

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

*На правах рукопису*

ІСКРА ІГОР ВІКТОРОВИЧ

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ  
МІГРАЦІЇ КАДМІЮ У ВОДОСХОВИЩАХ ДНІПРА

11.00.07 – гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата географічних наук

Київ – 1995

АВ 33.683

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі гідрохімії Інституту гідробіології НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук  
ЛИННИК П.М.

Офіційні опоненти: доктор географічних наук, професор  
ГОРЕВ Л.М.  
доктор хімічних наук, с.н.с.  
САМЧУК А.І.

Провідна установа: Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН  
України, м.Київ

Захист відбудеться "28" ~~ГРУДНЯ~~<sup>00</sup> 1995 р. о 10<sup>00</sup> год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.02  
при географічному факультеті Київського національного  
університету ім.Т.Шевченка  
за адресою: 252127, МСП, Київ-127, вул. Васильківська,90

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці  
географічного факультету Київського  
національного університету ім.Т.Шевченка

Автореферат розісланий "28" ~~листопада~~ 1995 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат географічних наук  
В.К.Хільчевський

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00755393 (W)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Однією з найактуальніших проблем сучасності є охорона навколишнього середовища. Від її вирішення залежить існування і добробут не майбутніх поколінь, а вже тих, що живуть зараз. "Ніколи в історії від того, що ви робите або не робите, так багато не залежало для вас самих, для інших, для ваших дітей, для ваших онуків, для життя у всьому різноманітті його форм" – заявив Генеральний секретар ООН Бутрос Бутрос-Галі, відкриваючи останню конференцію ООН по навколишньому середовищу. За своєю важливістю проблема забруднення природних вод знаходиться в одному ланцюгу з проблемами озонових дір, тотального потепління клімату і знищення тропічних лісів.

Дослідження останніх років свідчать, про те, що якість води в природних водоймах визначається не тільки концентрацією біогенних речовин, але й вмістом в них мікроелементів, в першу чергу пріоритетних токсикантів. Однією з головних груп токсичного забруднення водойм є важкі метали (ВМ), які значно впливають на якість води. Цей вплив відбивається насамперед в збільшенні їх концентрації в воді, донних відкладах та біоті, що призводить, в кінцевому рахунку, до зниження продуктивності водних екосистем і потенційної небезпечності для людини. На відміну від органічних речовин, що піддаються деструкції, метали не зазнають подібних перетворень, а лише перерозподіляються між окремими компонентами водної екосистеми – водою, донними відкладами і біотою, що дозволяє вважати їх індикаторами антропогенного впливу на водний об'єкт. Зміна параметрів навколишнього середовища може бути причиною як зниження токсичності хімічних елементів, так і виключення їх прямого впливу на гідробіонтів та людину.

В залежності від умов водного середовища метали існують в різних ступенях окиснення і можуть знаходитись в істиннорозчинній, колоїдно-дисперсній формі або входити до складу мінеральної й органічної зависі. Кожна форма міграції характеризується різною biodоступністю і, як наслідок, токсичністю для гідробіонтів. Цим і пояснюється необхідність вивчення форм знаходження металів в природній воді.

Вибір кадмію був обумовлений його значенням для водних екосистем як пріоритетного токсиканта, особливо в умовах зростаючого антропогенного навантаження. В поверхневих водах України кадмій раніше практично не досліджувався.

відомості про його загальний вміст не дозволяють оцінювати вплив цього елемента на еколого-токсикологічний стан водного об'єкту. Однією з причин недостатнього вивчення кадмію є обмежене коло надійних й високочутливих методів його визначення в таких складних об'єктах, як природні води. Фотометричні методи і метод атомно-абсорбційної спектроскопії, які найбільш часто використовуються для визначення кадмію, вимагають попереднього концентрування проб і дозволяють визначати лише загальний вміст металу у воді, в той же час добре відомо, що токсичність водного середовища, забрудненого ВМ, для гідробіонтів визначається не тільки їх загальним вмістом, але також і фізико-хімічним станом. До найбільш токсичних форм відносять, як правило, вільні (гідратовані) іони металів і деякі їх гідросококомплекси. Зв'язування ж ВМ в комплекси з природними органічними лігандами дуже часто супроводжується зниженням їх токсичності або повним її зникненням.

Актуальність проблеми підтверджується також зростаючою кількістю публікацій з цієї теми у світовій науковій літературі.

Робота виконувалась в рамках держбюджетних тем Інституту гідробіології НАН України (тема №13: "Комплексна оцінка якості води і стан біоти водосховищ Дніпра при різних режимах експлуатації у зв'язку з їх реконструкцією та збільшенням водовіддачі" № держ. реєстрації 0194U023261, та теми №66: "Вивчити основні фізико-хімічні процеси, що впливають на якість води в водних екосистемах різного типу, з метою розробки заходів для її поліпшення" № держ. реєстрації 0194U023911), науково-дослідницьких проєктів Міжнародного наукового фонду Дж.Сороса №КЗР100: "Дослідження закономірностей міграції та трансформації сполук важких металів в прісноводних екосистемах (на прикладі водосховищ Дніпра)", Державного комітету України з питань науки та технологій №6.3/48: "Дослідження процесів трансформації сполук важких металів у водоймах різного типу з метою оцінки екологічного резерву їх стійкості" і Президії Національної Академії наук України (постанова №349-Б від 20.12.93): "Дослідження особливостей розподілу і форм міграції кадмію у водосховищах Дніпра".

**Мета і завдання роботи.** Основна мета роботи – дослідження вмісту та співвідношення різних форм кадмію в водосховищах Дніпра, закономірностей його міграції і просторово-часового розподілу в водоймах для оцінки їх сучасного еколого-токсикологічного стану і прогнозу його змін в умовах антропогенного впливу.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити високочутливу і селективну методику визначення концентрації співіснуючих форм кадмію в природних водах, в тому числі його вільних і зв'язаних іонів;
- дослідити просторово-часовий розподіл і співвідношення різних форм кадмію у воді водосховищ дніпровського каскаду;
- встановити роль деяких абіотичних факторів водного середовища (адсорбція на зависі, комплексоутворення з неорганічними і органічними лігандами, розчинений кисень, рН та ін.) в міграції й трансформації сполук кадмію у водосховищах Дніпра;
- вивчити роль окремих класів (груп) природних органічних речовин в зв'язуванні кадмію в комплексні сполуки і їх молекулярно-масовий розподіл;
- дослідити кінетику комплексоутворення й комплексоутворюючу здатність розчинених органічних речовин (РОР) дніпровських водосховищ відносно іонів кадмію (II).

**Наукова новизна.** Розроблена високочутлива і селективна методика інверсійно-вольтамперометричного визначення концентрації вільних (гідратованих) і зв'язаних з РОР іонів кадмію в прісних і солонуватих водах.

Вперше отримані дані про рівень забруднення водосховищ Дніпра сполуками кадмію. Дана характеристика його просторово-часового й міжфазового розподілу в досліджуваних водоймах.

Вперше досліджено ступінь зв'язування кадмію в комплекси з РОР в різні пори року і молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук цього металу.

Досліджена роль РОР і їх окремих груп в міграції кадмію у водосховищах Дніпра.

Вперше вивчена кінетика комплексоутворення і визначена потенційна комплексоутворююча здатність (КЗ) РОР дніпровських водосховищ відносно іонів  $Cd^{2+}$ , як важлива характеристика потенційної здатності водного середовища до їх детоксикації.

**Практичне значення роботи.** Результати дослідження співіснуючих форм кадмію в воді дніпровських водосховищ використані при оцінці їх сучасного еколого-токсикологічного стану і розробці прогнозу його змін в умовах антропогенного впливу.

