 12.** Частка (% Cu<sub>нейтр</sub>, Fe<sub>нейтр</sub>, Al<sub>нейтр</sub>) нейтральних комплексів Cu(II) (а), Fe(III) (б) і Al(III) (в) з різною молекулярною масою (кДа) у воді верхньої ділянки Канівського водосховища у різні пори 2016 р. 1, 2, 3, 4, 5 і 6 — фракції з молекулярною масою відповідно <1, 1—5, 5—20, 20—50, 50—70 і >70 кДа

з трансформацією ГР за дії тривалої сонячної радіації, оскільки фотоліз призводить до утворення сполук з меншою молекулярною масою [35, 36].

*Розподіл металів серед фракцій нейтральних комплексних сполук з різною молекулярною масою.* Результати дослідження молекулярно-масового розподілу нейтральних комплексів металів також показали сезонну динаміку окремих їхніх фракцій (рис. 12). Звертає на себе увагу той факт, що влітку збільшується частка комплексних сполук Cu(II) з порівняно невисокою молекулярною масою (<1 і 1—5 кДа), яка в сумі досягає 70 % усіх нейтральних комплексів (Cu<sub>нейтр</sub>). Восени вона знижується до 53 % Cu<sub>нейтр</sub>, а взимку становить лише 35 % Cu<sub>нейтр</sub>. Сезонний розподіл фракцій нейтральних комплексів Fe(III) і Al(III) характеризується деякою відмінністю, оскільки сумарна частка комплексних сполук з молекулярною масою <1 і 1—5 кДа найбільша восени (52,4 % Fe<sub>нейтр</sub>), або взимку (64,2 % Al<sub>нейтр</sub>), а влітку домінують високомолекулярні комплекси (майже 80 % Fe<sub>нейтр</sub> і 68 % Al<sub>нейтр</sub>). Найімовірніше, причина таких сезонних змін у співвідношенні різних за молекулярною масою фракцій нейтральних комплексів металів полягає у трансформації вуглеводів, в результаті якої влітку відбувається зростання у їхньому складі частки сполук з меншою молекулярною масою. Цілком можливо, що у випадку Fe(III) комплекси з порівняно невисокою молекулярною масою активніше асимілюються біотою, тому й переважають високомолекулярні сполуки. Хоча не слід нехтувати й хімічними властивостями самих металів, які спричиняють різний їхній розподіл між фракціями нейтральних комплексів через конкуренцію за активні (зв'язувальні) центри у макромолекулах вуглеводів. Цілком очевидно, що для з'ясування причин такого розподілу необхідні подальші дослідження.

## Висновки

Вміст та співвідношення форм знаходження металів у поверхневих водах залежить від багатьох чинників та процесів. На форми знаходження металів у воді Канівського водосховища найбільшою мірою впливають кисневий режим та вміст і компонентний склад РОР. За дефіциту розчиненого кисню, який виникає взимку і влітку переважно у придонному шарі води, спостерігається зростання вмісту мангану у розчиненому стані, а також його лабільної фракції. Це відбувається внаслідок відновлення Mn(IV) до Mn(II) та розчинення його оксидів і гідроксидів. Концентрація розчиненого феруму, купруму і алюмінію зростає одночасно зі збільшенням кольоровості води та вмісту ГР, що надходять з вище розташованого Київського водосховища навесні і на початку літа. Манган, купрум, хром, цинк і плюмбум мігрують переважно у розчиненій формі, частка якої коливається в середньому в межах відповідно 69,3—94,3, 82,5—86,6, 61,3—81,4, 52,2—76,6 і 43,3—69,6 % загального вмісту кожного з них. Співвідношення розчинної і завислої форм феруму майже однакове, за винятком осіннього періоду, коли переважає зависла форма (в середньому 76,8 % загального його вмісту у воді). Алюміній домінує у завислому стані, оскільки він входить до складу силікатів і алюмосилікатів мінеральних частинок завислих речовин. Його частка у завислому стані досягає в середньому 53,4—67,7 % загального вмісту.

