

УДК 556.114:556.5(28)

**П.М. ЛИННИК**, д. х. н., проф., зав. відділу,  
Інститут гідробіології НАН України,  
просп. Володимира Івасюка, 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. Володимира Івасюка, 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 імені Тараса Шевченка,  
вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12, Київ, 01033, Україна  
e-mail: rostyslavlinnik@knu.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

## ГУМУСОВІ РЕЧОВИНИ ЯК ВАЖЛИВИЙ ЧИННИК У МІГРАЦІЇ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ УКРАЇНИ

---

*У статті узагальнено та обговорено результати багаторічних досліджень ролі гумусових речовин у зв'язуванні низки металів (Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Mo, Cd, V, Ti) в аніонні комплекси у різномісних водних об'єктах України. Показано, що частка комплексних сполук зазначених металів істотно зростає зі збільшенням концентрації гумусових речовин. До водних об'єктів із підвищеним вмістом гумусових речовин відносяться, передусім, річки басейну Прип'яті та водосховища Дніпровського каскаду. У воді цих об'єктів відносний вміст кожного з металів (у % від загальної концентрації  $M_{розл}$ ) досягає в середньому — Al — 63,3—83,0, Fe — 58,6—76,4, Cu — 63,0—78,2, Mn — 52,3—60,0, Cr — 44,6—76,5, Zn — 39,8—58,5, Pb — 55,8—73,4, Mo — 63,4—80,3, Cd — 57,6—70,0, V —  $\approx$  60,0, Ti — 33,2—62,5. Зі зменшенням концентрації гумусових речовин у воді частка аніонних комплексів знижується. Найменші її показники характерні для водних об'єктів урбанізованої території, які зазнають антропогенного навантаження і характеризуються порівняно невисоким вмістом гумусових речовин. Наголошено, що для деяких металів результати моделювання і натурних досліджень співвідносячих форм істотно відрізняються. Це залежить значною мірою від того, які величини умовних констант стійкості комплексів металів з гумусовими речовинами використано в розрахунках. Особливо розглянуто особливості комплексоутворення оксоаніонів ( $MoO_4^{2-}$  і  $HVO_4^{2-}$ ) з гумусовими речовинами.*

**Ключові слова:** гумусові речовини, метали, комплексоутворення, аніонні комплекси, річки, водосховища, озера, водні об'єкти урбанізованої території.

---

Ц и т у в а н н я: Линник П.М., Жежеря В.А., Линник Р.П. Гумусові речовини як важливий чинник у міграції металів у поверхневих водах України. *Гідробіол. журн.* 2025. Т. 61, № 2. С. 97—119.

Гумусові речовини (ГР) — найпоширеніша група органічних речовин у поверхневих водах, основний резерв органічного карбону ( $C_{\text{орг}}$ ) у його глобальному кругообігу та важливі поживні речовини для рослин, мікроорганізмів і бентосних організмів [13, 25]. Частка ГР у складі органічних речовин поверхневих водних об'єктів оцінюється в межах 50—80 і навіть 90 %. Вони беруть участь у різноманітних процесах, які відбуваються у природному водному середовищі, значною мірою впливаючи на його фізичні і хімічні властивості і, в кінцевому підсумку, на його біологічну спільноту [49]. В розчинах ГР наявні одночасно макромолекули і супрамолекулярні ансамблі, які об'єднують невеликі за розміром субфракції, асоційовані шляхом слабких нековалентних взаємодій, передусім електростатичних, і утворення водневих зв'язків [9, 27, 45, 55]. Ці сполуки характеризуються нестехіометричним елементним складом і нерегулярною та неоднорідною структурою [45]. Структура ГР доволі динамічна і пов'язана з умовами навколишнього середовища [27]. Вона залежить від їхньої концентрації, рН і мінералізації води (йонної сили) тощо. Агрегація частинок ГР може бути причиною втрати їхньої мобільності та зумовлювати седиментацію. В результаті скорочується кількість активних центрів в макромолекулах ГР, здатних взаємодіяти із забруднювальними речовинами різного типу і зв'язувати їх.

У складі ГР містяться фульвокислоти (ФК) і гумінові кислоти (ГК), масове співвідношення яких становить, зазвичай, приблизно 9:1 [47]. Склад ГР залежить від джерела походження, оскільки їхнє утворення — це результат складних мікробіологічних, хімічних і фотохімічних перетворень залишків рослин і тварин [46]. Основні складові ГР включають ароматичні та аліфатичні структури, а також низку функціональних груп, зокрема карбоксильні, фенолгідроксильні, карбонільні, хінонні тощо [14, 19, 41, 46]. ГР характеризуються широким спектром властивостей, які зумовлюють їхню важливу роль в об'єктах довкілля у цілому і в поверхневих водних об'єктах зокрема. На нашу думку, найважливішими з них слід вважати комплексоутворювальні та відновлювальні властивості, здатність до утворення адуктів з органічними ксенобіотиками, а також фотоіндуктивні, бо саме вони зумовлюють значною мірою практичне застосування ГР у різних сферах. Характеристики зазначених властивостей розглянемо нижче.

*Комплексоутворювальні властивості ГР.* Як відомо, ГР — це амфіфільні окисно-відновні сполуки з винятковими хелатними властивостями [20, 56]. Висока комплексоутворювальна здатність ГР зумовлена значним насиченням їхньої поверхні кисневмісними функціональними групами (карбоксильними, фенолгідроксильними, карбонільними) і меншою мірою нітроген- або сульфуровмісними групами. Вважається, що карбоксильні та фенольні групи домінують у складі ГР і характеризуються високою спорідненістю до металів залежно від рН [1, 53]. Завдяки тому, що ФК домінують у поверхневих водах, їм належить основна роль у комплексоутворенні. Для ГР характерні два типи активних (зв'язувальних) центрів [1]. Карбоксильні і фенолгідроксильні групи відносять до

зв'язувальних центрів першого типу, а карбонільні і аміногрупи — до другого. Цілком очевидно, що стійкість комплексів металів, утворених за участі зазначених активних центрів, буде відрізнятися. Так, комплекси металів з карбоксильними групами стабільніші, ніж зі слабо кислотними фенольними групами [48]. Водночас, комплекси, утворені між йонами металів і нітрогенвмісними групами, зазвичай стійкіші, ніж з карбоксильними групами [44]. За високих концентрацій металів у воді певна їхня частина може бути зв'язана в комплекси за участі сильно зв'язувальних центрів, а інша — слабо зв'язувальних [1]. Наявні дані стосовно хімізму комплексоутворення, складу комплексних сполук металів з цими природними органічними лігандами та умовних констант стійкості комплексів. Найбільш дослідженими виявились комплекси таких металів, як  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ , а також радіонуклідів, зокрема  $\text{U(IV, VI)}$ ,  $\text{Np(V)}$ ,  $\text{Cm(III)}$ ,  $\text{Am(III)}$  та ін. [1, 42]. Комплексоутворення за участі ГР сприяє детоксикації металів через зменшення концентрації аквакомплексів як найбільш токсичної форми, а також зниженню їхньої біодоступності і здатності до проникнення крізь клітинну мембрану, яка залежить значною мірою від молекулярної маси комплексних сполук [52]. Передусім це стосується металів з вираженими токсичними властивостями ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  та ін.).

*Відновлювальні властивості ГР.* Загальновідомо, що ГР характеризуються певними відновлювальними властивостями та впливають на стан хімічних елементів з різним ступенем окиснення, тобто тих, які реагують на зміни окисно-відновного потенціалу водного середовища [29, 52]. В результаті відбувається трансформація форм знаходження таких хімічних елементів, змінюються їхня міграційна рухливість, біодоступність і, зрештою, токсичність для гідробіонтів. Відновлювальні властивості ГР стосовно низки елементів, зокрема арсену, ртуті, феруму, хрому, нептунію, ванадію та деяких інших встановлено як експериментальним шляхом, так і в натурних умовах [29, 31]. Інтенсивність відновлення залежить від джерела походження ГР. Виявлено, що ГР, виділені з бурого вугілля (леонардит) і торфу, по-різному впливали на відновлення  $\text{Cr(VI)}$ , яке відбувалось у слабо кислому середовищі при рН 5,4 [59]. Здатність до відновлення  $\text{Cr(VI)}$  у ГР з леонардиту була нижчою, ніж у ГР з торфу. Відновлювальна здатність ГК і ФК також істотно відрізняється. Наприклад, відновлення ферригідриту (водний гідроксид  $\text{Fe(III)}$  червоно-помаранчевого кольору з мінливим складом –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) мікроорганізмами за наявності ГР (ГК і ФК), виділених з торфу, відбувалось інтенсивніше у присутності ГК [52]. Встановлено важливу роль ГР як своєрідних «електронних човників» у процесах біовідновлення за участі мікроорганізмів [38, 40]. Вона стосується їхньої участі як «посередника» у відновлювальних перетвореннях, які відбуваються у поверхневих водах.

*Здатність ГР до зв'язування органічних ксенобіотиків.* Зв'язування органічних ксенобіотиків ГР супроводжується утворенням своєрідних

комплексів — адуктів [15, 26, 43]. ГК як високомолекулярні сполуки здатні доволі ефективно взаємодіяти з пестицидами як адсорбенти або утворювати з ними ковалентні зв'язки, впливаючи на їхню мобільність і трансформацію в ґрунтах і донних відкладах водоєм [43]. Виявлено, що хіноні групи ГК ковалентно зв'язують ароматичні аміни або подібні органічні сполуки. Взаємодія ГК з гідрофобними органічними речовинами відбувається переважно за рахунок  $\pi$ - $\pi$ -взаємодій, гідрофобного ефекту та водневих зв'язків [17]. При цьому ГК характеризуються більшою здатністю до зв'язування гідрофобних органічних сполук, ніж ФК [49]. Завдяки описаним властивостям ГК можуть змінювати поглинання, біодоступність, транспорт, фіксацію та токсичність ксенобіотиків у природному середовищі (водному або ґрунтовому), а це надважливо з екологічних позицій [15, 43].