Розроблена й запропонована методика інверсійно-вольтамперометричного визначення різних форм кадмію, яка може бути рекомен-

дована для широкого впровадження в науково-дослідницьких організаціях і природоохоронних службах, що займаються контролем екологічного стану водних об'єктів України. Особливо корисним може бути її використання для швидкого визначення вільних іонів  $Cd^{2+}$  як однієї з найбільш токсичних його форм.

Отримані дані про стан кадмію в водосховищах дніпровського каскаду можуть бути використані в хімії і технології водопідготовки для питних цілей, при розробці ефективних водоохоронних заходів, оптимізації режиму попусків води в водосховищах Дніпра, а також в водній токсикології при розшифруванні механізму впливу кадмію на гідробіонтів.

**Апробація роботи.** За матеріалами дисертації опубліковано 14 робіт. Основні результати доповідались й обговорювались на:

- Міжнародному симпозиумі "Антропогенна екологія шельфу, гирл річок й естуаріїв", 12–17 жовтня 1992 р., Одеса, Україна;
- XV Менделєєвському з'їзді з загальної і прикладної хімії, 24–29 травня 1993 р., Мінськ, республіка Беларусь;
- Міжнародних курсах з основ менеджменту озер, 11–23 жовтня 1993 р., Тіхань, Угорщина;
- Першому гідроекологічному з'їзді України, 16–19 листопада 1993 р., Київ, Україна;
- IV конференції "Електрохімічні методи аналізу", 26–28 січня 1994 р., Москва, Росія;
- II Всеросійській конференції "Еколого-економічні основи безпечної життєдіяльності", 21–23 червня 1993 р., Новосибірськ, Росія;
- IV Міжнародному симпозиумі з питань зарегульованих водотоків, 3–6 серпня 1994 р., Чеське Будейовице, Чехія;
- Першому Міжнародному симпозиумі "Екологія великих річок", 18–22 квітня 1995 р., Кремц, Австрія;
- V СЕТАК–Європа конгресі "Екологія і вразливі екосистеми" 25–28 червня 1995 р., Копенгаген, Данія;
- II Міжнародній спеціалізованій конференції з розсіяного забруднення, 13–18 серпня 1995 р., Брно, Прага, Чехія;
- Всеукраїнській конференції "Комплексні сполуки в аналізі", присвяченій 90-річчю з дня народження акад. А. К. Бабка, 18–21 вересня 1995 р., Київ, Україна;

За цикл робіт "Охорона і збереження водних й земельних ресурсів України автор (в співавторстві) відзначений премією Національної Академії наук для молодих вчених (Київ, 1995).

### На захист виносяться такі положення.

1. Високочутливий й селективний інверсійно-вольтамперометричний метод визначення нанограмових кількостей кадмію в поверхневих водах.
2. Закономірності просторово-часового й міжфазового розподілу кадмію в воді водосховищ Дніпра.
3. Вміст та співвідношення різних форм кадмію в водосховищах Дніпра, ступінь його зв'язування в комплекси з РОР і розподіл серед комплексних сполук різної молекулярної маси.
4. Роль розчинених органічних речовин і їх окремих груп в зв'язуванні кадмію в комплекси в воді водосховищ Дніпра в різні пори року.
5. Особливості кінетики процесу комплексоутворення й потенційної комплексоутворюючої здатності РОР водосховищ Дніпра відносно іонів  $Cd^{2+}$ .

Структура й об'єм роботи. Дисертація викладена на 142 сторінках машинописного тексту й складається з вступу, п'яти глав, закінчення, висновків та списку літератури, що нараховує 146 найменувань (у тому числі 85 робіт зарубіжних авторів); в дисертації є 28 малюнків і 25 таблиць.

### Особистий вклад автора.

Участь автора полягала в розробці високочутливої і селективної методики визначення кадмію в поверхневих водах, проведенні аналізів, обробці і узагальненні одержаних результатів.

### **ЗМІСТ РОБОТИ**

У вступі наведена загальна характеристика дисертаційної роботи, обґрунтована актуальність проблеми, викладені основна мета й завдання роботи, а також положення, що виносяться на захист.

В першій главі дисертації на основі аналізу літературних джерел обговорюються закономірності розподілу й міграції кадмію в поверхневих водах суходолу різних регіонів світу, в тому числі й таких, що зазнають значного антропогенного навантаження. Розглянута токсичність різних форм кадмію для гідробіонтів, механізм токсичної дії, а також роль різних абіотичних факторів в детоксикації водного середовища, забрудненого сполуками кадмію.

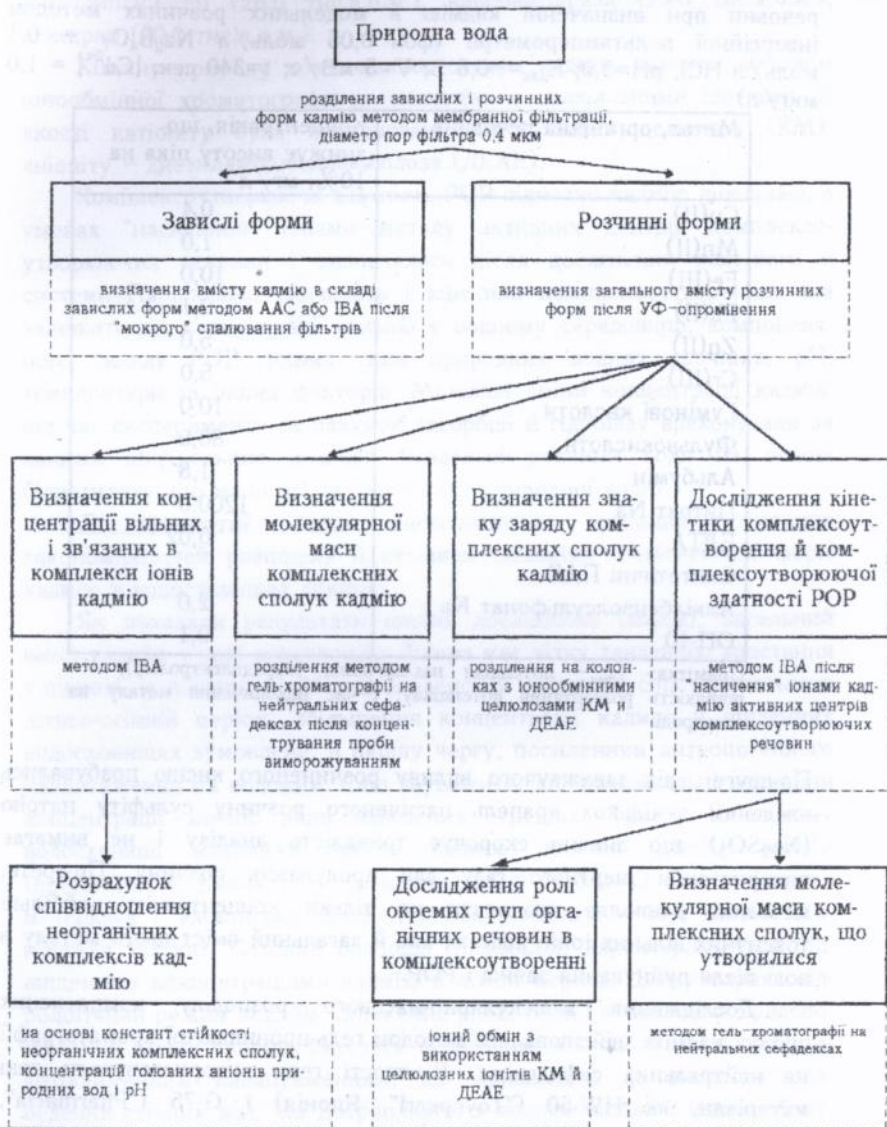
У другій главі дана фізико-географічна характеристика об'єктів дослідження.

