

УДК 574.5(28)(556.531:546.62)

В.А. ЖЕЖЕРЯ

Інститут гідробіології НАН України
пр-т Героїв Сталінграда, 12, Київ 04210, Україна

МІГРАЦІЯ ТА РОЗПОДІЛ АЛЮМІНІЮ МІЖ АБІОТИЧНИМИ КОМПОНЕНТАМИ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОЙМ

Узагальнено дані щодо співіснуючих форм Al(III) у воді поверхневих водойм з різним гідрологічним режимом. Досліджено роль розчинених органічних речовин у зв'язуванні Al(III) в комплекси та його міграції.

Ключові слова: алюміній, форми міграції, комплекси, гумусові речовини, поверхневі водойми

Алюміній – розповсюджений у земній корі метал, що входить до складу багатьох мінералів (каоолініти, алуніти, гідроксиди, алюмосилікати тощо). До середини 20 ст. вважався інертним та нетоксичним для організмів. Виявлення факту порушення дихання у риб за рахунок утворення слизу на зябрах та осморегуляторного балансу внаслідок токсичної дії Al(III) спонукало до поглибленого вивчення його токсичності для інших гідробіонтів [5].

Алюміній у поверхневих водах може знаходитися в розчиненому, завислому та колоїдному станах [11]. До найтоксичніших сполук відносять його аквакомплекси $Al(H_2O)_6^{3+}$ та гідроксокомплекси $Al(OH)^{2+}$ і $Al(OH)_2^+$ [8]. Токсичність Al(III) істотно знижується за рахунок утворення комплексних сполук з розчиненими органічними речовинами (РОР), переважно з гумусовими речовинами (ГР). Окрім цього, він здатний утворювати комплекси з неорганічними лігандами (фторид-, сульфат- та силікат-іонами) [9]. Відомо також, що низькомолекулярні комплекси Al(III) з РОР можуть потрапляти через мембрану клітин до організму водних тварин, що призводить до його біоаккумуляції [10]. За рибогосподарськими нормами концентрація вільного алюмінію (гідратованих іонів або аквакомплексів $Al(H_2O)_6^{3+}$) не повинна перевищувати 36 мкг/дм³ [1].

Донні відклади водойм здатні накопичувати важкі метали, але за певних умов середовища вони знову надходять до водної товщі, спричинюючи її вторинне забруднення. Анаеробні умови, зниження рН і підвищення вмісту ГР у воді – це ті чинники, що сприяють їхньому потраплянню до води як в іонній формі, так і у вигляді комплексів з ГР [3]. У донних відкладах Al(III) на 70–90% міститься у залишковій фракції, де входить до складу кристалічних ґраток мінералів. Очевидно, саме ця фракція є первинним джерелом його надходження до порової води донних відкладів внаслідок взаємодії мінералів з ГР, що підтверджено експериментально [7]. Алюміній, на відміну від важких металів, надходить з донних відкладів у вигляді комплексних сполук з ГР лише за умов зниження значення рН, що підтверджується як у природних умовах, так і експериментальними даними.

Вивчення співіснуючих форм Al(III) має велике значення як з еколого-токсикологічної точки зору, так і для розуміння шляхів його міграції у поверхневих водоймах, оскільки не всі його форми мають однакову міграційну здатність та токсичний вплив на гідробіонтів.

Матеріал і методи досліджень

Вивчення співіснуючих форм Al(III) проводили на водних об'єктах з різним гідрологічним режимом: Київське водосховище, верхні ділянки Канівського та Запорізького водосховищ, ріки Самара (гирло), Інгулець (м. Олександрія), Дунай (дельта) і оз. Тельбін (м. Київ). Для відокремлення завислих речовин проби води фільтрували через мембранні фільтри "Synpro" (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Концентрацію Al(III) визначали фотометричним методом з використанням хромазуролу S [6]. Аналіз Al(III) у складі зависі проводили після "мокрого спалювання" мембранних фільтрів з зависсю, попередньо висушених при кімнатній температурі до постійної маси, у суміші концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 кислот (х.ч.) [2]. Для руйнування комплексних сполук Al(III) з РОР використовували фотохімічне окиснення. Для дослідження хімічної природи комплексних сполук Al(III) з РОР використовували метод іонообмінної хроматографії. В результаті хроматографічного розділення отримували три фракції РОР: аніонну, катіонну і нейтральну, у складі яких визначали вміст Al(III) після фотохімічного окиснення РОР. Аніонна фракція містить у своєму складі переважно ГР, катіонна – головним чином білковоподібні речовини (БІР), а