*Фотоіндуктивні властивості ГР.* Гумусові речовини вважаються найстійкішими до трансформації у природному водному середовищі. Водночас за дії УФ-опромінювання відбувається їхнє фотоокиснення з утворенням сполук з меншою молекулярною масою та вивільненням з їхнього складу біогенних елементів і металів [16, 51, 54]. Тому стан водного середовища може погіршуватись. Однак ГР важливі з позицій їхньої ролі як фотосенсибілізаторів [10, 21, 22, 30]. За фотохімічного збудження ГР як хромофорних розчинених органічних речовин (ХРОР) продукуються реакційно здатні гідроксильні радикали ( $\cdot\text{OH}$ ), синглетний кисень ( $^1\text{O}_2$ ) та триплетні стани  $^3\text{ХРОР}^*$  або  $^3\text{ГР}^*$  (в англомовній літературі їх позначають як  $^3\text{CDOM}^*$  або  $^3\text{HS}^*$ ). Ці продукти характеризуються як сильні окиснювачі, завдяки чому ГР можуть бути використані для деградації органічних ксенобіотиків у поверхневих водах [24]. Потепління, яке триває останнім часом, сприятиме пролонгації фотохімічних процесів у поверхневих водних об'єктах, зокрема в епілімніоні озер і водосховищ [18].

Мета даної роботи — узагальнення і висвітлення результатів багаторічних досліджень ролі ГР в утворенні аніонних комплексів металів та особливостей їхньої міграції у поверхневих водних об'єктах України.

### Матеріал і методика досліджень

Дослідженнями ГР і, відповідно, аніонних комплексних сполук металів з цими природними органічними кислотами було охоплено різноманітні водні об'єкти України, зокрема водосховища Дніпровського каскаду, деякі озера Шацької групи, річки басейну Прип'яті, Кілійська дельта Дунаю, річки Десна, Рось, Південний Буг, Серет, Гірський Тікич, а також озера і ставки в межах м. Києва.

Проби води відбирали з поверхневого горизонту на глибині 0,5 м з використанням батометра Рутнера або модифікованого батометра-склянки [6]. Зберігання і транспортування проб води здійснювали у поліпропіленових ємностях. Завислі речовини вилучали з води мембранною фільтрацією з використанням нітроцелюлозних мембранних фільтрів Suprog (Чехія) з діаметром пор 0,40 мкм або Fioroni (КНР) з діаметром пор 0,45 мкм. Свіжовідібрані проби води об'ємом 1,0—1,5 дм<sup>3</sup> пропускали

крізь зазначені фільтри під тиском  $\approx 2,0$  атм., який створювався за допомогою пристрою для фільтрації УК 40-2М.

Вилучення ГР з фільтрату води і їхнє концентрування не менше ніж у 25—50 разів досягалось методом іонообмінної хроматографії з використанням колонки, заповненої діетиламіноетилцелюлозою (ДЕАЕ-целюлозою) виробництва фірми SERVА. Висота колонки — 27,5 см, діаметр — 2,5 см, висота шару сорбенту — 4,5 см. Вільний об'єм колонки —  $12,5 \text{ см}^3$ . Десорбцію ГР з колонки здійснювали в три стадії [35]. На першій з них використовували  $0,3 \text{ моль/дм}^3$  розчин КОН, на другій —  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і на третій — знову  $0,3 \text{ моль/дм}^3$  розчин КОН. Швидкість елювання становила близько  $1,0 \text{ см}^3/\text{хв}$ .

Вміст металів у складі отриманих концентратів ГР знаходили після фотохімічної деструкції останніх, яка відбувалась за дії УФ-опромінення у кислому середовищі. Для цього у кварцові склянки об'ємом  $50 \text{ см}^3$  вносили  $30\text{—}40 \text{ см}^3$  фільтрованої води, додавали 3—5 крапель концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  градації «х.ч.» і 3—5 крапель 30 %-ного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і опромінювали вміст склянок УФ-світлом за допомогою ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000 протягом 2,0—2,5 годин.

Концентрацію металів Al(III) і Fe(II) визначали фотометрично з використанням відповідно реагентів хромазурулу S і о-фенантроліну [4, 7]. Вміст Mn(II), Cu(II), Cr(III) і V(IV) знаходили за допомогою методик хемілюмінесцентного аналізу [3, 33, 37], а Zn(II), Pb(II) і Cd(II) — методом анодної інверсійної вольтамперометрії [2, 32]. Для визначення концентрації Mo(VI) використовували каталітичний метод [5].

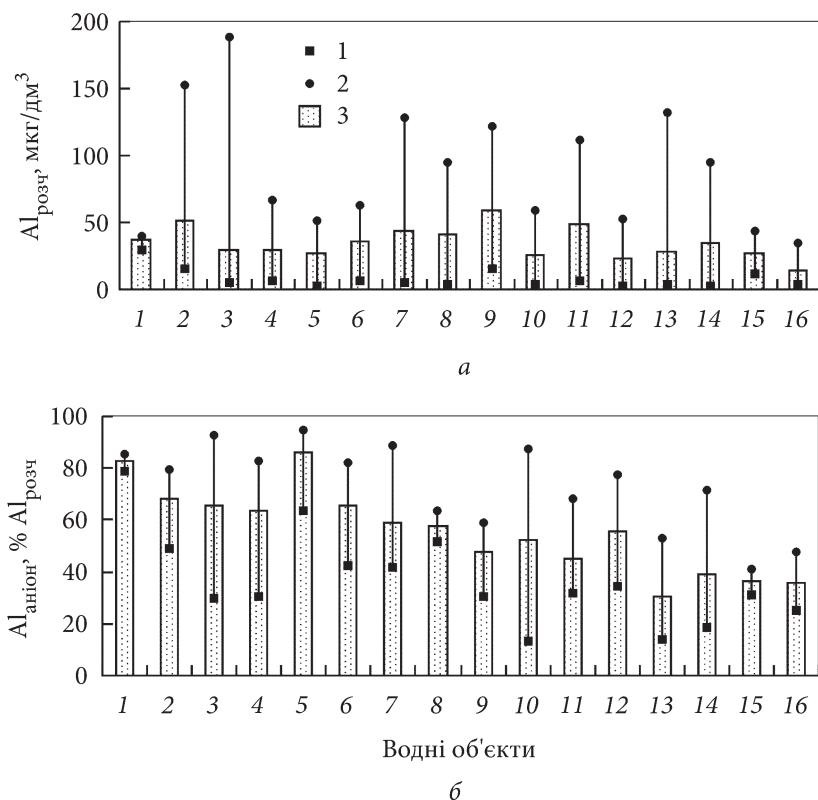
### Результати досліджень та їхнє обговорення

У процесі багаторічних досліджень було встановлено важливу роль ГР у зв'язуванні в комплекси низки металів (Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Mo, Cd, V, Ti), а це значною мірою впливає на їхню міграційну здатність та розподіл між абіотичними компонентами водних екосистем, а також на біодоступність і токсичність для водних організмів. Розглянемо отримані результати.

*Алюміній.* Порівняно невисока концентрація розчинного алюмінію ( $\text{Al}_{\text{розч}}$ ) у поверхневих водних об'єктах зумовлена незначною розчинністю його мінералів та оксидів. Хоча трапляється, що частка  $\text{Al}_{\text{розч}}$  домінує, а його концентрація перевищує величини, отримувані за результатами термодинамічних розрахунків. Це властиво водним об'єктам з підвищеним вмістом РОР природного походження, зокрема ГР, з якими Al(III) утворює доволі міцні комплексні сполуки [42]. Відповідні дані стосовно концентрації ГР у поверхневих водних об'єктах України наведено в раніше опублікованих статтях [35, 36].

На рисунку 1 наведено дані стосовно концентрації  $\text{Al}_{\text{розч}}$  у воді поверхневих водних об'єктів України та частки його аніонних комплексів з ГР ( $\text{Al}_{\text{аніон}}$ ).

Можна пересвідчитись, що вміст  $\text{Al}_{\text{розч}}$  в середньому не перевищує  $50 \text{ мкг/дм}^3$  (див. рис. 1, а), а частка  $\text{Al}_{\text{аніон}}$  змінюється у доволі широкому



**Рис. 1.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми  $Al(III)$  у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів)  $Al(III)$ , %  $Al_{розч}$  (б). 1 — р. Прип'ять, с. Сенчиці, 2010 р.; 2 — Київське водосховище, 2009—2010 рр.; 3 — Канівське водосховище, 2009—2016 рр.; 4 — Дніпровське водосховище, 2009 р.; 5 — оз. Люцимир, 2011 р.; 6 — оз. Чорне Велике, 2011 р.; 7 — р. Десна, с. Хотянівка, 2011—2012 рр.; 8 — р. Дунай, Кілійська дельта, 2009—2013 рр.; 9 — Денишівське водосховище на р. Тетерів, 2012—2013 рр.; 10 — р. Серет, м. Тернопіль, 2011—2012 рр.; 11 — Буцьке водосховище на р. Гірський Тікич, 2011—2012 рр.; 12 — оз. Тельбін, м. Київ, 2008—2010, 2017 рр.; 13 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2012, 2017—2019 рр.; 14 — озера системи Опечень, 2015—2016, 2021—2022 рр.; 15 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 16 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.

інтервалі навіть за умови урахування лише усереднених величин (див. рис. 1, б).