Третя глава присвячена методам вивчення і матеріалам по формах міграції кадмію в водосховищах Дніпра.

Результати роботи ґрунтовані на матеріалі, що був зібраний під час наукових експедицій на водосховища Дніпра на протязі 1992-1995 років. Загальний вміст кадмію і концентрації його співіснуючих форм були визначені в 333 пробах води, в 45 з яких проводилось детальне дослідження комплексних сполук металу (молекулярно-масовий розподіл, хімічна природа). Проби води відбирались з двох горизонтів у відповідності з існуючою сіткою станцій.

Вивчення форм міграції кадмію здійснювалось за схемою, поданою на мал.1. Схема передбачає розділення співіснуючих форм металу на завислі і розчинні з подальшим детальним вивченням останніх. Розчинні форми диференціювались нами на вільні (гідратовані) іони кадмію і його комплексні сполуки з РОР з наступним дослідженням їх молекулярної маси і хімічної природи.

Особлива увага приділялась визначенню вмісту іонів  $Cd^{2+}$ , що не були зв'язані з РОР, тому що саме ця форма кадмію розглядається як одна з найбільш біодоступних і потенційно небезпечних для гідробіотів. З цією метою була розроблена методика визначення "вільних" іонів кадмію в природних водах, в основу якої був покладений метод анодної інверсійної вольтамперометрії з використанням ртутного плівкового електроду. Були досліджені оптимальні умови визначення кадмію: форма електроду, рН розчину, потенціал та тривалість накопичення, швидкість розгортання потенціалу. Також вивчався вплив деяких ВМ і органічних сполук, що найчастіше зустрічаються в природних водах, на визначення кадмію (табл.1). Проблема необхідності маскування виникла лише в зв'язку з наявністю в воді іонів  $Pb^{2+}$ . Заважаючий вплив свинцю є помітним при його концентрації 10 мкг/л і більше. Найефективнішим для маскування іонів свинцю є 0,2% розчин желатини на фоні боратного буферу (рН=8). Межа визначення кадмію складає  $1,2 \times 10^{-10}$  моль/л. Помилка визначення не перевищує  $\pm 9,5\%$ . Особливості методики полягають в тому, що, по-перше, аналіз здійснюється при значеннях рН, характерних для природних вод, внаслідок чого можливість порушення рівноваги між різними формами металу найменша, а отримувані дані дають реальну картину його стану.



Мал. 1. Схема дослідження стану кадмію в поверхневих водах суходолу. ААС—атомно-абсорбційна спектроскопія, ІВА—інверсійна вольтамперометрія, КМ—карбоксиметилцелюлоза, ДЕАЕ—диетиламіноетилцелюлоза.

Таблиця 1. Заважаючий вплив деяких важких металів і органічних речовин при визначенні кадмію в модельних розчинах методом інверсійної вольтамперометрії (фон-0,05 моль/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ ,  $\text{pH}=8,0$ ;  $E_{\text{навк}}=-0,8$  В;  $V=5$  мВ/с;  $t=340$  сек;  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0$  мкг/л)

Метал, органічна речовина	Концентрація, що знижує висоту піка на 10%, мг/л
Cu(II)	0,4
Mn(II)	1,0
Fe(III)	10,0
Pb(II)	0,1
Zn(II)	5,0
Cr(III)	5,0
Гумінові кислоти	10,0
Фульвокислоти	80,0
Альбумін	1,8
Цитрат Na	1200,0
ЕДТА	0,02
Синтетичні ПАР :	
Алкілбензолсульфонат Na	2,0
ОП-10	0,1

Примітка:  $E_{\text{навк}}$  – потенціал накопичення (переделектролізу);  $V$  – швидкість розгортання потенціалу;  $t$  – час накопичення металу на електроді.

По-друге, від заважаючого впливу розчиненого кисню позбувались введенням декількох крапель насиченого розчину сульфїту натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), що значно скорочує тривалість аналізу і не вимагає використання інертного газу для продування розчину. По-третє, методика дозволяє визначати не тільки концентрацію найбільш токсичних вільних іонів кадмію, але й загальний вміст цього металу в воді після руйнування завсі і РОР.

Дослідження молекулярно-масового розподілу комплексних сполук кадмію здійснювалось методом гель-проникаючої хроматографії на нейтральних сефадексах. В якості геля використовували такі матеріали, як HW-50 ("Тоуорепарл", Японія) і G-75 ("Pharmacia", Швеція). Колонки з гелем попередньо калібрували, використовуючи органічні речовини з відомою молекулярною масою: глюкоза (180 а.о.м.), поліетиленгліколь (1,5 тис. а.о.м.), інсулін (5,8 тис. а.о.м.),

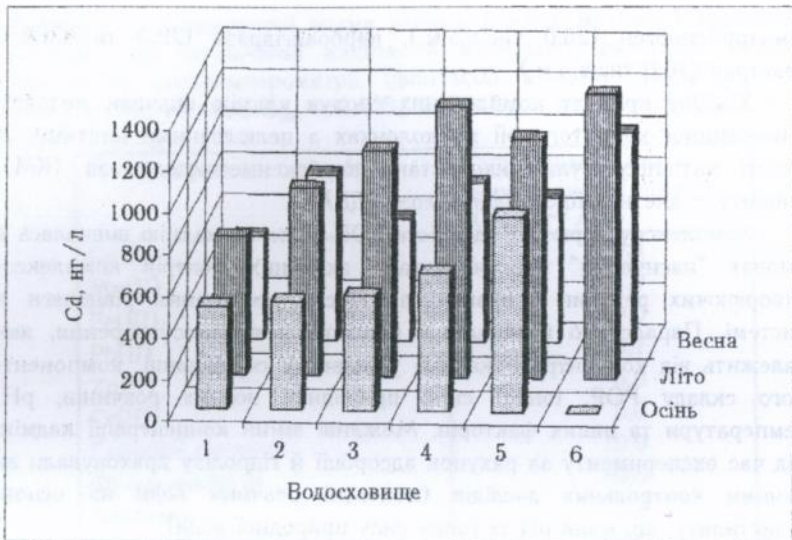
хімотрипсिनоген (26,0 тис.а.о.м.), карбоангідраза (29,0 тис.а.о.м.), декстран (70,0 тис.а.о.м.).

Хімічну природу комплексних сполук кадмію вивчали методом іонообмінної хроматографії на колонках з целюлозними іонітами. В якості катіоніту була використана карбоксиметилцелюлоза (КМ), аніоніту – диетиламіноетилцелюлоза (ДЕАЕ).

Комплексоутворююча здатність РОР відносно кадмію вивчалась в умовах "насичення" іонами металу активних центрів комплексоутворюючих речовин і визначалась після досягнення рівноваги в системі. Паралельно вивчалась і кінетика комплексоутворення, яка залежить від концентрації кадмію у водному середовищі, компонентного складу РОР, іонної сили природних водних розчинів, рН, температури та інших факторів. Можливі зміни концентрації кадмію під час експерименту за рахунок адсорбції й гідролізу враховували за даними контрольних дослідів (модельні розчини води на основі бідистиляту, що мали рН та іонну силу природної води).

В четвертій главі висвітлюються питання основних закономірностей розподілу й сезонної динаміки співіснуючих форм кадмію у водосховищах Дніпра.

