

Науковий часопис Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова.  
Серія 20. Біологія. – 2013. – випуск 5. – С. 150 – 155

УДК 594 (262.5)

**Г. Б. Гуменюк**

Тернопільський національний педагогічний  
університет імені Володимира Гнатюка,  
вул. М. Кривоноса 2, м. Тернопіль, 46027

## **РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ОЗЕРІ ПІСОЧНОМУ ШАЦЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДНОГО ПАРКУ**

*Важкі метали, гідроекосистема, прибережний мул, валові форми, розчинні форми*

Довгострокова перспектива комплексного використання водойм та водотоків потребує вивчення їх екологічного стану і оцінки рівня забруднення. Одним із найоб'єктивніших показників забруднення гідроекосистеми і загального антропогенного тиску на неї є концентрація важких металів (ВМ) у абіотичних компонентах. Накопичення ВМ в прибережному мулі вміст яких перевищує допустимі норми, негативно позначається на якості води внаслідок вторинного забруднення, особливо у випадку перебування ВМ у біологічно-доступних формах. До списку найнебезпечніших для біоти токсикантів входять мідь, свинець, кадмій, кобальт, цинк, залізо, марганець, нікель та ін. [1], вміст яких досліджено. Вивчення закономірностей розподілу ВМ у гідроекосистемах, причин підвищення їх концентрацій є однією з актуальних проблем сучасної науки. Стаття містить характеристику концентрації, міграційної здатності, біологічної дії ВМ у абіотичних компонентах гідроекосистеми Шацького національного природного парку.

### **Матеріал та методика досліджень**

Воду відбирали з поверхневого горизонту ставу, а проби прибережного мулу та на глибині близько 50 см. Спалювання та підготовку зразків прибережного мулу здійснювали за методикою Дж. В. Мур, С. Рамамурті та згідно модифікації, розробленої у відділі екотоксикології і гідрохімії Інституту гідробіології НАН України [10]. Зразки висушували в термостаті при температурі 105°C, розтирали в ступці до порошкоподібного стану. Валовий вміст важких металів визначали так. Абсолютно сухий мул масою 0,25 г поміщали в платиновий тигель, додавали 2,5 мл суміші HF і 2,5 мл HClO<sub>4</sub> та випарювали насухо. Потім додавали 2,5 мл HF і 0,25 мл HClO<sub>4</sub> і нагрівали до виділення білих парів. Після цього знову додавали 0,25 мл HClO<sub>4</sub>. Залишок розчиняли в 2,5 мл HNO<sub>3</sub>. Розчинні форми важких металів визначали таким способом. Абсолютно сухий мул масою 0,5 г змочували водою об'ємом 0,5 мл, добавляли 10 мл HNO<sub>3</sub> і нагрівали при температурі 105° С протягом двох годин. Охолоджували і добавляли 3 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, суміш нагрівали протягом години. Згодом фільтрували і розбавляли водою до 50 мл. Одержані нітратні розчини використовували для визначення вмісту важких металів, яке здійснювали методом атомно-адсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 при відповідних довжинах хвиль, які відповідали максимуму поглинання кожного з досліджуваних металів. Визначення вмісту міді проводили при довжині хвилі 324,7 нм, ширині щілини 0,4 з чутливістю 1 і з інтенсивністю 100. Визначення вмісту свинцю проводили при довжині хвилі 283,3 нм,

ширині щілини 0,4 з чутливістю 2 і з інтенсивністю 100. Визначення вмісту кобальту здійснювали при довжині хвилі 240,7 нм, ширині щілини 0,4 з чутливістю 1 і інтенсивністю 100. Визначення вмісту кадмію здійснювали при довжині хвилі 228,8 нм, ширині щілини 0,4 з чутливістю 1 і інтенсивністю 40. Концентрацію металів виражали в мг на 1 кг сухої маси досліджуваних зразків[4].

## Результати дослідження та їх обговорення

**Вода.** До найважливіших процесів, які сприяють зниженню токсичності ВМ і тих, що відіграють істотну роль в самоочищенні води, відносять адсорбцію йонів металів завислими частками і комплексоутворення з участю розчинених органічних речовин (РОР).