Найбільший відносний вміст  $Al_{розч}$  у складі аніонних комплексів припадає на водні об'єкти з високою концентрацією ГР, а саме на річки басейну Прип'яті, водосховища Дніпровського каскаду та деякі озера з Шацької групи. У цих водних об'єктах частка  $Al_{аніон}$  за усередненими величинами становить 63—86 %  $Al_{розч}$ . При зниженні концентрації ГР частка аніонних комплексів  $Al(III)$  також зменшується. Це зниження стає особливо помітним для водних об'єктів урбанізованої території, які, з одного боку, характеризуються доволі низькими показниками вмісту ГР, а з іншого,

зазнають істотного антропогенного впливу. До таких об'єктів належать р. Либідь, озера системи Опечень, оз. Вербне, Китаївські ставки. Всі вони знаходяться в межах мегаполісу м. Києва. Частка  $Al_{\text{аніон}}$  в них становить в середньому 30,4—39,3 %  $Al_{\text{розч.}}$

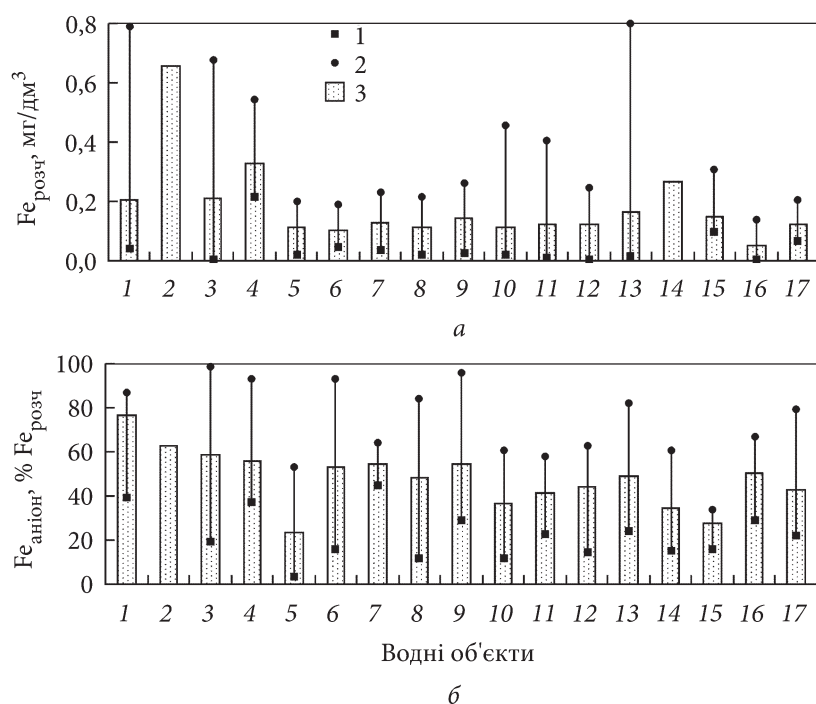
**Ферум.** Концентрація феруму у воді поверхневих водних об'єктів знаходиться у широкому діапазоні величин і залежить від багатьох чинників, зокрема кисневого режиму, інтенсивності процесів окиснення і відновлення, комплексоутворення та адсорбції, асиміляції гідробіонтами тощо. У водоймах з болотним типом живлення, а також у порових розчинах донних відкладів вміст  $Fe(III)$  становить від кількох міліграмів до десятків міліграмів в 1  $dm^3$  [57].

За результатами наших багаторічних досліджень виявилось, що максимальні концентрації розчинного феруму ( $Fe_{\text{розч.}}$ ) притаманні водним об'єктам з підвищеним вмістом ГР (рис. 2, а). Водночас, в озерах Вербному і системи Опечень також було виявлено доволі високі концентрації  $Fe_{\text{розч.}}$  (від 0,8 до 3,4  $mg/dm^3$ ), хоча ці озера характеризуються порівняно невисокими показниками вмісту ГР [8]. У цьому випадку важливу роль відіграють анаеробні умови, які формуються в зазначених озерах та зумовлюють надходження феруму з донних відкладів.

Найбільшу частку феруму у складі комплексів з ГР ( $Fe_{\text{аніон}}$ ) виявлено у воді р. Прип'яті, Київського і Канівського водосховищ та оз. Люцимир (рис. 2, б). Для цих водних об'єктів характерний підвищений вміст ГР, а частка  $Fe_{\text{аніон}}$  змінюється в середньому від 76,4 до 56,2 %  $Fe_{\text{розч.}}$ . Найменшу частку  $Fe_{\text{аніон}}$  виявлено у воді річок Рось (Білоцерківське водосховище), Серет, Либідь (м. Київ) і озер системи Опечень (м. Київ). Вона становить в середньому відповідно 23,5, 36,7, 27,4 і 34,4 %  $Fe_{\text{розч.}}$ . Отже, можна стверджувати, що за високої концентрації ГР переважна частина  $Fe_{\text{розч.}}$  знаходиться у складі аніонних комплексів, які характеризуються доволі високою стабільністю [42].

**Купрум.** Концентрація  $Cu(II)$ , як і багатьох інших металів, у воді поверхневих водних об'єктів знаходиться в доволі широкому діапазоні, що може бути зумовлено впливом різних чинників середовища, зокрема антропогенного навантаження. Для цього металу характерна переважна міграція в розчиненому стані. Зумовлено це тим, що  $Cu(II)$  утворює розчинні комплекси з органічними речовинами, наявними у природній воді. Для досліджуваних водних об'єктів України характерний широкий інтервал концентрації  $Cu_{\text{розч.}}$  (рис. 3, а). Усереднені величини концентрації рідко перевищують 20  $mcg/dm^3$ . Найчастіше високі концентрації  $Cu(II)$  проявляються у водних об'єктах урбанізованої території, як це характерно для р. Либідь у м. Києві.

Для  $Cu(II)$  характерне доволі активне зв'язування в комплекси з різними групами природних органічних сполук, але більшу частину  $Cu_{\text{розч.}}$  було виявлено у складі аніонних комплексних сполук з ГР (рис. 3, б). У досліджуваних водних об'єктах відносний вміст  $Cu(II)$  у складі аніонної фракції ( $Cu_{\text{аніон}}$ ) змінюється за усередненими показниками в межах 27,0—78,2 %  $Cu_{\text{розч.}}$ , досягаючи максимальних величин у поверхневих водах з ви-



**Рис. 2.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Fe(III) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів) Fe(III),  $\% Fe_{розч}$  (б). 1 — р. Прип'ять, с. Сваловичі, 2012—2013 рр.; 2 — Київське водосховище, 1992—1994 рр.; 3 — Канівське водосховище, 2012—2013, 2016 рр.; 4 — оз. Люцимир, 2011 р.; 5 — Білоцерківське водосховище на р. Рось, 2011 р.; 6 — р. Десна, с. Хотянівка, 2011—2012 рр.; 7 — р. Дунай, Кілійська дельта, 2009—2013 рр.; 8 — р. Південний Буг, м. Хмельницький, 2011 р.; 9 — Денишівське водосховище на р. Тетерів, 2012—2013 рр.; 10 — р. Серет, м. Тернопіль, 2011—2012 рр.; 11 — Буцьке водосховище на р. Гірський Тікич, 2011—2012 рр.; 12 — Юрпільське водосховище на р. Гірський Тікич, 2012 р.; 13 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2012, 2017—2019 рр.; 14 — озера системи Опечень, 2015—2016, 2021—2022 рр.; 15 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 16 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.; 17 — Горіхуватські ставки, м. Київ, 2013 р., 2016 р.

соким вмістом ГР (передусім, це річки басейну Прип'яті, водосховища Дніпровського каскаду, оз. Люцимир та деякі інші водні об'єкти). Мінімальні величини відносного вмісту  $Si_{аніон}$  характерні для Кілійської дельти р. Дунаю, озер Опечень, р. Либідь, в яких частка зазначеної фракції  $Si(II)$  становила в середньому 46,0, 37,0 і 27,0  $\% Si_{розч}$ .

Згідно з результатами моделювання розчинних співіснуючих форм  $Si(II)$  в поверхневих водах частка аніонних комплексних сполук цього металу може досягати 52,3—90,7  $\% Si_{розч}$  [42]. Отримані нами результати в натурних умовах практично співпадають з розрахунковими, але частка  $Si_{аніон}$  у водних об'єктах, які зазнають істотного антропогенного впливу, може бути набагато нижчою.

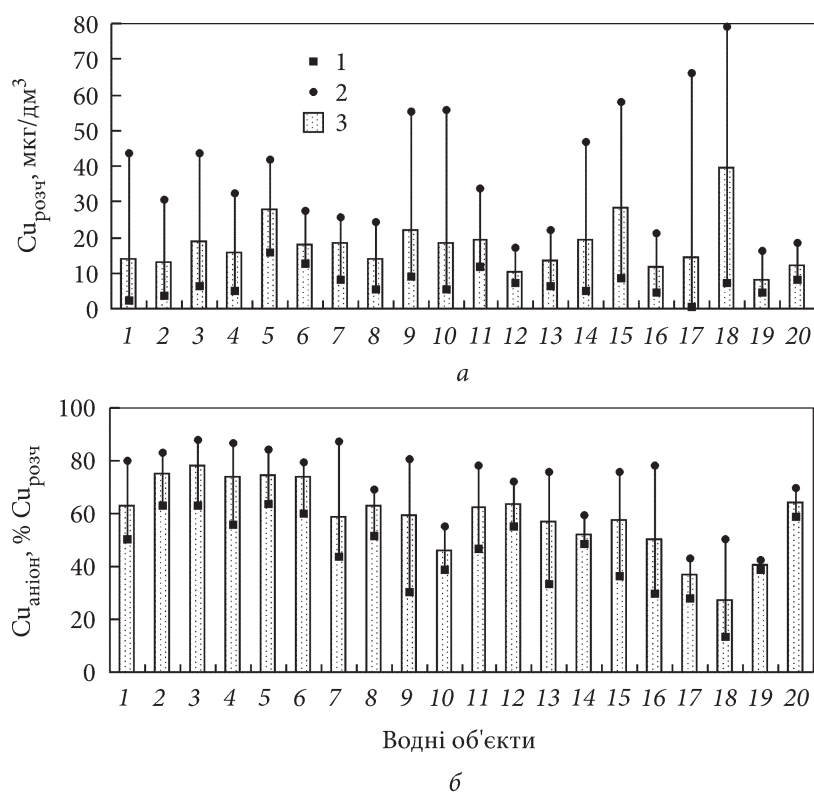
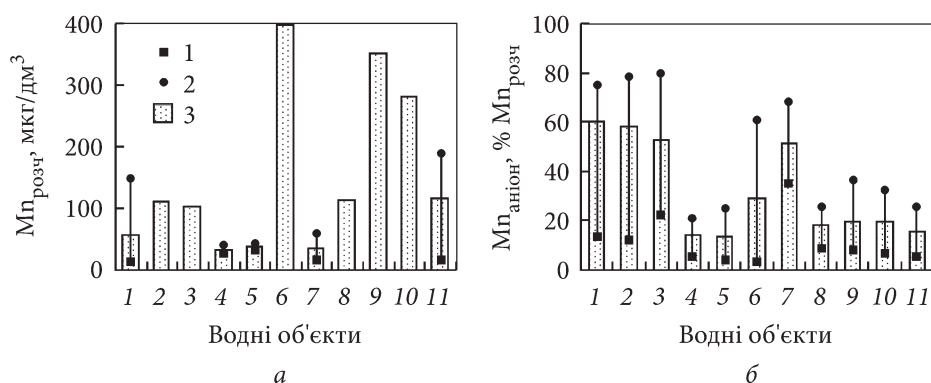