ПРИСНОВОДНА ГІДРОБІОЛОГІЯ

нейтральна – вуглеводи. Молекулярну масу комплексів Al(III) з РОР аніонної фракції визначали методом гель-фільтрації [4].

Результати досліджень та їх обговорення

В досліджуваних водних об'єктах загальний вміст Al(III) знаходиться в доволі широких межах (табл.). Привертає до себе увагу той факт, що в дельті Дунаю загальний вміст Al(III) характеризується найбільшими величинами, а в інших досліджуваних водоймах його вміст не перевищує 350 мкг/дм³.

Таблиця

Вміст Al(III) у воді досліджуваних водних об'єктах, 2009–2010 рр.

Водний об'єкт	Загальна концентрація Al(III), мкг/дм ³	Зависла форма Al(III), мкг/дм ³	Розчинна форма Al(III), мкг/дм ³
Київське водосховище	38,8–306,8 105,0	17,7–250,0 66,0	18,8–82,2 39,0
Канівське водосховище	51,3–345,9 116,3	16,3–226,5 72,3	7,0–127,3 44,0
Запорізьке водосховище	37,2–159,2 85,8	21,5–122,6 55,4	6,0–67,0 30,4
р. Самара	41,6–198,3 106,6	30,8–182,8 78,6	3,5–57,8 28,0
р. Інгулець	101,0–155,3 130,0	56,7–101,4 78,4	32,0–78,2 51,6
р. Дунай	137,3–5219,0 1678,0	113,6–5208,0 1654,0	11,0–44,0 24,0
оз. Тельбін	6,0–70,5 29,2	1,4–27,8 8,2	3,2–52,0 21,0

Примітка: у чисельнику – граничні величини, у знаменнику – середні значення.

Високі концентрації Al(III) у воді р. Дунай можна пояснити його переважною міграцією у складі завислих речовин. Відносний вміст Al(III) у завислій формі становить 98,6% його загального вмісту у воді (рис. 1).

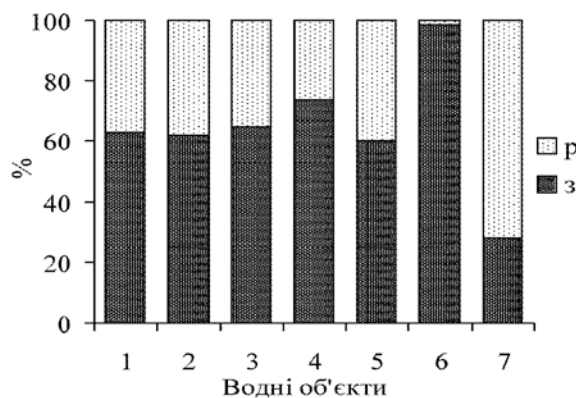


Рис. 1. Співвідношення розчиненої (р) і завислої (з) форм Al(III) у воді поверхневих водойм (за середніми величинами). Тут і на рис. 2, 3: 1, 2, 3 – Київське, Канівське і Запорізьке водосховища, 4, 5, 6 – ріки Самара, Інгулець, Дунай, 7 – оз. Тельбін

Оскільки завись в р. Дунай переважно мінерального характеру, а її маса досягала 119 мг/дм³, то стає зрозумілим причина високих концентрацій Al(III) у її складі, бо він міститься в багатьох відомих мінералах. В інших досліджуваних водоймах завись була переважно органічно-мінерального характеру і її маса не перевищувала 30 мг/дм³. Частка завислої форми Al(III) у водосховищах складала в середньому 62,2–64,6%, в ріках Самара і Інгулець відповідно – 73,7% і 60,3%, а в оз. Тельбін вона не перевищувала 28,0% (див. рис. 1). Отже, у досліджуваних водних об'єктах Al(III) мігрує переважно у завислій формі і лише в оз. Тельбін превалює його розчинна форма. Вміст Al(III) у складі зависі залежить, насамперед, від її характеру, а вже потім від її маси.