Основну роль в зв'язуванні металів відіграють РОР. Озеро характеризується високою біопродуктивністю і значним різноманіттям органічних речовин – лігандів для ВМ. Відомо, що органічні речовини утворюють міцні комплекси з ВМ, завдяки чому зменшується інтенсивність адсорбційних процесів. Утворення комплексних сполук сприяє зниженню токсичності і біодоступності ВМ внаслідок зниження активності гідратованих йонів, особливо у випадку домінування високомолекулярних комплексів [8]. Метали, які мають високу енергію кристалічного поля та значний від'ємний електричний потенціал чи малий йонний радіус (Cu, Zn, Mn, Co, Cd, Pb, Ni, Fe), досить добре адсорбуються з розчину завислими і колоїдними частинками і легко зв'язуються в комплекси з різноманітними органічними і неорганічними лігандами. Процес адсорбції ВМ на завислих речовинах має виключно важливе екологічне значення, виступаючи, з одного боку, як фактор концентрування токсикантів, а з іншого – як показник самоочищення водойми. Адсорбція металів завислими речовинами водойми і осадження в прибережний мул призводить до зниження токсичності водних мас [3].

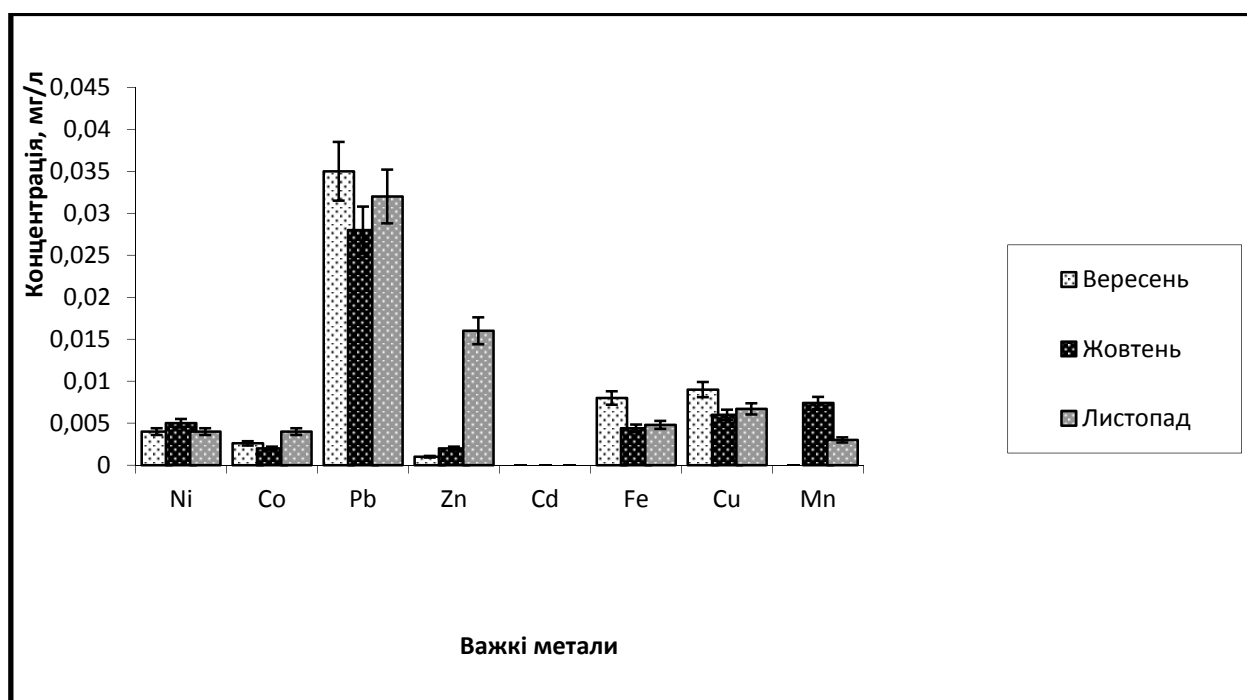


Рис.1 Вміст важких металів у воді озера Пісочне в осінній період 2007р.