Рис. 3. Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми  $Cu(II)$  у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів)  $Cu(II)$ ,  $\% Cu_{розч}$  (б). 1 — р. Прип'ять, с. Сваловичі, 2012 р.; 2 — річки басейну Прип'яті, 2012—2013 рр.; 3 — Київське водосховище, 2009—2010 рр.; 4 — Канівське водосховище, 2009—2013, 2016 рр.; 5 — Дніпровське водосховище, 2009 р.; 6 — оз. Люцимир, 2011 р.; 7 — оз. Чорне Велике, 2011 р.; 8 — Білоцерківське водосховище на р. Рось, 2011 р.; 9 — р. Десна, с. Хотянівка, 2011—2012 рр.; 10 — р. Дунай, Кілійська дельта, 2009—2013 рр.; 11 — р. Південний Буг, м. Хмельницький, 2011 р.; 12 — Денишівське водосховище на р. Тетерів, 2012—2013 рр.; 13 — р. Серет, м. Тернопіль, 2011—2012 рр.; 14 — Буцьке водосховище на р. Гірський Тікич, 2011—2012 рр.; 15 — Юрпільське водосховище на р. Гірський Тікич, 2012 р.; 16 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2012, 2017—2019 рр.; 17 — озера системи Опечень, 2015—2016, 2021—2022 рр.; 18 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 19 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.; 20 — Горіхуватські ставки, м. Київ, 2013, 2016 р.

**Манган.** Концентрація розчинного мангану ( $Mn_{розч}$ ) у незабруднених поверхневих водних об'єктах зазвичай незначна. Зумовлено це тим, що цей метал доволі слабо зв'язується в комплекси з природними органічними лігандами, які знаходяться у поверхневих водах. Тому для нього характерніша міграція у складі завислих речовин, тобто адсорбційні процеси відіграють вагомішу роль у його поведінці. Водночас, за дефіциту кисню у водоймах та формування анаеробних умов відбувається відновлення  $Mn(IV)$  в його оксидах і гідроксидах до  $Mn(II)$  та перехід в розчинений



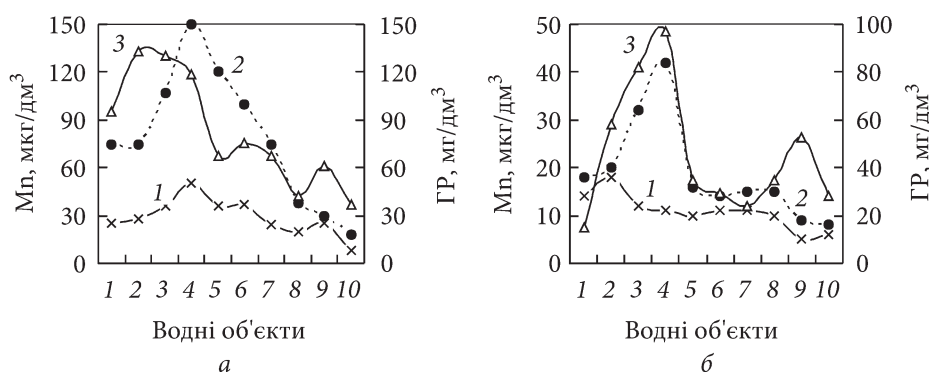
**Рис. 4.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми  $Mn(II)$  у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів)  $Mn(II)$ , %  $Mn_{розч}$  (б). 1 — річки басейну Прип'яті, 2012—2013 рр.; 2 — Київське водосховище, 2008—2010 рр.; 3 — Канівське водосховище, 2012—2013, 2016 рр.; 4 — Білоцерківське водосховище на р. Рось, 2011 р.; 5 — оз. Люцимир, 2011 р.; 6 — озера системи Опечень, 2015—2016, 2021—2022 рр.; 7 — р. Десна, с. Хотянівка, 2011—2012 рр.; 8 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2012, 2017—2019 рр.; 9 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.; 10 — Горіхуватські ставки, м. Київ, 2013, 2016 рр.; 11 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.

стан. Це призводить до надходження мангану з донних відкладів у воду, яка контактує з ними, у вигляді  $Mn^{2+}$ -йонів. Концентрація  $Mn_{розч}$  може досягати десятків і сотень мікрограмів або навіть міліграмових кількостей в 1  $dm^3$  (рис. 4, а).

Манган, порівняно з багатьма іншими металами, гірше зв'язується у комплексні сполуки з РОР, і навіть з ГР. Водночас, за високих концентрацій ГР у воді вміст і частка  $Mn_{розч}$  у складі комплексних сполук з ними може зростати. Це характерно для річок басейну р. Прип'яті, Київського і Канівського водосховищ і р. Десни, де частка аніонних комплексів мангану ( $Mn_{аніон}$ ) досягає максимальних величин (рис. 4, б) і знаходиться в середньому в межах 51,3—60 %  $Mn_{розч}$ . В інших водних об'єктах частка  $Mn_{аніон}$  не перевищувала 13,5—28,9 %  $Mn_{розч}$ .

Отже, у водних об'єктах з високою кольоровістю води відбувається зв'язування йонів  $Mn^{2+}$  у комплекси з ГР, що найбільш помітно проявилось при дослідженні річок басейну р. Прип'яті (рис. 5). Хоча відомо, що такі комплекси характеризуються як слабкі [42].

**Хром.** Дані стосовно вмісту розчинного хрому ( $Cr_{розч}$ ) у досліджуваних поверхневих водних об'єктах наведено на рисунку 6. Найбільші його величини (див. рис. 6, а) було виявлено у воді Дніпровського водосховища, Кілійської дельти р. Дунаю та озер Тельбін і Вербне, які знаходяться в межах мегаполісу і зазнають антропогенного навантаження. У всіх інших водних об'єктах усереднена концентрація  $Cr_{розч}$  знаходиться в межах 6,9—14,3  $mg/dm^3$ .

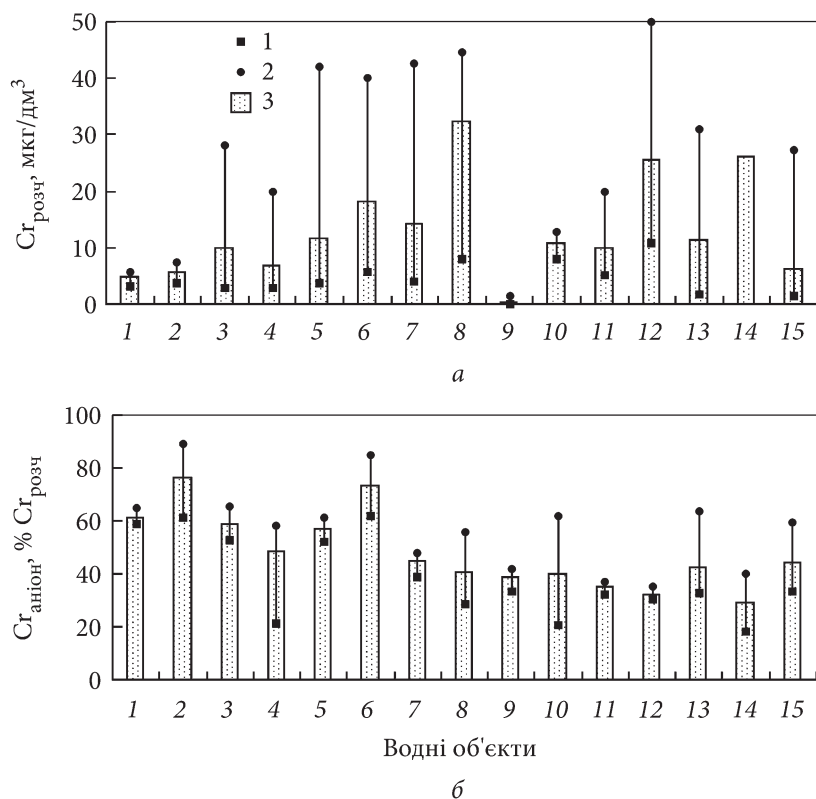


**Рис. 5.** Вміст  $\text{Mn}_{\text{лаб}}$  (крива 1) і  $\text{Mn}_{\text{розч}}$  (крива 2) у воді річок басейну р. Прип'яті залежно від концентрації ГР (крива 3) влітку (а) і восени (б) 2010 р. 1—9 — відповідно річки Словечна, Уборть, Ствига, Льва, Горинь, Стир, Простир, Стохід, Прип'ять (с. Сенчиці), 10 — канал Хабарище.

За результатами досліджень, які проводились протягом 1994—2022 рр., встановлено, що частка  $\text{Cr}(\text{III})$  у складі комплексних сполук з ГР ( $\text{Cr}_{\text{аніон}}$ ) змінювалась від 11,9 до 89,0 %  $\text{Cr}_{\text{розч}}$  (див. рис. 6, б). У водосховищах Дніпровського каскаду відносний вміст  $\text{Cr}_{\text{аніон}}$  змінюється в середньому в межах 45—58 %  $\text{Cr}_{\text{розч}}$  (рис. 7).