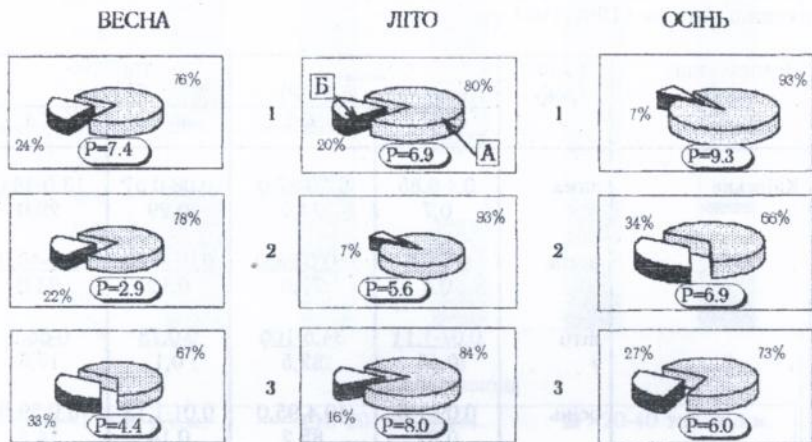
Як показали результати наших досліджень (мал.2), загальний вміст кадмію у воді водосховищ Дніпра має чітку тенденцію зростання з півночі на південь. Найбільш виразно ця тенденція спостерігається в літньо-осінній період. Збільшення концентрації кадмію у південних водосховищах зумовлене, в першу чергу, посиленням антропогенного навантаження на водойми. Слід зауважити, що максимальні величини концентрації значно вищі наведених середніх. Так, у Київському водосховищі максимум вмісту кадмію досягає 1,8–2,0 мкг/л (приплотинна ділянка), в Кременчуцькому – 5,2-7,3 мкг/л (нижче м.Черкаси і Тясмінська затока), в Запорізькому – 10,4 мкг/л (Самарська затока). Сезонний розподіл (див.мал.2) характеризується підвищеними концентраціями кадмію в літній період. Цьому сприяє гідрологічний режим водойм. Зниження рівня води і збільшення водоспоживання влітку супроводжується незмінним, а іноді й більш сильним антропогенним навантаженням, що призводить до меншого розведення стічних вод, які потрапляють у водосховища. З іншого боку, глибокі зпрацювання рівня води саме в літній час є однією з причин погіршення її якості за рахунок активізації процесів міграції ВМ, в тому числі й кадмію, в водну товщу з донних відкладів.



**Мал.2.** Середній вміст кадмію у воді дніпровських водосховищ в різні пори 1992-1994 рр. (1-Київське, 2-Канівське, 3-Кременчуцьке, 4-Дніпродзержинське, 5-Запорізьке, 6-Каховське водосховище).

В результаті проведених досліджень було встановлено, що в дніпровських водосховищах у всі пори року переважають розчинні форми кадмію, що складають 66-87% його загального вмісту (мал.3). Переважному знаходженню кадмію в розчиненому стані сприяє низька каламутність дніпровських вод, а також інтенсивний перебіг в них процесів комплексоутворення. Прямої залежності концентрації завислого кадмію від каламутності води нами не встановлено. Це, на нашу думку, вказує на необхідність детального вивчення природи, характеру і гранулометричного складу зависі.

Дані про співвідношення вільних і закомплексованих іонів кадмію (табл.2) свідчать про явну перевагу останніх у воді водосховищ дніпровського каскаду. Незважаючи на те, що цей елемент утворює менш міцні комплекси, ніж інші ВМ, ступінь його закомплексованості з РОР вельми високий і становить 71-88% $Cd_{розч}$ . Переважне знаходження кадмію в складі комплексів з природними органічними лігандами зумовлене тим, що водосховища дніпровського каскаду відносяться до водойм з високою біопродуктивністю і широким різноманіттям РОР, що здатні зв'язувати кадмій в



Мал.3. Співвідношення завислих і розчинних форм кадмію в водосховищах Дніпра в різні пори року

А-розчинна форма, Б-зависла форма.

Водосховища: 1-Київське, 2-Кременчуцьке, 3-Запорізьке

P-каламутність води, мг/л

комплексні сполуки. Середньорічний вміст  $C_{орг}$  складає 6,7-10,2 мг/л, а максимальні його значення досягають 20 мг/л.

Ступінь зв'язування кадмію в комплекси з РОР трохи менший в зимовий і весняний періоди, що пов'язано як зі зміною компонентного складу РОР в ці пори року, так і з розведенням вод під час весняної повені. Більше того, саме в цей час спостерігаються найменші значення рН води водосховищ Дніпра, що також може обумовлювати зниження ступеня зв'язування кадмію в комплекси.

Вертикальний розподіл ступеня зв'язування кадмію в комплекси з РОР у воді водосховищ Дніпра вивчався в літній період 1993 р. Одержані дані свідчать про те, що в поверхневому шарі води знаходиться значно більша частина закомплексованого металу, ніж в придонному (57-76 і 46-63%  $Cd_{розч}$  відповідно). Це пов'язано з активним розвитком фітопланктону в поверхневому фотичному горизонті і збагаченням його різноманітними РОР. В придонних шарах води, де життя бідніше, вміст органічних речовин дещо нижчий. Не слід виключати також можливість потрапляння кадмію з донних відкладів у водну товщу внаслідок

Таблиця 2. Вміст та форми міграції розчинного кадмію в воді водосховищ Дніпра (1992-1994 рр.)

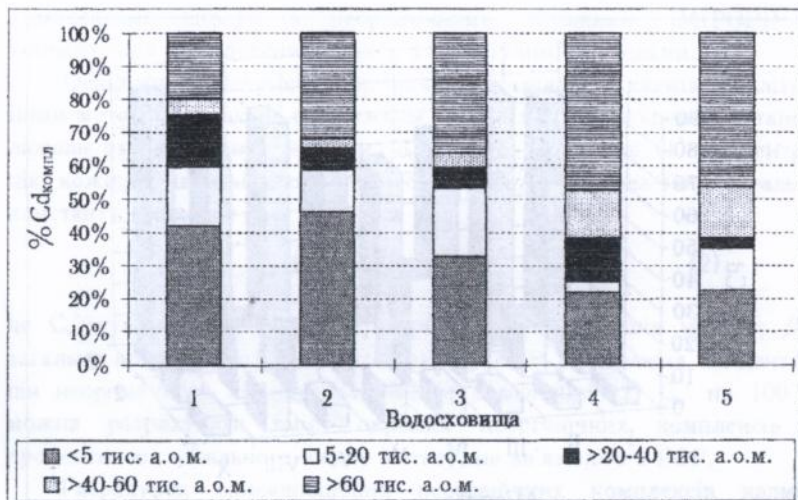
Водосховище	Сезон року	Cd <sub>компл</sub> (комплекс с POP)		Cd <sup>2+</sup>	
		мкг/л	% Cd <sub>розч</sub>	мкг/л	% Cd <sub>розч</sub>
Київське	зима	<u>0,4-0,85</u> 0,7	<u>62,0-87,0</u> 71,0	<u>0,08-0,37</u> 0,29	<u>13,0-38,0</u> 29,0
		<u>0,2-0,8</u> 0,4	<u>60,0-98,0</u> 77,0	<u>0,01-0,33</u> 0,12	<u>2,0-40,0</u> 23,0
	літо	<u>0,07-1,11</u> 0,45	<u>34,5-100</u> 82,5	<u>0-0,73</u> 0,1	<u>0-65,5</u> 17,5
		<u>0,09-1,8</u> 0,82	<u>40,4-95,0</u> 85,2	<u>0,01-1,13</u> 0,14	<u>5,0-59,6</u> 14,8
Кременчуцьке	весна	<u>0,14-0,7</u> 0,34	<u>50,9-84,4</u> 73,0	<u>0,04-0,41</u> 0,13	<u>15,6-49,1</u> 27,0
	літо	<u>0,05-5,07</u> 0,84	<u>9,4-99,0</u> 78,1	<u>0,01-4,64</u> 0,24	<u>1,0-90,6</u> 21,9
	осінь	<u>0,12-6,92</u> 1,05	<u>50,6-98,6</u> 87,8	<u>0,03-3,47</u> 0,15	<u>1,4-49,4</u> 12,2
Каховське	весна	<u>0,3-1,4</u> 0,62	<u>45,0-85,0</u> 72,2	<u>0,1-0,91</u> 0,25	<u>15,0-55,0</u> 28,7
	літо	<u>0,07-1,69</u> 0,65	<u>13,0-100</u> 74,7	<u>0-1,47</u> 0,22	<u>0-87,0</u> 25,3
	осінь	<u>0,05-4,38</u> 1,68	<u>18,9-94,1</u> 84,8	<u>0,02-3,8</u> 0,30	<u>5,9-81,1</u> 15,2