Як бачимо з рис. 1, на початку осені концентрація всіх досліджуваних металів у воді невисока, окрім Pb. Це, здебільшого, пов'язано із високим значенням рН (у вересні рН=7,6). У лужному середовищі формуються комплекси важких металів із з гуміновими та фульвокислотами прибережного мулу [3]. На нашу думку, велика концентрація свинцю влітку пов'язана з процесом метилювання Неорганічні сполуки свинцю (II), подібно до ртуті, піддаються метилюванню з участю мікроорганізмів, в результаті утворюються сполуки типу  $Me_3Pb^+$  і  $Me_4Pb$ , що легко акумулюються рослинами. Мобілізація свинцю із донних відкладів, завдяки процесам метилювання, становить серйозну небезпеку для водної біоти [3].

У воді цинк знаходиться у розчинній формі та у складі завислих частинок органічного і мінерального походження, а у прибережному мулі цинк легкорухливий, при міграції він досить швидко сорбується органічними та мінеральними речовинами, до складу яких входить алюміній, залізо, кремній, марганець та інші елементи. Саме висока сорбційна здатність деяких речовин мулу стосовно цинку визначає його найбільший вміст у приповерхневому шарі мулу. Цим і можна пояснити низьку концентрацію цинку у воді (рис. 1) [6].

Концентрація Co і Mn восени невисока. Це пояснюється тим, що процес трансформації розчинених форм  $Mn^{2+}$  у важкорозчинні внаслідок адсорбції, окиснення та їх седиментації призводять до поступового зменшення його концентрації у воді. При високій концентрації у воді гідрокарбонат-іонів ( $HCO_3^-$ ) або сульфат-іонів ( $SO_4^{2-}$ ) певна частина марганцю може знаходитись в комплексних сполуках. Він може утворювати комплекси з фосфат-йонами та деякими органічними лігандами [9] (рис. 1). Високою є концентрація міді у вересні та цинку в листопаді. З пониженням температури повітря і води восени починають відмирати макрофіти, зменшується біомаса озера. Рослини, поглинувши деяку кількість ВМ, за течією води опускаються в нижні ділянки водойми і там, відмираючи, спричиняють до вторинного забруднення води, віддаючи їй ВМ, біогенні елементи та органічні речовини [3]. Вміст міді у природних водах та співвідношення його окремих форм також залежить від сезонних особливостей перебігу внутрішньоводних процесів.

**Прибережний мул.** Прибережний мул – це найстабільніша складова водних екосистем, в якому відображаються основні фізико-хімічні і біологічні внутрішньоводні процеси. Визначальну роль в перерозподілі ВМ відіграє міцність їх зв'язування з твердими субстратами прибережного мулу, яка зростає від обмінної фракції до залишкової [7]. В прибережному мулі концентрація валових форм біогенних елементів – заліза та марганцю досить висока (табл. 1). Ці елементи входять до складу фракції залізо-марганцевих оксидів, тому їх велика кількість не викликає подиву [3]. Загальновідомо, що мідь залізо і марганець утворюють досить міцні комплексні сполуки з природними органічними лігандами. Також слід зазначити, що поверхнева взаємодія таких комплексів з глинистими частинками є досить значною. Восени у прибережному мулі також формуються комплекси міді, заліза і марганцю з ОР природного походження – залишками рослин. Цим пояснюються високі концентрації згаданих металів в осінній період [2]. Розчинені форми марганцю — це, здебільшого, його комплексні сполуки з органічними речовинами різної молекулярної маси, зокрема з гуміновими і фульвокислотами. У порівнянні з іншими металами, комплекси марганцю з речовинами гумусової природи не відзначаються високою стабільністю. За кількістю зв'язаного з органічними речовинами металу марганець займає останнє місце серед найпоширеніших у природних водах мікроелементів ( $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ ). Цим і пояснюється досить значна кількість рухомих форм марганцю в жовтні [36] (табл. 1).

Вміст валових та рухомих форм важких металів у прибережному мулі річки Ріки (Mn, n=3) в осінній період 2007 р.