**Цинк.** У досліджуваних водних об'єктах України концентрація  $\text{Zn}_{\text{розч}}$  за усередненими даними багаторічних досліджень змінюється від 9,1 до 63,9  $\text{мкг}/\text{дм}^3$  (рис. 8, а). Зростання концентрації  $\text{Zn}_{\text{розч}}$  в кінці 80-х і в середині 90-х років минулого століття було характерним для води Кременчуцького, Дніпровського і Каховського водосховищ (максимальні величини в межах 105—130  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ ) порівняно з вище розташованими Київським і Канівським водосховищами (відповідно 45,2 і 43,5  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ ). Високі концентрації  $\text{Zn}_{\text{розч}}$  характерні також для водних об'єктів м. Києва, які зазнають істотного антропогенного впливу. Серед них слід відмітити передусім оз. Тельбін та озера системи Опечень, в яких максимальна концентрація  $\text{Zn}_{\text{розч}}$  досягала 94 і 142  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ .

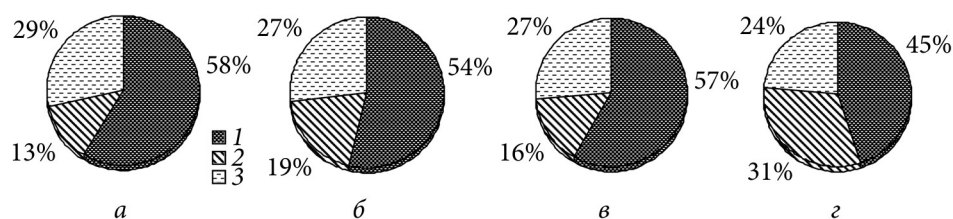
Частка аніонних комплексів цинку ( $\text{Zn}_{\text{аніон}}$ ) змінюється в широких межах і становить у середньому 6,0—58,5 %  $\text{Zn}_{\text{розч}}$  (рис. 8, б). Як і у випадку з іншими досліджуваними металами, вона зростає у поверхневих водах з високим вмістом ГР. Так, у водосховищах Дніпровського каскаду вона становить у середньому 39,8—58,5 %  $\text{Zn}_{\text{розч}}$ , а за максимальними показниками досягає 68,0—76,5 %  $\text{Zn}_{\text{розч}}$ . Найнижчі величини відносного вмісту  $\text{Zn}_{\text{аніон}}$  характерні для річок Тиса і Либідь (за усередненими показниками 13,0 і 6,0 %  $\text{Zn}_{\text{розч}}$ ). У цих річках концентрація ГР не перевищує в середньому відповідно 6,2 і 6,9  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Тобто можна зазначити, що зі зниженням концентрації ГР частка аніонних комплексів  $\text{Zn}(\text{II})$  також істотно знижується. Певною мірою це простежується на прикладі дніпровських водосховищ. Вниз по каскаду частка  $\text{Zn}_{\text{аніон}}$ , за усередненими показниками, знижується з 58,5 до 39,8 %  $\text{Zn}_{\text{розч}}$ , тобто майже у 1,5 раза, що пояснюється



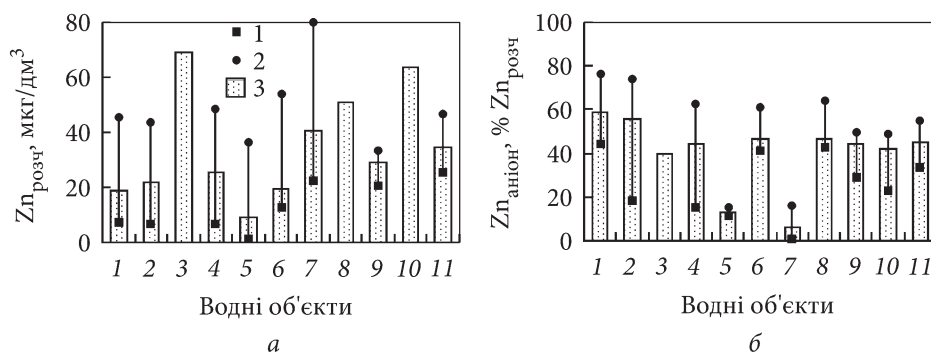
**Рис. 6.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Cr(III) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів) Cr(III), %  $C_{\text{розч}}^{\text{Cr(III)}}$  (б). 1 — р. Прип'ять, 2012—2013 рр.; 2 — річки басейну Прип'яті, 2012—2013 рр.; 3 — Київське водосховище, 2009—2010 рр.; 4 — Канівське водосховище, 2012—2013, 2016 рр.; 5 — Кременчуцьке водосховище, 1992—1994 рр.; 6 — Дніпровське водосховище, 2009 р.; 7 — Каховське водосховище, 1994 р.; 8 — Кілійська дельта Дунаю, 1987 р.; 9 — р. Тиса, 2015—2016 рр.; 10 — р. Десна, с. Хотятівка, 2011—2012 рр.; 11 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 12 — оз. Тельбін, м. Київ, 2008—2010, 2017 рр.; 13 — озера системи Опечень, 2015, 2021—2022 рр.; 14 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2012, 2017—2019 рр.; 15 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.

зниженням концентрації ГР. За одними оцінками вона знижується в середньому з 22,0 до 9,0  $\text{мг/дм}^3$ , за іншими — з 15,5 до 7,6  $\text{мг/дм}^3$ , тобто приблизно вдвічі. До цього слід додати, що Zn(II) утворює з ГР порівняно слабкі за стійкістю комплексні сполуки [42].

У малих водоймах м. Києва частка  $Zn_{\text{аніон}}$  виявилась помітно нижчою (40,0—46,5 %  $Zn_{\text{розч}}$ ), ніж, скажімо, у верхніх водосховищах Дніпровського каскаду та деяких річках, що пояснюється, з одного боку, невисокими значеннями концентрації ГР, а з іншого, їхньою високою біопродуктивністю та збільшенням частки органічних речовин-екзометаболітів у загальному складі РОР. Зниження частки аніонних комплексів Zn(II) в літньо-осінню пору року характерне як для водосховищ Дніпровського каскаду, так і особливо для малих водойм м. Києва через зростання кон-



**Рис. 7.** Масова частка аніонних (1), катіонних (2) і нейтральних (3) комплексних сполук Cr(III) відповідно з кислотною (переважають ГР), основною (домінують білковоподібні сполуки) та нейтральною (основу складають вуглеводи) групами РОР у воді Київського (а), Канівського (б), Кременчуцького (в) і Каховського (г) водосховищ (за усередненими величинами вмісту, % Cr<sub>розч</sub>)

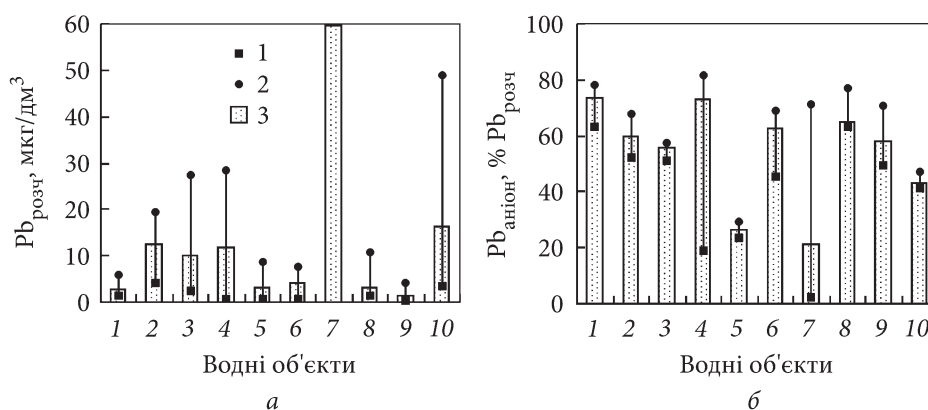


**Рис. 8.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Zn(II) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів) Zn(II), % Zn<sub>розч</sub> (б). 1 — Київське водосховище, 2008—2010 рр.; 2 — Канівське водосховище, 2007—2010 рр.; 3 — Каховське водосховище, літо і осінь 1994 р.; 4 — Кілійська дельта Дунаю, 1990—1993 рр.; 5 — р. Тиса, 2015—2016 рр.; 6 — р. Десна, с. Хотянівка, 2006—2007 рр.; 7 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 8 — оз. Тельбін, м. Київ, 2007—2009 рр.; 9 — оз. Вербне, м. Київ, 2008 р.; 10 — озера системи Опечень, м. Київ, 2015 р.; 11 — оз. Йорданське, м. Київ, 2008 р.

центрації органічних речовин-екзометаболітів, які також здатні зв'язувати Zn(II) у відповідні комплекси.

**Плюмбум.** У незабруднених поверхневих водах концентрація Pb(II) змінюється зазвичай від десятих часток до кількох мікрограмів в 1 дм<sup>3</sup>. У водних об'єктах України, які досліджувались нами, вміст розчинного плумбуму (Pb<sub>розч</sub>) змінюється в середньому від 2,9 до 16,3 мкг/дм<sup>3</sup> (рис. 9, а). Найбільш забрудненою сполуками Pb(II) виявилась р. Либідь у м. Києві, у воді якої усереднена його концентрація становить 59,6 мкг/дм<sup>3</sup>, а максимальна досягає 108,4 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для Pb(II) характерний доволі високий ступінь зв'язування у комплекси з ГР у досліджуваних водних об'єктах, за винятком річок Тиса і Либідь (рис. 9, б). В останніх частка аніонних комплексів плумбуму (Pb<sub>аніон</sub>) становила в середньому 27,0 і 21,5 % Pb<sub>розч</sub>. В решті досліджуваних



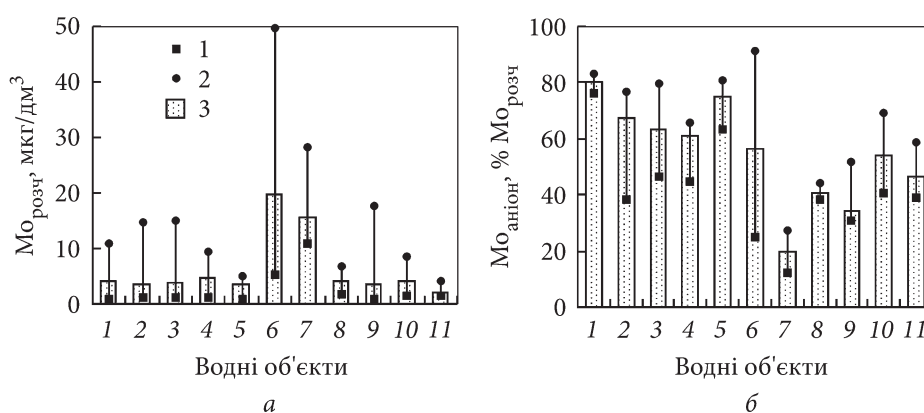
**Рис. 9.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Pb(II) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки аніонної фракції (аніонних комплексів) Pb(II), %  $Pb_{розч}$  (б). 1 — Київське водосховище, 2006—2010 рр.; 2 — Канівське водосховище, 2006—2010 рр.; 3 — Каховське водосховище, літо і осінь 1994 р.; 4 — Кілійська дельта Дунаю, 2009—2010 рр.; 5 — р. Тиса, 2015—2016 рр.; 6 — р. Десна, с. Хотянівка, 2008—2009 рр.; 7 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 8 — оз. Тельбін, м. Київ, 2008—2010, 2017 рр.; 9 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2010, 2012, 2017, 2019 рр.; 10 — озера системи Опечень, м. Київ, 2015 р.