Примітка: над рискою – межі коливань; під рискою – середнє значення.

антропогенного впливу та виникнення анаеробних умов в придонному шарі води, що зменшує ступінь зв'язування кадмію в комплекси.

Комплексні сполуки кадмію в воді водосховищ Дніпра характеризуються широким діапазоном молекулярної маси (мал.4.)

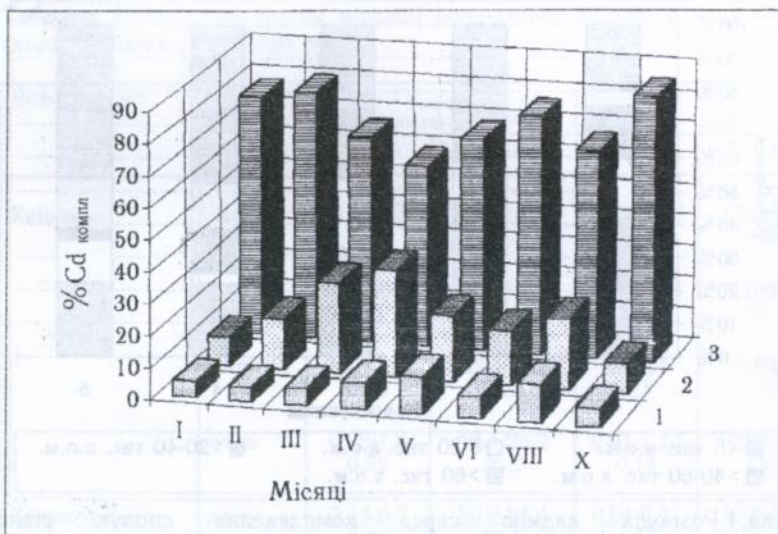
\* Концентрація вільних (гідратованих) іонів кадмію і його комплексів з неорганічними лігандами.



**Мал.4.** Розподіл кадмію серед комплексних сполук різної молекулярної маси в водосховищах Дніпра влітку 1993 р.: 1-Київське, 2-Канівське, 3-Кременчуцьке, 4-Запорізьке, 5-Каховське.

Слід відмітити чітку тенденцію зниження вмісту комплексних сполук кадмію з невисокою молекулярною масою (<5 тис.а.о.м.) вниз по каскаду водосховищ. Це обумовлено, на наш погляд, зниженням абсолютних величин концентрації фульвокислот, як найбільш вірогідних лігандів, з півночі (Київське водосховище) на південь (Каховське). Результати вивчення розподілу комплексів кадмію за молекулярною масою на різних ділянках водосховищ свідчать про те, що в водосховищах доля високомолекулярних його сполук (>60 тис.а.о.м.), як правило, збільшується від їх верхньої частини до нижньої. Вміст же комплексних сполук кадмію з відносно невисокою молекулярною масою (<5 тис.а.о.м.), навпаки, зменшується зверху вниз. Не виключено, що в нижній частині кожного з водосховищ процеси життєдіяльності гідробіонтів відбуваються більш інтенсивно, а це, в свою чергу, супроводжується активним споживанням комплексних сполук кадмію з меншою молекулярною масою.

Дослідження розподілу комплексних сполук кадмію з РОР за їх хімічною природою в різні пори року здійснювалось на прикладі Київського водосховища (верхній б'єф) на протязі 1993-1994 років (мал.5). Було встановлено, що для кадмію пріоритетним є зв'язування



Мал.5. Розподіл комплексних сполук кадмію за їх хімічною природою в воді Київського водосховища (верхній б'єф), 1993-1994 рр. 1- катионна група, 2-нейтральна група, 3-аніонна група.

в комплекси з сполуками аніонної природи (кислотна група POP). Ця група включає гумусові речовини (фульво- і гумінові кислоти), феноли, карбонові кислоти. В залежності від пори року, з лігандами аніонної природи зв'язувалось 58-75% (в середньому 71,8%) Cd<sub>компл</sub>. Нейтральна група комплексних сполук включає головним чином кадмій, зв'язаний з полісахаридами і редукованими сахарами. Ця група складає 9-34% Cd<sub>компл</sub>. Максимум зв'язування кадмію з POP нейтральної групи спостерігається весною (березень-квітень). Комплексоутворення кадмію з органічними речовинами катионної групи (головним чином білковоподібні сполуки) характеризується найменшими величинами. Найбільш ймовірно, що це зумовлено низьким вмістом сполук білкової природи в водосховищах Дніпра (0,3-1,1 мг/л).

Крім взаємодії іонів кадмію з POP, певний вплив на форми його міграції проявляють неорганічні ліганди. Вміст розчинних форм металу можна виразити рівнянням

$$C_{\text{м}} = [M] + \sum_1^n [ML_n] + [M(\text{POP})] \quad (1)$$

де  $C_{\text{м}}$  - сумарна концентрація розчинних форм металу;  $[M]$  - концентрація його незакомплексованих іонів;  $[ML_n]$  - концентрація

комплексних сполук з неорганічними лігандами;  $[M(POP)]$  – концентрація комплексних сполук з органічними лігандами.

Оскільки визначення неорганічних комплексів кадмію аналітичними методами є дуже трудоемким, тому їх співвідношення встановлювали розрахунковим шляхом. Для цього в рівнянні (1) концентрацію кожного неорганічного комплексу виражали через його загальну константу стійкості:

$$C_m' = [M] \cdot \left( 1 + \sum_1^n \beta_n [L]^n \right) \quad (2)$$

де  $C_m'$  – сумарна концентрація неорганічних комплексів металу;  $\beta_n$  – загальна константа стійкості комплексу;  $[L]$  – рівноважна концентрація неорганічного ліганду. Замінивши в рівнянні (2)  $C_m'$  на 100%, можна розрахувати вміст окремих неорганічних комплексів в процентах від загального вмісту металу, не зв'язаного з POP.