Метал	Вересень		Жовтень		Листопад	
	Валова форма, мг Рухома форма, мг	Частка рухомої форми від валової, %	Валова форма, мг Рухома форма, мг	Частка рухомої форми від валової, %	Валова форма, мг Рухома форма, мг	Частка рухомої форми від валової, %
<i>Ni</i>	$\frac{29,87 \pm 0,99}{21,04 \pm 0,92}$	70,4	$\frac{26,62 \pm 1,61}{21,57 \pm 0,80}$	81	$\frac{0,009 \pm 0,005}{0,07 \pm 0,015}$	77,7
<i>Co</i>	$\frac{4,50 \pm 0,10}{3,50 \pm 0,06}$	67,7	$\frac{2,65 \pm 0,22}{0,95 \pm 0,08}$	35,9	$\frac{3,62 \pm 0,03}{0,004 \pm 0,0005}$	22,5
<i>Pb</i>	$\frac{0 \pm 0}{0,05 \pm 0}$	0	$\frac{0 \pm 0}{0,05 \pm 0}$	0	$\frac{0,02 \pm 0,0005}{0,05 \pm 0}$	26,3
<i>Zn</i>	$\frac{14,78 \pm 1,42}{6,53 \pm 0,26}$	45,1	$\frac{14,23 \pm 1,91}{9,41 \pm 1,18}$	66,1	$\frac{18,63 \pm 0,52}{1,176 \pm 0,14}$	23,3
<i>Cd</i>	$\frac{0,001 \pm 0}{0 \pm 0}$	0	$\frac{0,001 \pm 0}{0 \pm 0}$	0	$\frac{0,001 \pm 0}{0,005 \pm 0}$	0
<i>Fe</i>	$\frac{18,37 \pm 289,07}{0,04 \pm 0,09}$	0,21	$\frac{31,7 \pm 46,07}{0,29 \pm 0,09}$	0,2	$\frac{3,13 \pm 1,19}{2,2 \pm 0,69}$	70,3
<i>Cu</i>	$\frac{1,90 \pm 0,76}{1,50 \pm 0,12}$	78,9	$\frac{1,60 \pm 0,07}{1,33 \pm 0,1}$	83,1	$\frac{2,31 \pm 0,06}{0,006 \pm 0,002}$	34,1
<i>Mn</i>	$\frac{20,77 \pm 3,001}{81 \pm 1,10}$	3,9	$\frac{46,32 \pm 0,86}{22,97 \pm 2,70}$	49,5	$\frac{45,47 \pm 1,95}{0,06 \pm 0,02}$	1,3

Залізо, як і інші метали (Cu, Ni, Co, Pb) надходить у водне середовище менш активно, ніж марганець. Залізо (III) на відміну від марганцю (IV) відновлюється повільніше, у зв'язку з чим і швидкість його надходження із прибережного мулу нижча. При цьому залізо активно зв'язується в комплекси з розчиненими органічними речовинами (РОР). Цим і пояснюється низький вміст заліза у розчиненій формі. Марганець знаходиться в порових розчинах, здебільшого, у вигляді вільних іонів  $Mn^{2+}$ , що не притаманне залізу та іншим металам, які знаходяться в порових розчинах переважно у вигляді комплексних сполук з РОР різної маси, завдяки чому їх міграційна рухливість (розчинні форми) значно нижча [5].

Зв'язування важких металів у комплекси з розчинними органічними речовинами, адсорбція їх на завислих частках, утворення комплексів з гуміновими кислотами, фульвокислотами та глинистими речовинами є основною причиною низького вмісту "вільних іонів", як однієї з найтоксичніших форм [3].

Чим більша частка рухомої форми від валової, тим менша закомплексованість металів, тобто менша його кількість у валовій формі. З табл. 1 випливає, що Ni, Co, Cu, Zn є менш закомплексованими, ніж інші (Pb, Cd, Mn) восени.

## Висновки

Закономірності акумуляції та перерозподілу важких металів у складових прісноводної гідроекосистеми (вода, прибережний мул (валові і розчинні форми)) на прикладі озера Пісочне Шацького національного природного парку в осінній період залежать від фізичних, гідрохімічних та біотичних факторів.