водних об'єктів відносний вміст зазначених комплексів змінювався в межах 41,2—78,3 %  $Pb_{розч}$ . У водних об'єктах з високою концентрацією ГР частка  $Pb_{аніон}$  була максимальною і знаходилась в інтервалі 52,4—78,3 %  $Pb_{розч}$ . Це значною мірою відрізняється від результатів моделювання співіснуючих форм  $Pb_{розч}$ , які наведені в роботі [42]. Розрахунки показують, що частка аніонних комплексних сполук цього металу у поверхневих водах не перевищує 0,5—3,9 %  $Pb_{розч}$ . Напевно, така різниця між розрахованими даними і результатами натурних досліджень викликана тим, яку величину умовної константи стійкості комплексів Pb(II) з ГР ( $\beta'$ ) використано у розрахунках.

**Молібден.** У досліджуваних водних об'єктах України вміст розчинного молібдену ( $Mo_{розч}$ ) зазвичай не перевищує 20  $mg/dm^3$  (рис. 10, а).

Виняток становлять річки Стугна і Либідь. Підвищені концентрації  $Mo_{розч}$  в р. Стугні зумовлені його надходженням із золівдвалів Трипільської ТЕС, переважно у вигляді  $MoO_4^{2-}$ -аніонів, частка яких становила 26,5—73,0 %  $Mo_{розч}$ . Річка Либідь (м. Київ) відноситься до забруднених водних об'єктів мегаполісу.

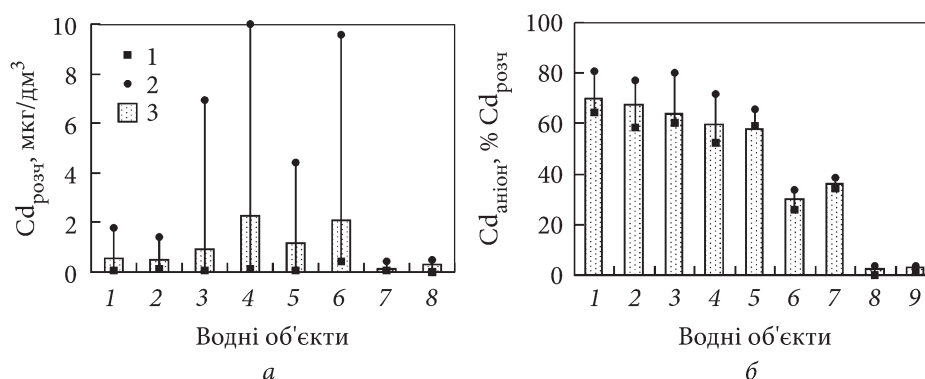
У більшості з досліджуваних водних об'єктів України молібден входить до складу комплексних сполук з ГР, частка яких становить 12,5—94,4 %  $Mo_{розч}$  (рис. 10, б). Максимальні її показники характерні для водних об'єктів з підвищеною концентрацією ГР, натомість в озерах м. Києва вона була дещо нижчою (див. рис. 10, б). У річках Стугна і Либідь ця частка виявилась мінімальною через їхнє істотне забруднення та порівняно невисокий вміст ГР.



**Рис. 10.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Mo(VI) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки його комплексів з ГР, % Mo<sub>розч</sub> (б). 1 — р. Припять, с. Сваловичі, 2012—2013 рр.; 2 — Київське водосховище, 2010 р.; 3 — Канівське водосховище, 2006—2013, 2016 рр.; 4 — Кілійська дельта Дунаю, 2012—2013, 2019 рр.; 5 — р. Десна, с. Хотянівка, 2011—2012 рр.; 6 — р. Стugna, 2011—2012 рр.; 7 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.; 8 — оз. Тельбін, м. Київ, 2008—2010, 2017 рр.; 9 — оз. Вербне, м. Київ, 2008—2010, 2012, 2017—2018 рр.; 10 — озера системи Опечень, м. Київ, 2015 р.; 11 — Горіхуватський ставок № 5, 2016 р.

Добре відомо, що висока спорідненість Mo(VI) до кисню і знаходження його у складі оксоаніону MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> зумовлюють значну інертність цього металу при утворенні комплексів з іншими лігандами. Однак комплексоутворення молібдену з органічними лігандами природного походження відбувається, що підтверджується результатами експериментальних і натурних досліджень. Про це йдеться у раніше опублікованій нами статті [34]. Таке комплексоутворення відбувається за участі Mo(V) після відновлення MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Оскільки Mo(V) у природному водному середовищі може знаходитись у вигляді MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>, то цілком очевидно, що саме ця форма молібдену здатна зв'язуватись у комплекси з органічними лігандами, у тому числі з ГР. До цього ж слід враховувати, що ГР, завдяки їхнім відновлювальним властивостям, здатні до відновлення Mo(VI) до Mo(V) [30, 31]. Зокрема, за допомогою метода електронного парамагнітного резонансу було виявлено взаємодію Mo(VI) і Mo(V) з ГК [28]. Стабільну асоціацію між молібденом і водним гумусом виявлено шляхом хроматографічних досліджень з використанням йонообмінних смол XAD і целюлозного аніоніту ДЕАЕ [11].

**Кадмій.** Дослідження співіснуючих форм розчинного кадмію (Cd<sub>розч</sub>) доволі обмежені. Вони стосуються водосховищ Дніпровського каскаду (1992—1994 рр.), Дніпровсько-Бузького лиману (1994 р.), деяких річок басейну Тиси (2015—2016 рр.) і водних об'єктів м. Києва (озера системи Опечень, 2015 р., р. Либідь, 2014 р.). Результати досліджень наведено на рисунку 11. Концентрація Cd<sub>розч</sub> у дніпровських водосховищах становила 0,1—10,4 мкг/дм<sup>3</sup> (див. рис. 11, а).



**Рис. 11.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Cd(II) у поверхневих водних об'єктах України (а) і частки його аніонних комплексів з ГР, %  $Cd_{розч}$  (б). 1—5 — водосховища Дніпровського каскаду (Київське, Канівське, Кременчуцьке, Дніпровське і Каховське), 1992—1994 рр.; 6 — Дніпровсько-Бузький лиман, 1994 р.; 7 — р. Тиса, 2015—2016 рр.; 8 — озера системи Опечень, м. Київ, 2015 р.; 9 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.

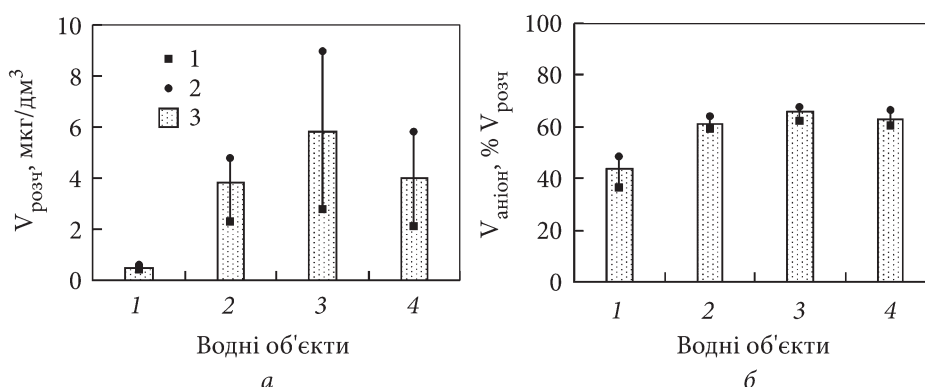
Найбільш забрудненим сполуками Cd(II) виявилось на той час Дніпровське водосховище, яке знаходиться у промисловому регіоні. Річки басейну Тиси характеризуються доволі низьким вмістом  $Cd_{розч}$ , який не перевищує 0,6 мкг/дм<sup>3</sup>. Це ж стосується і озер системи Опечень, в яких максимальна концентрація  $Cd_{розч}$  досягає 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>. Доволі забруднена кадмієм р. Либідь, вміст  $Cd_{розч}$  у воді якої варіює в межах 8,0—29,1 мкг/дм<sup>3</sup> (у середньому 16,9 мкг/дм<sup>3</sup>).

У водоймах з підвищеним вмістом ГР, до яких належать водосховища Дніпровського каскаду, частка  $Cd_{аніон}$  виявилась доволі високою — в середньому 57,6—70,0 %  $Cd_{розч}$  (див. рис. 11, б). У воді Дніпровсько-Бузького лиману вона знизилась до 30,0 %  $Cd_{розч}$ , що пояснюється підвищеним вмістом  $Cl^-$ -йонів. Приблизно такі самі показники характерні для р. Тиси. В озерах системи Опечень і р. Либідь, які зазнають постійного антропогенного впливу, частка аніонних комплексів Cd(II) виявилась мінімальною і не перевищувала в середньому 2,5—2,8 %  $Cd_{розч}$ .

**Ванадій.** Вміст ванадію в незабруднених поверхневих водах не перевищує декількох мікрограмів в 1 дм<sup>3</sup>. У досліджуваних нами водних об'єктах концентрація розчинного ванадію ( $V_{розч}$ ) змінювалась у межах 0,4—9,0 мкг/дм<sup>3</sup>, складаючи в середньому 0,5—5,8 мкг/дм<sup>3</sup> (рис. 12, а).