Результати досліджень свідчать про те, що у розчиненому стані Al(III) утворює комплекси з РОР, серед яких переважають його сполуки з аніонною фракцією РОР, тобто з ГР. У досліджуваних водних об'єктах частка цих комплексів, за середніми величинами, становить 50,3–71,7% (рис. 2, а).

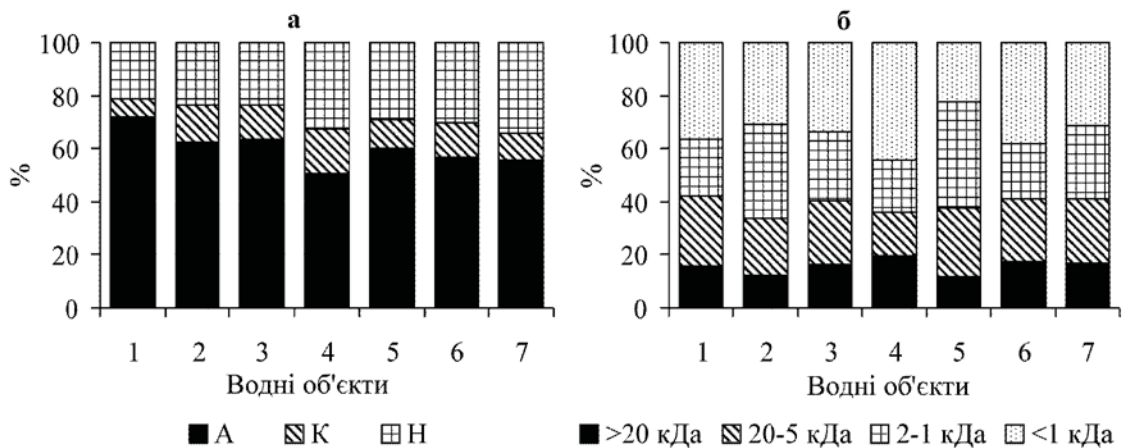


Рис. 2. Розподіл Al(III) серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи (а) та молекулярно-масовий розподіл комплексів Al(III) з РОР аніонної фракції (б) у воді досліджуваних водойм. А, К, Н – відповідно аніонні, катіонні, нейтральні комплекси; молекулярну масу комплексів Al(III) виражено в кДа

Найбільший відносний вміст комплексів Al(III) з ГР у воді Київського водосховища пояснюється значно більшими концентраціями ГР у воді цього водоймища. Майже третину розчиненого Al(III) виявлено у складі комплексних сполук з вуглеводами (21,0–34,2%), а частка комплексів Al(III) з БПР не перевищувала 17,2% (рис. 2а).

Серед комплексних сполук Al(III) з аніонною фракцією РОР, незалежно від об'єкту дослідження, домінують комплекси з відносно невисокою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа), частка яких, за середніми величинами, складає 57,7–66,4% (рис. 2б). Зумовлено це тим, що у складі ГР поверхневих водойм домінують фульвокислоти (ФК), які, на відміну від гумінових кислот, мають меншу молекулярну масу.

Висновки

В усіх досліджуваних водних об'єктах, крім оз. Тельбін, Al(III) мігрує, головним чином, у вигляді завислої форми, частка якої складає 60,3–98,6% від загального вмісту металу. В розчиненій формі Al(III) входить до складу комплексних сполук з РОР різної хімічної природи. Переважно це комплекси з ГР, відносний вміст яких складає 50,3–71,7%. Частка комплексних сполук з вуглеводами і БПР становить 21,0–34,2% і 7,2–17,2% відповідно. Серед комплексів Al(III) з ГР переважають сполуки з молекулярними масами $\leq 2,0$ кДа. Їх частка становить 57,7–66,4%.