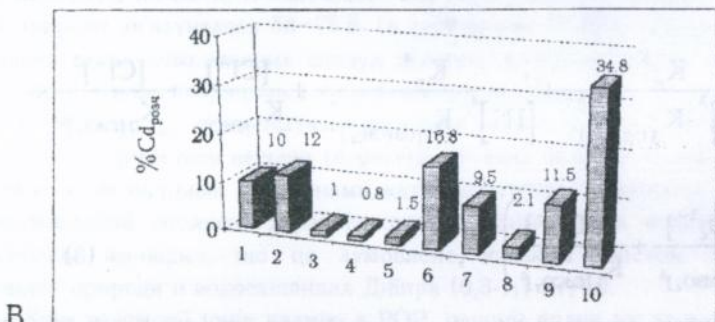
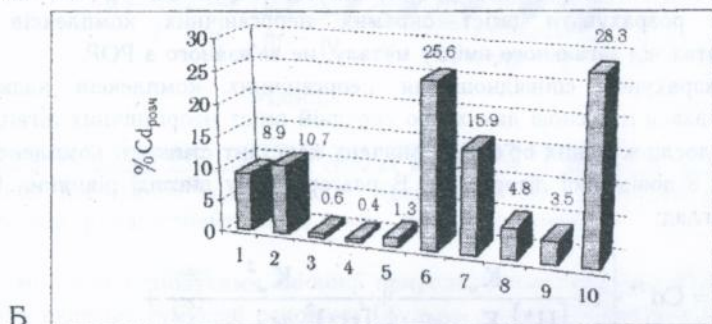
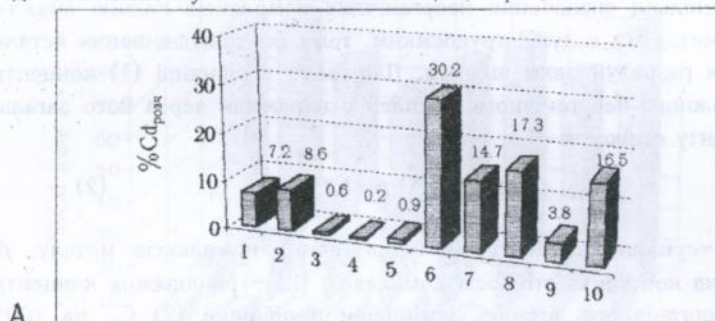
Розрахунок співвідношення неорганічних комплексів кадмію виконувався на основі даних про середній вміст неорганічних лігандів у воді досліджуваних об'єктів і значень констант стійкості комплексів, взятих з довідкової літератури. В розгорнутому вигляді рівняння (2) має вигляд:

$$\begin{aligned} \Sigma Cd = Cd^{2+} & \left( 1 + \frac{K_w}{[H^+] \cdot K_{1[CdOH]^+}} + \frac{K_w^2}{[H^+]^2 \cdot K_{2[Cd(OH)_2]^0}} + \right. \\ & + \frac{K_w^3}{[H^+]^3 \cdot K_{3[Cd(OH)_3]^-}} + \frac{K_w^4}{[H^+]^4 \cdot K_{4[Cd(OH)_4]^{2-}}} + \frac{[Cl^-]}{K_{1[CdCl]^+}} + \frac{[Cl^-]^2}{K_{2[CdCl_2]^0}} + \\ & \left. + \frac{[SO_4^{2-}]}{K_{1[CdSO_4]^0}} + \frac{[CO_3^{2-}]}{K_{1[CdCO_3]^0}} \right) \quad (3) \end{aligned}$$

де  $\Sigma Cd$  – сумарна концентрація неорганічних комплексів кадмію;  $K$  – константа стійкості неорганічного комплексу;  $K_w$  – іонний добуток води.

Результати розрахунків співвідношення вільних іонів і неорганічних комплексів, а також експериментальні дані про співвідношення органічних комплексів кадмію (за переважаючими значеннями моле-

кулярної маси) у воді трьох водосховищ Дніпра в літній період наведені на малюнку 6. Можна помітити, що процентний вміст кадмію,



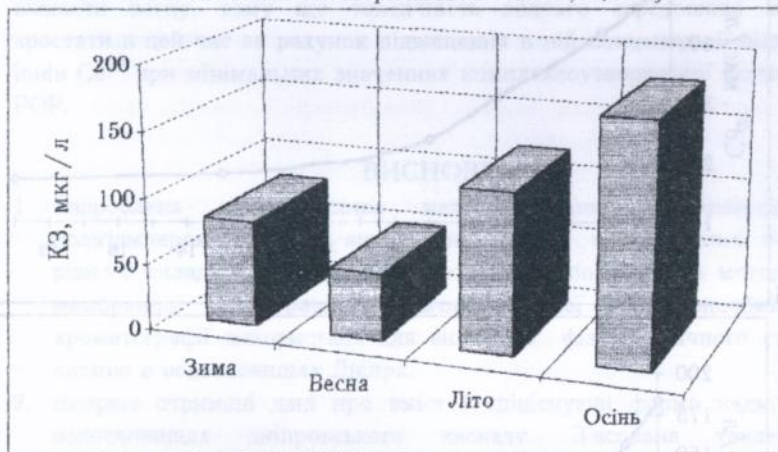
**Мал. 6.** Співвідношення вільних іонів, неорганічних і органічних комплексів кадмію в воді Київського (А), Кременчуцького (Б) і Каховського (В) водосховищ (цифри над стовпчиками - процентний вміст форм кадмію).

Форми знаходження: 1-  $\text{Cd}^{2+}$ , 2-  $[\text{CdOH}]^+$ , 3-  $[\text{CdCl}]^+$ , 4-  $[\text{CdSO}_4]^0$ , 5-  $[\text{CdCO}_3]^0$ , 6-10 -  $\text{Cd}_{\text{орг}}$ , у тому числі: 6-<5 тис. а.о.м., 7-5-20 тис. а.о.м., 8->20-40 тис. а.о.м., 9->40-60 тис. а.о.м., 10->60 тис. а.о.м.

зв'язаного з РОР, зменшується вниз по каскаду. Так, в верхньому Київському водосховищі він складає 82,5, в Кременчуцькому – 78,1, а в Каховському 74,7%  $Cd_{\text{розч}}$ . Концентрація ж вільних іонів і неорганічних комплексів кадмію, навпаки, збільшується з півночі на південь. Серед неорганічних комплексів переважають гідросокомплекси  $[CdOH]^+$ , які складають 8,6–12,0%  $Cd_{\text{розч}}$ .

Результати проведених нами розрахунків і експериментальних досліджень дозволяють зробити висновок про те, що вміст вільних іонів кадмію в воді водосховищ Дніпра лімітується процесами комплексоутворення з РОР, з однієї сторони, і з неорганічними лігандами з іншої. При цьому, як вже наголошувалось, провідна роль в зв'язуванні металу належить РОР.