За результатами наших досліджень встановлено, що  $V_{розч}$  мігрує переважно у складі комплексних сполук з ГР. Частка таких комплексів у воді досліджуваних водних об'єктів змінювалась у межах 36,8—67,9 %  $V_{розч}$  (рис. 12, б).

Необхідно зазначити, що зв'язування ванадію в комплекси з ГР не відбувається таким же чином, як, наприклад, катіонів металів ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  та ін.), оскільки в окиснювальних умовах поверхневих природних вод він може знаходитись у вигляді оксоаніону  $HVO_4^{2-}$ .



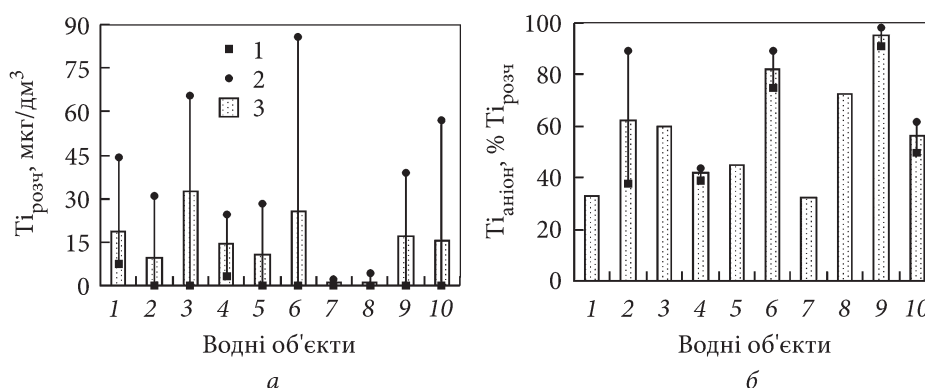
**Рис. 12.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми  $V(V)$  у деяких поверхневих водних об'єктах України (а) і частки його аніонних комплексів з ГР, %  $V_{розч}$  (б). 1 — Канівське водосховище, затока Оболонь, 2003 р.; 2 — Кілійська дельта р. Дунаю, 2003 р.; 3 — р. Рось, поблизу м. Біла Церква, 2003 р.; 4 — р. Ступна, ближче до м. Києва, 2003 р.

Від'ємний заряд в  $\text{HVO}_4^{2-}$  інгібує утворення сильних електростатичних зв'язків з ГР, які також негативно заряджені (хоча ковалентні хімічні зв'язки потенційно можливі). Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було встановлено, що у складі фульватних комплексів ванадій знаходиться у вигляді ванадил-йону  $\text{VO}^{2+}$ . Оскільки ГК і ФК характеризуються відновлювальними властивостями [31], то, цілком вірогідно, що спочатку відбувається відновлення  $V(V)$  до  $V(IV)$  з наступним зв'язуванням  $\text{VO}^{2+}$  в комплекси за участі карбоксильних груп ГР [39].

**Титан.** Науковий інтерес до цього хімічного елемента постійно зростає, адже широке використання наночастинок титану ( $\text{TiO}_2$ ) у різних сферах зумовлює необхідність дослідження їхнього впливу на живі організми. З'ясовано, що вони проявляють токсичний вплив на бактерії, водорості, безхребетних тварин, риб, а також на ссавців [23, 50]. Токсичність наночастинок  $\text{TiO}_2$  зростає зі зменшенням їхнього розміру. Наявність наночастинок  $\text{TiO}_2$  у воді може впливати на поглинання інших токсикантів живими організмами. Наприклад, за їхньої присутності акумуляція  $\text{Cd}(II)$  коропом на 146 % більша, ніж у контролі, де вони були відсутні [58].

Дослідження співіснуючих форм титану у поверхневих водах України проводили протягом 2012—2015 рр. Частка титану у складі завислих речовин ( $\text{Ti}_{зав}$ ) у воді річок України становить 62,3—88,6 % його загального вмісту. Концентрація розчинного титану ( $\text{Ti}_{розч}$ ) у водних об'єктах України змінюється у доволі широкому інтервалі величин — від аналітичного нуля до 86,0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (рис. 13, а).

Частка титану у складі аніонних комплексних сполук ( $\text{Ti}_{аніон}$ ) також знаходилась у широкому інтервалі величин — 32,3—98,5 %  $\text{Ti}_{розч}$  (рис. 13, б). З отриманих результатів досліджень важко зробити однозначний вис-



**Рис. 13.** Граничні (1, 2) та усереднені (3) величини концентрації розчинної форми Тi(IV) у деяких поверхневих водних об'єктах України (а) і частки його аніонних комплексів з ГР, % Тi<sub>розч</sub> (б). 1 — р. Цир (басейн р. Прип'яті), 2012—2013 рр.; 2 — Канівське водосховище, 2012—2013 рр.; 3 — Кілійська дельта р. Дунаю, 2012 р.; 4 — р. Десна, с. Хотянівка, 2012 р.; 5 — Юрпільське водосховище на р. Гірський Тікич, 2012 р.; 6 — Денишівське водосховище на р. Тетерев, 2012—2013 рр.; 7 — оз. Йорданське, м. Київ, 2012 р.; 8 — оз. Вербне, м. Київ, 2012 р.; 9 — Китаївські ставки, м. Київ, 2014 р.; 10 — р. Либідь, м. Київ, 2014 р.

новок щодо впливу концентрації ГР на частку Тi<sub>аніон</sub>, оскільки, на нашу думку, досліджено недостатню кількість водних об'єктів з різним вмістом ГР. Наприклад, у Канівському водосховищі вміст ГР зростає у весняно-літній період до доволі високих величин 36—53 мг/дм<sup>3</sup> — за середнього їхнього вмісту 22 мг/дм<sup>3</sup>. У свою чергу, частка Тi<sub>аніон</sub> також змінюється в широкому інтервалі величин — від 37,9 до 89,4 % Тi<sub>розч</sub>. У таких водних об'єктах, як Китаївські ставки (м. Київ) і Денишівське водосховище на р. Тетерев, високі величини відносного вмісту Тi<sub>аніон</sub> (відповідно 92,3—98,5 % і 75—89 % Тi<sub>розч</sub>) проявлялись протягом усього періоду досліджень, хоча вони характеризуються невисокими показниками концентрації ГР. Отже, можна стверджувати, з одного боку, про важливу роль ГР у міграції титану в розчиненому стані, а з іншого, про відсутність помітної залежності між вмістом ГР у воді і часткою Тi<sub>аніон</sub>. Проведення додаткових досліджень може сприяти виявленню тіснішого взаємозв'язку між цими показниками.

## Висновки

Гумусові речовини — найпоширеніша група природних органічних речовин поверхневих вод, які значною мірою впливають на стан водних об'єктів у цілому і на якість води в них. Важлива функція гумусових речовин — це їхня здатність до детоксикації токсикантів різної хімічної природи, зокрема важких металів та органічних ксенобіотиків, за рахунок комплексоутворення та зв'язування в адукти.

Результати багаторічних досліджень гумусових речовин у різнотипних водних об'єктах України (річки, озера, водосховища, малі водойми

урбанізованої території тощо) показали, що за рахунок комплексоутворення з ними більша частина досліджених нами металів (Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Mo, Cd, V, Ti) виявилась у складі аніонних комплексних сполук. Частка таких комплексів залежить значною мірою від концентрації гумусових речовин у тому чи іншому водному об'єкті, а також від хімічних властивостей самих металів. У водних об'єктах з підвищеним вмістом гумусових речовин зазначена частка найбільша. До таких відносяться річки басейну Прип'яті та водосховища Дніпровського каскаду. У річках і водоймах з низьким вмістом гумусових речовин вона істотно знижується, як це було встановлено для Pb(II) і Cd(II) у воді р. Тиси, та набуває найменших значень у водних об'єктах урбанізованої території, до яких відносяться озера і ставки м. Києва.

Переважне зв'язування металів у комплекси з гумусовими речовинами слід розглядати як важливий екологічний чинник, оскільки це впливає на їхню міграційну здатність і розподіл між співіснуючими формами, біодоступність і токсичність для гідробіонтів. У більшості випадків, як показують багаточисленні результати експериментальних досліджень, відбувається зниження концентрації так званих «вільних» (гідратованих) йонів металів як найбільш токсичної їхньої фракції. Високомолекулярні фракції гумусових речовин розглядаються як важливі сорбенти для різноманітних токсикантів, які здатні виводити їх з водного середовища через седиментацію.

#### Список використаної літератури

1. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
2. 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.
3. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев: Наук. думка, 1981. 140 с.
4. Набиванец Б.И., Осадчий В.И., Осадча Н.М., Набиванец Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ: Наук. думка, 2007. 456 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высш. шк., 2001. 463 с.
6. Пат. 75995 Україна, МПК<sup>51</sup> (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка: винахідник Жежеря В.А., власник Інститут гідробіології НАН України. № у 2012 05246; заяв. 27.04.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/ktvsh\\_2016\\_15%282%29\\_\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/ktvsh_2016_15%282%29__10)
7. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ. *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 47, № 9. С. 1613—1617.
8. Стан водних об'єктів урбанізованих територій. Озера системи Опечень / За ред. д.х.н. проф. П.М. Линника. Київ: Інститут гідробіології НАН України, 2023. 175 с.
9. Adusei-Gyamfi J., Ouddane B., Rietveld L. et al. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: a critical review. *Water Research.* 2019. Vol. 160. P. 130—147.
10. Aguer J.P., Richard C., Andreux F. Effect of light on humic substances: Production of reactive species. *Analisis.* 1999. Vol. 27, N 5. P. 387—390.