Лабільна фракція металів як потенційно біодоступна знаходиться у воді Канівського водосховища у широкому інтервалі величин. Концентрація Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Zn(II) і Pb(II) у складі цієї фракції коливається у межах відповідно 0,4—68,0, 0,5—608, 5,4—402, 0,7—5,5, 3,2—27,3 і 0,03—1,2 мкг/дм<sup>3</sup>. Зростання вмісту лабільної фракції металів спостерігається переважно навесні та влітку. Частка лабільної фракції досліджуваних металів за усередненими показниками становить 5,6—77,8 % їхнього загального вмісту у розчиненому стані. Найбільша частка лабільної фракції характерна для мангану і становить в середньому 59,5—77,8 % Mn<sub>розч.</sub> Найменша частка зазначеної фракції властива плюмбуму і не перевищує в середньому 5,6—20,7 % Pb<sub>розч.</sub>

За рахунок комплексоутворення метали здатні мігрувати у розчиненому стані в концентраціях, які значно більші тих величин, що отримуються за результатами термодинамічних розрахунків. У воді Канівського водосховища досліджувані метали у розчиненому стані мігрують переважно у складі комплексних сполук з ГР (аніонні комплекси), частка яких коливається в середньому в межах 49,6—68,8 %. Встановлено, що частка Al(III) і Fe(III) у складі комплексних сполук з ГР зростає зі збільшенням концентрації ГР та кольоровості води. Відносний вміст металів у складі катіонних комплексів зі сполуками білкової природи і нейтральних комплексів з вуглеводами знаходиться в межах відповідно 10,2—21,9 і 15,2—40,2 % розчинної форми металів. Найбільша частка аніонних комплексів металів спостерігається навесні та влітку. Відносний вміст нейтральних комплексних сполук Cu(II), Fe(III) і Al(III) зростає влітку та восени, коли

збільшується концентрація і частка вуглеводів. Серед комплексних сполук металів з ГР домінують сполуки з відносно невисокою молекулярною масою (5—1 і <1 кДа), частка яких досягає в середньому 57,0—76,3 % їхнього загального вмісту у складі аніонних комплексів. Встановлено, що частка аніонних комплексів Cu(II), Fe(III) і Al(III) з порівняно невисокою молекулярною масою (5—1 і <1 кДа) зростає навесні і влітку. Це може бути пов'язано зі збільшенням вмісту фульвокислот, які мають невисоку молекулярну масу, а також з фотолізом високомолекулярних сполук ГР та утворенням сполук з меншою молекулярною масою. Частка нейтральних комплексів Cu(II), Fe(III) і Al(III) з аналогічною молекулярною масою (5—1 і <1 кДа) досягає максимальних величин відповідно влітку, восени і взимку. В цей час відносний вміст зазначених комплексних сполук досягає відповідно 70,0, 52,4 і 64,2 % від сумарної концентрації металів у складі комплексів з вуглеводами. Сезонні зміни частки нейтральних низькомолекулярних комплексів досліджуваних металів могли бути зумовлені зростанням частки низькомолекулярних сполук вуглеводів влітку, хімічними властивостями металів та їхньою конкуренцією за центри зв'язування у макромолекулах вуглеводів.

#### Список використаної літератури

1. Алмазов А.М., Денисова А.И., Майстренко Ю.Г., Нахшина Е.П. Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и протоков. Киев : Наук. думка, 1967. 316 с.
2. Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах. *Гидробиол. журн.* 1973. Т. 9, № 6. С. 109—113.
3. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. Киев : Наук. думка, 1979. 292 с.
4. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев : Наук. думка, 1987. 164 с.
5. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. Киев : Наук. думка, 1989. 216 с.
6. Киевское водохранилище / под ред. Я.Я. Цееба и Ю.Г. Майстренко. Киев : Наук. думка, 1972. 460 с.
7. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции. *Методы и объекты химического анализа.* 2007. Т. 2, № 2. С. 130—145.
8. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. Роль нейтральной фракции растворенных органических веществ в миграции металлов в поверхностных водах: I. Содержание и источники углеводов в разнотипных водных объектах. *Экологическая химия.* 2017. Т. 26, № 4. С. 214—222.
9. Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И. О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах. *Гидробиол. журн.* 1989. Т. 25, № 2. С. 88—93.
10. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
11. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных ионов цинка и свинца в природных водах. *Гидробиол. журн.* 1988. Т. 24, № 1. С. 68—71.
12. Мішина Л. Гідрологічні умови на Канівському водосховищі у період проведення гідрографічних робіт. *Вісник держгідрографії.* 2006. № 4(16). С. 11—12.

13. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев : Наук. думка, 1981. 140 с.
14. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ : Наук. думка, 2007. 456 с.
15. Оксуюк О.П., Тимченко В.М., Якушин В.М., Линник П.Н. Кислородный баланс Киевского водохранилища в зимний период. *Гидробиол. журн.*, 2001. Т. 37, № 3. С. 10—22.
16. Пат. 75995 Україна, МПК<sup>51</sup> (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований бато-метр-склянка: винахідник Жежеря В.А., власник Інститут гідробіології НАН України. № у 2012 05246; заяв. 27.04.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
17. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. Ленинград : Гидрометеиздат, 1977. 542 с.
18. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ. *Журн. аналит. химии*. 1992. Т. 47, № 9. С. 1613—1617.
19. Томільцева А.І., Яцик А.В., Мокін В.Б. та ін. Екологічні основи управління водними ресурсами : навч. посіб. Київ : Інститут екологічного управління та збалансованого природокористування, 2017. 200 с.
20. Яцик А.В., Томільцева А.І., Плігін Ю.В. та ін. Правила експлуатації водосховищ дніпровського каскаду. Київ : Генеза, 2003. 176 с.
21. Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter / Findlay S.E.G., Sin-sabaugh R.L. (eds.). San Diego : Academic Press, 2003. 512 p.
22. Bowles K.C., Apte S.C., Batley G.E. et al. A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 558. P. 237—245.
23. Carvalho S.I.M., Otero M., Duarte A.C., Santos E.B.H. Effects of solar radiation on the fluorescence properties and molecular weight of fulvic acids from pulp mill effluents. *Chemosphere*. 2008. Vol. 71. P. 1539—1546.
24. Kulovaara M., Corin N., Backlund P., Tervo J. Impact of UV<sub>254</sub>-radiation on aquatic humic substances. *Chemosphere*. 1996. Vol. 33, N 5. P. 783—790.
25. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P. Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin. *Russ. J. Gen. Chem*. 2014. Vol. 84, N 13. P. 2572—2587.
26. Linnik P.M. Role of organic substances-exometabolites in migration and detoxification of metals in surface waters (a review). *Hydrobiol. J*. 2020. Vol. 56, N 5. P. 92—109.
27. Linnik P.N. Coexisting manganese species in surface water of the Ukraine and their significance for aquatic ecosystems. *Russ. J. Gen. Chem*. 2018. Vol. 88, N 13. P. 2918—2937.
28. Linnik P.N. Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies. *Anal. Bioanal. Chem*. 2003. Vol. 376. P. 405—412.
29. Linnik P.N. Content of metals labile fraction in surface waters as the main element in assessing their potential toxicity. *Hydrobiol. J*. 2011. Vol. 47, N 2. P. 86—96.
30. Linnik P.N., Timchenko O.V., Zubko A.V. et al. Oxygen regime of the water bodies as main factor of different metals forms migration within the system «bottom sediments – water». *Hydrobiol. J*. 2009. Vol. 45, N 2. P. 85—105.
31. Linnik P.N., Zhezherya V.A. Aluminum in surface water of Ukraine: concentrations, migration forms, distribution among abiotic components. *Water Resources*. 2013. Vol. 40, N 2. P. 157—169.
32. 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. Gen. Chem*. 2015. Vol. 85, N 13. P. 2965—2984.

33. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. Lability of metals in surface waters as the main characteristics of their potential bioavailability (a review). *Hydrobiol. J.* 2018. Vol. 54, N6. P. 3—26.
34. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. Role of neutral fraction of dissolved organic matter in the migration of metals in surface waters: II. Neutral metal complexes in water bodies of different types. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, N 13, P. 3233—3243.
35. Lou T., Xie H. Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter. *Chemosphere.* 2006. Vol. 65. P. 2333—2342.
36. Mostofa K.M.G., Wu F., Liu C.Q. et al. Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments. *Geochem. J.* 2011. Vol. 45. P. 235—254.
37. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al. Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
38. Rubini P., Lakatos A., Champmartin D., Kiss T. Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules. *Coord. Chem. Reviews.* 2002. Vol. 228. P. 137—152.
39. 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. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2009. Vol. 87. P. 56—62.
40. Tipping E. Cation binding by humic substances. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 434 p.
41. Town R.M., Filella M. Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behaviour and fate. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology.* 2002. Vol. 1. P. 277—297.
42. Tusseau-Vuillemin M.H., Gilbin R., Bakkaus E., Garric J. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. Vol. 23, N 9. P. 2154—2161.
43. Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P. Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments. *Hydrobiol. J.* 2016. Vol. 52, N 2. P. 83—100.

Надійшла 22.02.2021

*P.M. Linnik*, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Department,  
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,  
12 Geroyiv Staligrada Ave, Kyiv, 04210, Ukraine  
e-mail: peter-linnik@ukr.net  
ORCID 0000-0002-2144-4052

*V.A. Zhezherya*, PhD (Geogr.), Senior Researcher,  
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,  
12 Geroyiv Staligrada Ave, Kyiv, 04210, Ukraine  
e-mail: zhezheryava1981@gmail.com  
ORCID 0000-0002-1128-5270

*R.P. Linnik*, PhD (Chem.), Senior Researcher, Docent,  
Taras Shevchenko Kiev National University,  
64/13 Vladimirska St., Kiev, 01601, Ukraine  
e-mail: linnik\_ros@univ.kiev.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

#### METALS IN THE WATER OF THE KANIV RESERVOIR: COEXISTENT FORMS AND FEATURES OF DISTRIBUTION

The concentration and ratio of forms of metals in the water of the Kaniv Reservoir depended on the concentration of dissolved oxygen, the content and component composition of dissolved organic substances. The concentration of dissolved manganese and its labile fraction increased under conditions of dissolved oxygen deficiency. The concentration

of dissolved iron, copper and aluminum increased simultaneously with the concentration of humic substances in spring and early summer. Manganese, copper, chromium, zinc and lead mainly migrated in the dissolved state, the share of which on average ranged 69,3—94,3, 82,5—86,6, 61,3—81,4, 52,2—76,6 and 43,3—69,6%. Iron and aluminum mainly migrated in the suspended state, the share of which on averaged were 48,7—76,8 and 53,4—67,7%. The concentration of labile Al(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) was in the range of 0,4—68,0, 0,5—608, 5,4—402, 0,7—5,5, 3,2—27,3 and 0,03—1.2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  and increased mainly in spring and summer. The share of the labile fraction of the studied metals averaged 5,6—77,8%. Metals in the dissolved state mainly migrated as complex compounds with humic substances (anionic complexes), the share of which fluctuated on average in the range of 49,6—68,8%. The share of metals in the composition of cationic complexes with protein-like compounds and neutral complexes with carbohydrates was in the range of 10,2—21,9 and 15,2—40,2%. The share of anionic metal complexes increased simultaneously with the concentration of humic substances, and the share of neutral metal complexes increased with the concentration of carbohydrates. The share of complex compounds of metals with humic substances and carbohydrates with molecular weight (5—1 and <1 kDa) increased mainly in spring and summer.

**Keywords:** *metals, coexisting forms, labile fraction, complex compounds, Kaniv Reservoir.*