Кількісне співвідношення ВМ металів восени у воді та прибережному мулі можна подати рядами:

### Вересень:

- вода:  $Cd < Mn < Zn < Co < Ni < Fe < Cu < Pb$ ;
- прибережний мул (валові форми):  $Pb < Cd < Cu < Co < Zn < Fe < Mn < Ni$ ;
- прибережний мул (розчинні форми):  $Cd < Fe < Pb < Co < Zn < Zn < Ni < Mn$ .

### Жовтень:

- вода:  $Cd < Mn < Zn < Co < Ni < Fe < Cu < Mn$ ;
- прибережний мул (валові форми):  $Pb < Cd < Cu < Co < Zn < Ni < Mn < Fe$ ;
- прибережний мул (розчинні форми):  $Cd < Pb < Fe < Co < Cu < Zn < Mn < Ni$ .

### Листопад:

- вода :  $Cd < Mn < Co < Ni < Fe < Cu < Zn < Pb$ ;
- прибережний мул (валові форми):  $Cd < Ni < Pb < Cu < Fe < Co < Zn < Fe$ ;
- прибережний мул (розчинні форми):  $Co < Cd < Cu < Pb < Mn < Ni < Zn < Fe$

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ачасова А. Просторова неоднорідність вмісту важких металів у ґрунті / А. Ачасова // Вісник аграрної науки. – 2003. – № 3. – С. 77–78.
2. Виноградова Н. Н. Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние / Н. Н. Виноградова // Водные ресурсы. – Т 28, № 1. – 2001. – С. 82 – 87.
3. Гуменюк Г. Б. Розподіл свинцю в біотичних і абіотичних компонентах гідроекосистеми / Г. Б. Гуменюк, В. В. Грубінко // Наукові основи збереження біотичної різноманітності. Інститут екології Карпат НАН України. – Львів: Ліга-Прес, – 2002. – С. 28–32.
4. Лакин В.Т. Биометрия. / В.Т. Лакин– М.: Высшая школа, 1980. –343 с.
5. Линник П. Н. Обмен органическими веществами и соединениями металлов у системе “донные отложения – вода” в условиях модельного эксперимента / П.Н. Линник, Т. А., Васильчук // Экол. Химия. – 1997. – Т. 6, № 4. – С. 217 – 225.
6. Линник П. Н. Тяжёлые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции / П. Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 22–41.
7. Линник П. Н. Донные отложения как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжёлых металлов / П. Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 97–107.
8. Манихин В. И. К вопросу изучения обмена химическими компонентами между донными отложениями и водой / В. И. Манихин, Т. В. Овсянникова, Г. С. Коновалов. // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния. Материалы 27-го Всесоюзного гидрохим. совещания, 11 - 13 мая 1978 г. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 16–17

9. Морозова А. А. Основные тенденции изменения качества воды озёрных систем Шацкого национального природного парка / А. А. Морозова // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 111–117.
10. Мур Дж. В. Тяжёлые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. / Дж.В. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – С.117–133.

**Г. Б. Гуменюк**

### **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОЗЕРЕ ПЕСОЧНОМ ШАЦКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДНОГО ПАРКА**

В работе представлены результаты изучения аккумуляции и перераспределения тяжёлых металлов (валовое содержание и концентрация растворённых форм) - меди, кобальта, цинка, марганца (биогенные), а также свинца, кадмия и никеля (небиогенные) - в пресноводной экосистеме (вода, прибрежный ил) в озере Песочное Шацкого национального природного парка в зависимости от физических, гидрофизических и биологических факторов.

**Н.В. Humenuyk**

### **REDISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE PESOCHNOE LAKE OF THE SHATSK NATIONAL PARK**

The results of investigations of accumulation and redistribution of heavy metals (the common content and level of dissolved forms) – copper, cobalt, zinc, manganese (biogenic) and also lead, cadmium and nickel (not biogenic) – in the freshwater ecosystem (water, coastal mud) in the Pesochnoye lake of the Shatsk national nature park depends of physical, hydrochemical (pH) and biological (SOF) factors were presented.

Надійшла 03.04.2013 р.