11. Albéric P., Viollier E., Jezequel D. et al. Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 2000. Vol. 45, N 5. P. 1088—1096.
12. Al-Reasi H.A., Wood C.M., Smith D.S. Physicochemical and spectroscopic properties of natural organic matter (NOM) from various sources and implications for ameliorative effects on metal toxicity to aquatic biota. *Aquat. Toxicol.* 2011. Vol. 103. P. 179—190.
13. Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter / Ed. by Stuart E.G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. San Diego: Academic Press, 2003. 512 p.
14. Boguta P., Sokołowska Z. Zinc binding to fulvic acids: assessing the impact of pH, metal concentrations and chemical properties of fulvic acids on the mechanism and stability of formed soluble complexes. *Molecules.* 2020. Vol. 25. Article number 1297. 24 p.
15. Borpatragohain B., Sahoo S., Rai A. An overview on the impact, interaction and fate of xenobiotic-soil organic matter complexes. *Intern. J. Chem. Studies.* 2019. Vol. 7, N 3. P. 4935—4941.
16. Brinkmann T., Hörsch P., Sartorius D. et al. Photoformation of low-molecular-weight organic acids from brown water dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, N 18. P. 4190—4198.
17. Chianese S., Fenti A., Iovino P. et al. Sorption of organic pollutants by humic acids: a review. *Molecules.* 2020. Vol. 25, N 4. Article number 918.
18. De Laurentiis E., Minella M., Maurino V. et al. Effects of climate change on surface-water photochemistry: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. Vol. 21, N 20. P. 11770—11780.
19. Eshwar M., Srilatha M., Bhanu Rekha K. et al. Characterization of humic substances by functional groups and spectroscopic methods. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2017. Vol. 6, N 10. P. 1768—1774.
20. Fragouli P.G., Roulia M., Vassiliadis A.A. Macromolecular size and architecture of humic substances used in the dyes'adsorptive removal from water and soil. *Agronomy.* 2023. Vol. 13. Article number 2926. 20 p.
21. Frimmel F.H. Impact of light on the properties of aquatic natural organic matter. *Environ Intern.* 1998. Vol. 24, N 5—6. P. 559—571.
22. Frimmel F.H. Photochemical aspects related to humic substances. *Ibid.* 1994. Vol. 20, N 3. P. 373—385.
23. Handy R.D., Owen R., Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology.* 2008. Vol. 17, N 5. P. 315—325.
24. Hriciková S., Kožárová I., Hudáková N. et al. Humic substances as a versatile intermediary. *Life.* 2023. Vol. 13. Article number 858. 25 p. <https://doi.org/10.3390/life13040858>
25. Humic substances in soil, sediment and water. Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. 692 p.
26. Ivanova B., Spiteller M. Binding affinity of terrestrial and aquatic humics toward organic xenobiotics. *J. Environ. Chem. Engineering.* 2016. Vol. 4, N 1. P. 498—510.
27. Klucáková M. Size and charge evaluation of standard humic and fulvic acids as crucial factors to determine their environmental behavior and impact. *Front. Chem.* 2018. Vol. 6. Article 235. 8 p.
28. Lakatos B., Tibai T., Meisel J. EPR spectra of humic acids and their metal complexes. *Geoderma.* 1977. Vol. 19. P. 319—338.
29. Lee S., Roh Y., Koh D.-C. Oxidation and reduction of redox-sensitive elements in the presence of humic substances in subsurface environments: A review. *Chemosphere.* 2019. Vol. 220. P. 86—97.
30. Linnik P., Osadchyi V., Osadcha N. Photochemical processes in surface water bodies and their potential impacts on the chemical composition of water: A review. *Lakes and Reservoirs: Research & Management.* 2023. Vol.28, N 1. e12436. 15 p.

31. Linnik P., Osadchyi V., Osadcha N., Linnik R. Redox potential as an important characteristic of the chemical and biological state of surface waters (review). *Chemistry and Ecology*. 2023. Vol. 39, N 6. P. 640—672.
32. Linnik P.M., Iskra I.V. Application of anodic stripping voltammetry to the investigation of the physicochemical state of cadmium in surface water in the Ukraine. *Microchem. J.* 1994. Vol. 50, N 2. P. 184—190.
33. 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.
34. Linnik P.N., Ignatenko I.I. Molybdenum in natural surface waters: content and forms of occurrence (a review). *Hydrobiol. J.* 2015. Vol. 51, № 4. P. 80—103.
35. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humus substances of surface waters and the peculiarities of their distribution among various fractions. *Hydrobiol. J.* 2013. Vol. 49, N 5. P. 90—111.
36. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humic substances in surface waters of the Ukraine. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83, N 13. P. 2715—2730.
37. Linnik P.N., Leshchinskaya A.A., Nabivanets B.I. Methodology for investigating coexisting forms of chromium in natural waters. *Hydrobiol. J.* 1989. Vol. 25, N 2. P. 91—96.
38. Lovley D.R., Fraga J.L., Blunt-Harris E.L. et al. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction. *Acta Hydroch. Hydrob.* 1998. Vol. 26. P. 152—157.
39. Lu X.Q., Johnson W.D., Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: an ESR and <sup>51</sup>V NMR study. *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32. P. 2257—2263.
40. Mohamed A., Yu L., Fang Y. et al. Iron mineral-humic acid complex enhanced Cr(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1. *Chemosphere*. 2020. Vol. 247. Article number 125902.
41. Nardi S., Schiavon M., Francioso O. Chemical structure and biological activity of humic substances define their role as plant growth promoters. *Molecules*. 2021. Vol. 26. Article number 2256. 20 p.
42. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P et al. Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
43. Pacheco-Hernandez L., Peña-Méndez E.M., Havel J. Supramolecular interactions of humic acids with organic and inorganic xenobiotics studied by capillary electrophoresis. *Chemosphere*. 2003. Vol. 51, N 2. P. 95—108.
44. Perdue E.M. Metal binding by humic substances in surface waters — experimental and modeling constrains. *Metals in surface waters* / Ed. by Allen H.E., Garrison W.A., Luther G.W. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Press, 1998. P. 169—190.
45. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V. et al. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, N 11. P. 2477—2485.
46. Rodrigues A., Brito A., Janknecht P. et al. Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *J. Environ. Monit.* 2009. Vol. 11. P. 377—382.
47. Rodríguez F.J., Núñez L.A. Characterization of aquatic humic substances. *Water Environ. J.* 2011. Vol. 25. P. 163—170.
48. Senesi N. The role of humic substances in cycling of trace metals in terrestrial ecosystems. Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment. J. Weber et al. (Eds.). Proceed. 15th Intern. Symp. on Environmental Biogeochemistry. Polish Society of Humic Substances. Wrocław, 2001. P. 41—42.
49. Sharma A., Anthal R. Humic substances in aquatic ecosystems: a review. *Intern. J. Innovat. Res. in Sci., Engineer. and Technol.* 2016. Vol. 5, N 10. P. 18462—18470.
50. Sharma V.K. Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment. *J. Environ. Sci. and Health. Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2009. Vol. 44. P. 1485—1495.

51. Slavik I., Kostrowski D., Uhl W. Effect of solar radiation on natural organic matter composition in surface waters and resulting impacts on drinking water treatment. *Environmental Technology*. 2023. Vol. 44, N 11. P. 1549—1565.
52. Tian W., Yang Z., Zhang X. et al. Redox properties of humic substances under different environmental conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. Vol. 25. P. 25734—25743.
53. Tipping E. Cation binding by humic substances. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 434 p.
54. Valencia S., Marín J., Restrepo G. et al. Evaluation of photocatalytic degradation of a commercial humic acid in water using a simulated solar UV irradiation and monitoring the changes by size exclusion chromatography. *Water Sci. Tech. Water Supply*. 2011. Vol. 11, N 6. P. 692—698.
55. Vialykh E.A., Salahub D.R., Achari G. Metal ion binding by humic substances as emergent functions of labile supramolecular assemblies. *Environ. Chem.* 2020. Vol. 17. P. 252—265.
56. Wandruszka R. Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochem. Trans.* 2000, Vol. 2. 6 p.
57. Wotter S.E.T., Niencheski L.F.H., Milani M.R. Chemical speciation and dissolved iron in the pore water of Patos lagoon sediments — Brazil. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 29, N 3. P. 155—163.
58. Zhang X., Hongwen S., Zhang Z. et al. Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Chemosphere*. 2007. Vol. 67. P. 160—166.
59. Zhilin D.M., Schmitt-Kopplin P., Perminova I.V. Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances. *Environ. Chem. Lett.* 2004. Vol. 2, N 3. P. 141—145.

Надійшла 25.10.2024

*P.M. Linnik*, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Department,  
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,  
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, 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,  
Volodymyr Ivasyuk Avenue, 12, 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,  
Het'man Pavlo Skoropads'kiy Street, 12, Kyiv, 01033, Ukraine  
e-mail: rostyslavlinnik@knu.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

#### HUMIC SUBSTANCES AS AN IMPORTANT FACTOR IN METALS MIGRATION IN THE SURFACE WATERS OF UKRAINE

The article summarizes and discusses the results of long-term studies of the role of humic substances in the binding of a number of metals (Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Mo, Cd, V, Ti) in anionic complexes in various water bodies of Ukraine. It has been shown that the share of complex compounds of these metals increases significantly with the humic substances concentration. These include, first of all, the rivers of the Pripjat Basin and reservoirs of the Dnieper cascade. The relative content of each metal in the water of these water bodies (in % of the total concentration of  $M_{\text{dissolved}}$ ) reaches on average of Al — 63.3—83.0, Fe — 58.6—76.4, Cu — 63.0—78.2, Mn — 52.3—60.0, Cr — 44.6—76.5, Zn — 39.8—58.5, Pb — 55.8—73.4, Mo — 63.4—80.3, Cd — 57.6—70.0, V —  $\approx$  60.0, Ti — 33.2—62.5. With a decrease in the concentration of humic substances in water, the share of anionic complexes

decreases. Its lowest values are characteristic of water bodies in the urbanized areas that are subject to anthropogenic load and are characterized by a relatively low content of humic substances. It is emphasized that for some metals, the results of modeling and field studies of coexisting forms differ significantly. This depends largely on the values of the conditional stability constants of complexes with humic substances used in the calculations. The peculiarities of complexation of oxoanions ( $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{HVO}_4^{2-}$ ) with humic substances are considered separately.

**Keywords:** *humic substances, metals, complexation, anionic complexes, rivers, reservoirs, lakes, water bodies of urbanized territory.*