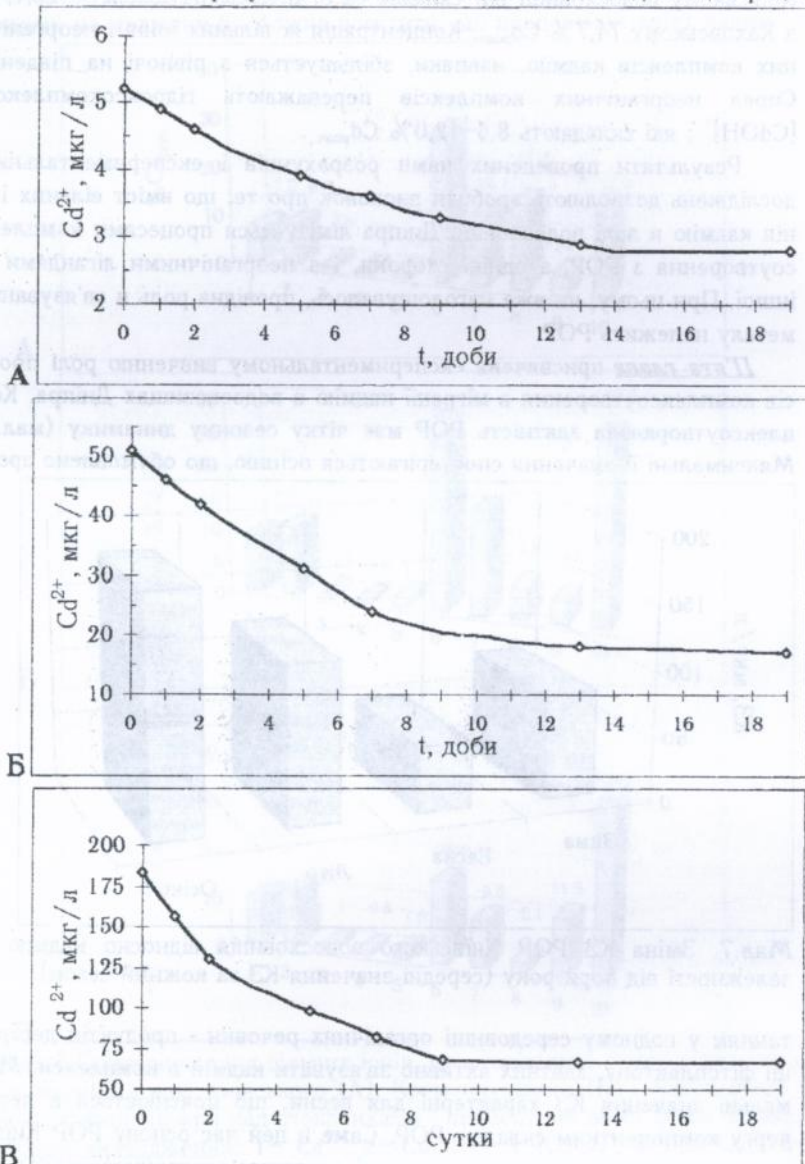
**П'ята глава** присвячена експериментальному вивченню ролі процесів комплексоутворення в міграції кадмію в водосховищах Дніпра. Комплексоутворююча здатність РОР має чітку сезонну динаміку (мал.7). Максимальні її значення спостерігаються осінню, що обумовлено зрос-



Мал.7. Зміна КЗ РОР Київського водосховища відносно кадмію в залежності від пори року (середні значення КЗ за кожний сезон).

танням у водному середовищі органічних речовин - продуктів деструкції фітопланктону, здатних активно зв'язувати кадмій в комплекси. Мінімальні значення КЗ характерні для весни, що пояснюється в першу чергу компонентним складом РОР. Саме в цей час основу РОР Київського водосховища складають гумусові речовини алохтонного походження (грунтовий гумус), які дуже повільно зв'язують кадмій в комплекси.

Як показали результати наших досліджень (мал.8), концентрація



Мал.8. Швидкість зв'язування кадмію в комплекси з РОР води Київського водосховища, жовтень 1993 р.  
 $[Cd^{2+}]$ : А-5  $\mu\text{г/л}$ , Б-50  $\mu\text{г/л}$ , В-200  $\mu\text{г/л}$ .

введеного кадмію суттєво впливає на кінетику його зв'язування в комплекси. Так, при введенні 5 мкг  $Cd^{2+}$ /л для досягнення рівноваги необхідно 14 діб, при введенні 50 мкг  $Cd^{2+}$ /л – 12 діб, а при 200 мкг  $Cd^{2+}$ /л – 9 діб. Повільне зв'язування кадмію в комплекси з РОР пояснюється тим, що цей метал утворює менш міцні комплекси і є слабким конкурентом за активні центри, що можуть вже бути зайняті іншими металами. Розрахунки часу, необхідного для 90%-ного зв'язування кадмію в комплекси з РОР, показали, що в середньому він складає 38–42 доби для літнього періоду і 22–25 діб для осінньої пори.

Як показали результати наших досліджень, хоча КЗ РОР по відношенню до кадмію характеризується більш низькими значеннями, ніж для інших ВМ, водне середовище дніпровських водосховищ має певний запас стійкості і здатне до детоксикації іонів кадмію при його попаданні в водну екосистему. Найбільш несприятливим періодом слід вважати весну, тому що токсичність водного середовища може зростати в цей час за рахунок підвищення в ній концентрації вільних іонів  $Cd^{2+}$  при мінімальних значеннях комплексоутворюючої здатності РОР.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблена високочутлива методика анодного (інверсійно-вольтамперометричного) визначення кадмію в природних водах різного складу. Запропонована методика в поєднанні з методами мембранної фільтрації, гель-проникаючої й іонообмінної хроматографії використана для вивчення фізико-хімічного стану кадмію в водосховищах Дніпра.
2. Вперше отримані дані про вміст і співіснуючі форми кадмію в водосховищах дніпровського каскаду. З'ясована тенденція зростання його вмісту з півночі на південь, що обумовлено різним антропогенним навантаженням на водойми. Найбільш забруднені сполуками кадмію Запорізьке й Каховське водосховища (максимальні величини концентрації кадмію в них досягають 7–10 мкг/л). В літній період концентрація кадмію в водосховищах вища, ніж восени і весною.
3. Встановлено, що розчинні сполуки кадмію є домінуючою формою його міграції і складають 60–95%  $Cd_{заг}$ . В їх складі переважають комплекси з РОР (в середньому 71–88%  $Cd_{РОР}$ ). На долю неорганічних комплексних сполук припадає 7–17%  $Cd_{РОР}$ .

4. Найменший ступінь зв'язування кадмію в комплекси з РОР спостерігається зимою і навесні (71-77%), трохи вищий влітку (75-83%), а максимальні його значення відмічені восени (85-88%  $Cd_{розч}$ ). Вертикальний розподіл ступеня зв'язування кадмію в комплекси характеризується більш високими показниками в поверхневому шарі води водосховищ (57-76%  $Cd_{розч}$ ), ніж в придонному (46-63%  $Cd_{розч}$ ).
5. Серед комплексних сполук приблизно однакову частину (25-45%  $Cd_{компл}$ ) складають комплекси кадмію як більш високої (М.М.>60 тис.а.о.м.), так і меншої (М.М.<5 тис.а.о.м.) молекулярної маси. Вміст комплексів металу з меншою молекулярною масою (<5 тис.а.о.м.), як правило, зменшується, а вміст його високомолекулярних сполук (>60 тис.а.о.м.), навпаки, збільшується вниз по каскаду водосховищ. Аналогічна тенденція спостерігається і для окремих водосховищ: доля металу, зв'язаного з високомолекулярними РОР, збільшується, а комплексів з меншою молекулярною масою зменшується від верхньої ділянки водосховища до нижньої.
6. Основна частина кадмію знаходиться в складі комплексів з органічними сполуками аніонної природи (гумусові речовини). В залежності від пори року з ними зв'язано 58-75% (в середньому 71,8%)  $Cd_{компл}$ . Мінімальне зв'язування спостерігається весною.
7. Серед неорганічних форм кадмію домінують гідроксокомплекси  $[CdOH]^+$ , які складають 6-13%  $Cd_{розч}$ , далі йдуть вільні іони  $Cd^{2+}$  (5-11%  $Cd_{розч}$ ) й карбонатні комплекси  $[CdCO_3]^0$  (0,5-1,7%  $Cd_{розч}$ ).
8. Комплексоутворююча здатність РОР води Київського водосховища відносно кадмію складає 55-220 мкг/л. Мінімальне зв'язування кадмію в комплекси спостерігається весною, максимальне - восени. Таким чином, водне середовище водосховища має певний запас стійкості і здатне до детоксикації кадмію при його попаданні в водну екосистему. Найбільш несприятливим періодом слід вважати весну, тому що токсичність водного середовища може зростати за рахунок підвищення в ній концентрації вільних іонів  $Cd^{2+}$  при мінімальних значеннях КЗ РОР.
9. Оптимальним інтервалом концентрації кадмію при визначенні КЗ РОР і вивченні кінетики комплексоутворення є 500-1000 мкг/л. Зв'язування кадмію в комплекси з РОР відбувається дуже повільно. Швидкість комплексоутворення зростає від весни до


літа. Час, необхідний для 90%-ного зв'язування кадмію в комплекси, складає 38-42 доби для літнього періоду і 22-25 діб для осіннього.