1. Алтунин В.С. Контроль качества воды: справочник / Алтунин В.С., Белавцева Т.М. – М.: Колос, 1993. – 367 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / [под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова]. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
3. Линник П.Н. Влияние различных факторов на десорбцию металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования / П.Н. Линник // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 97–114.
4. Линник П.Н. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа / Линник П.Н., Жежеря В.А. // Гидробиол. журн. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 92–109.
5. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
6. Савранский Л.И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617.
7. Соколова Е.И. Некоторые экспериментальные исследования по разложению нефелина и биотина / Е.И. Соколова, Т.С. Нудженовская // Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. – М.: Наука, 1968. – С. 140–169.
8. Driscoll C.T. The chemistry of aluminium in surface waters / C.T. Driscoll // The environmental chemistry of aluminium (ed. G. Sposito), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989. – P. 242–277.
9. Driscoll C.T. The chemistry of aluminum in the environment / Driscoll C.T., Schecher W.D. // Environ. Geochem. Health. – 1990. – Vol. 12. – P. 28–48.
10. Rubini P. Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules / P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss // Coordination Chemistry Reviews. – 2002. – Vol. 228. – P. 137–152.

11. Walker W.J. A kinetic study of aluminium adsorption by aluminosilicate clay minerals / W.J. Walker, C.S. Cronan, H.H. Patterson // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1988. – Vol. 52. – P. 55–62.

В.А. Жежеря

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

МИГРАЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ МЕЖДУ АБИОТИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОЕМОВ

Обобщены данные о сосуществующих форм Al(III) в воде исследуемых поверхностных водоемов с различным гидрологическим режимом. Исследовано роль растворенных органических веществ в образовании комплексов с Al(III) и в его миграции.

Ключевые слова: алюминий, формы миграции, комплексы, гумусовые вещества, поверхностные водоемы

В.А. Zhezherya

Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, Kyiv

MIGRATION AND DISTRIBUTING OF ALUMINIUM BETWEEN ABIOTIC KOMPONENTS OF SUPERFICIAL RESERVOIRS

The data about aluminium coexisting forms in the studied surface water bodies with a various hydrological regime are generalized. A role of the dissolved organic matter in complexation of Al (III) and its migration is investigated.

Key words: aluminium, forms of migration, complexes, humus matters, superficial reservoirs

УДК 574.64+597[551.2+524.1]

А.А. ЖИДЕНКО, В.В. КРИВОПИША

Черниговский национальный педагогический университет им. Т.Г. Шевченко
ул. Гетьмана Полуботка 53, Чернигов 14013, Украина

**МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ АДАПТАЦИИ
РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ГРУПП *CYPRINUS CARPIO L.*
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕРБИЦИДОВ**

Установлена зависимость между физическими свойствами гербицида и степенью его воздействия на структуры органов, патологические изменения которых влияют на уровень аденилатов в организме двухлеток карпа. На морфофункциональном уровне адаптация легче осуществляется у сеголеток, в связи с анаболической направленностью их обмена веществ.

Ключевые слова: гербициды, сеголетки, двухлетки карпа, адаптации, аденилаты

В настоящее время с целью предупреждения зарастания дренажных каналов и открытых коллекторно-дренажных и оросительных систем рекомендуется использование гербицидов, в частности раундапа, что может привести к непрогнозируемым последствиям для гидробионтов. Процессы детоксикации ксенобиотиков у рыб происходят с расходом АТФ. Формирование срочного этапа адаптации протекает при мобилизации всех внутренних ресурсов организма рыбы, а долговременный этап осуществляется с участием реакций анаболизма, которые также должны быть обеспечены энергией макроэргов.

Поэтому цель нашего исследования – найти отличительные черты в адаптации сеголеток и двухлеток карпа в условиях гербицидного пресса, а также установить зависимости в изменениях содержания аденилатов под действием зенкора и раундапа.

Материал и методы исследований

Исследование проведено на сеголетках и двухлетках карпа (*Cyprinus carpio L.*), выращенных в ОАО „Черниговрыбхоз». Масса рыб колебалась в пределах 40–105 г, 150–300 г. Условия эксперимента описаны ранее [9]. Были взяты 2 гербицида разной химической природы и свойств: зенкор – метрибузин с растворимостью – 0,12 г в 100 г воды при 20°C; раундап – глифосат, растворимость – 1,2 г в 100г воды при 25°C.