10. Матеріали дослідження використані при оцінці сучасного стану якості води дніпровських водосховищ і розробці прогнозу їх еколого-токсикологічного стану в умовах антропогенного впливу.

**Матеріали дисертації викладені в таких публікаціях:**

1. Линник П.Н., Искра И.В. Определение свободных и связанных ионов кадмия в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Гидробиол. журн. - 1993. - 29, №5. - С.96-103.
2. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б., Малиновская Л.А., Артюх Ю.М., Искра И.В. Некоторые закономерности распределения и миграции тяжелых металлов в воде водохранилищ Днепра // Материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Минск 24-29 мая 1993 г., ч.2, с.221-222.
3. Линник П.Н., Искра И.В. Сосуществующие формы кадмия в природных водах и методы их определения // Материалы II Всерос. конференции "Эколого-экономические основы безопасной жизнедеятельности", Новосибирск, 21-23 июня 1993 г., ч.1, с.97-100.
4. Linnik P.N., Iskra I.V., Nabivanets Ju.B. Forms of existence and migration regularities of heavy metals (Zn, Pb, Cd) in the Dnieper reservoirs // Proceedings of the International Training Course on Limnological Bases of Lake Management, 11-23 October 1993, Tihany, Hungary, p.97-100.
5. Линник П.Н., Искра И.В. Инверсионно-вольтамперометрическое определение сосуществующих форм кадмия в поверхностных водах // Материалы IV-й конференции "Электрохимические методы анализа", Москва 26-28 января 1994 г., с.197.
6. Linnik P.N., Iskra I.V., Nabivanets Ju.B. Heavy metals in the Dnieper reservoirs (content, forms of migration and their influence on water quality) // Sixth International Symposium on Regulated streams, Ceske Budejovice, Czech Republic, August 3-6, 1994, p. 48-49.
7. Линник П.Н., Искра И.В. Содержание и формы миграции кадмия в водохранилищах Днепра // Гидробиол. журн. - 1994. - 30, №4. - С.72-81.

8. Іскра І.В. Форми знаходження кадмію у водосховищах Дніпра // Матеріали 1-го з'їзду гідроекологічного товариства України, Київ, 16-19 листопада 1994 р., с.96.
9. Linnik P.N., Iskra I.V. Application of Anodic Stripping Voltammetry for investigation of physico-chemical state of cadmium in surface water in the Ukraine.- *Microchemical Journal*.-1994, 50, p.184-190.
10. Линник П.Н, Набиванец Ю.Б., Искра И.В., Чубарь Н.И. Комплексообразующая способность растворенных органических веществ поверхностных вод как важная составная часть "буферной емкости" водных экосистем // *Гидробиол. журн.* - 1994. - 30, №5. - С.87-99.
11. Linnik P.N., Iskra I.V. Cadmium in the Dnieper river: distribution, speciation and interaction with organic ligands // *Abstracts of the 1st International Symposium "The Ecology of large rivers"*, 18-22 April 1995, Krems/Lower Austria, p.54.
12. Iskra I.V., Linnik P.N. Cadmium speciation in water of the Dnieper reservoirs // *Abstract book of the Fifth SETAC- Europe Congress "Environmental Science and vulnerable ecosystems"*, Copenhagen 25-28 June 1995, p.90.
13. Linnik P.N., Iskra I.V. Stability of water ecosystem to heavy metal pollution (the Dnieper reservoirs as an example) // *Proceeding of the Second International IAWQ Specialized Conference and Symposia on Diffuse Pollution, Brno and Prague, Czech Republic, August 13-18, 1995*, p.209-212.
14. Іскра І.В., Линник П.М. Природні комплексні сполуки кадмію у водосховищах Дніпра // Наукові доповіді Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка, Київ, 18-21 вересня 1995 р, с.16.



Аннотация

Искра И.В. Формы нахождения и закономерности миграции кадмия в водохранилищах Днепра.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук по специальности 11.00.11 – "гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия". Географический факультет Киевского национального университета им. Т.Шевченка, Киев, 1995 г.

Защищается 14 научных работ, которые содержат теоретические и экспериментальные данные по исследованию форм нахождения и закономерностей миграции кадмия в водохранилищах Днепра. Разработана и предложена высокочувствительная и селективная методика анодного инверсионно-вольтамперометрического определения свободных и связанных в комплексы с растворенными органическими веществами (РОВ) ионов кадмия в природных водах разного типа. В сочетании с методами ионообменной, гель-хроматографии, а также мембранной фильтрации разработанная методика использована для изучения физико-химического состояния кадмия в водохранилищах Днепра. Изучены закономерности миграции этого важного токсиканта и пространственно-временное распределение его различных форм в указанных водоёмах с целью оценки их эколого-токсикологического состояния и прогнозирования его изменения в условиях антропогенной нагрузки. Исследована роль отдельных групп природных органических веществ в связывании кадмия в комплексы и молекулярно-массовое распределение последних. В диссертации также изучены кинетика комплексообразования и комплексообразующая способность РОВ по отношению к ионам кадмия (II). Сделан вывод, что в настоящее время токсичность водной среды днепровских водохранилищ, обусловленная кадмием, невысока, поскольку она имеет определенный запас стойкости и способна к детоксикации кадмия при его попадании в водную экосистему водохранилищ. Наиболее неблагоприятным периодом следует считать весну, потому что в этот период возможно возрастание концентрации свободных ионов  $Cd^{2+}$  как наиболее токсичной формы вследствие минимальных значений комплексообразующей способности РОВ.

**Ключові слова:** кадмій, вільні іони, розчинні органічні речовини, комплексоутворення, комплексоутворююча здатність, водосховища.

### Annotation

Iskra I.V. Existent forms and migration regularities of cadmium in the Dnieper reservoirs.

Thesis for a candidate's degree (Geography) on the specialty 11.00.11 - "hydrology of land, water resources, hydrochemistry". Geographical department of the Kiev National University by name of T.Shevchenko, Kiev 1995.

14 scientific works which cover theoretical and experimental data of speciation and regularities of cadmium migration in the Dnieper reservoirs are defending. The high-sensitive and selective Anodic Stripping Voltammetry procedure of determination free and bound in complexes with dissolved organic matter (DOM) ions of cadmium in natural waters of different type is developed. In combination with ion-exchange chromatography, gel-chromatography and membrane filtration the method has been used for investigation the physico-chemical state of cadmium in the Dnieper reservoirs. Spatio-temporal distribution and migration regularities of this important toxicant in the water bodies were studied. The investigations were aimed to evaluate ecotoxicological state of the Dnieper reservoirs and forecast their changes in conditions of anthropogenic pressure. The role of separate groups of natural organic ligands in cadmium complexing and their molecular-mass distribution were determined. Kinetics of complexing and complexing ability of DOM regarding cadmium (II) were investigated in thesis as well. The conclusion was made, that in present time water toxicity of the Dnieper reservoirs stipulated by cadmium is not high, because the water environment has definite reserve of stability and able to detoxicate cadmium when it is discharged in the Dnieper reservoirs. Spring is considered as the most unfavorable period, because in this time possible increasing the concentration of free  $Cd^{2+}$  ions as the most toxic form in consequence of minimal values of complexing ability of DOM.

452300

AB 33.683