

УДК [(574.64:556.114) + 546.62](28)

П. Н. Линник, В. А. Жежеря

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
СРЕДИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФОРМ В
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОЕМАХ РАЗНОГО ТИПА**

Обсуждены результаты исследования сосуществующих форм алюминия в поверхностных водоемах разного типа (водохранилища, озера, реки). Показано, что распределение Al(III) среди взвешенных и растворенных форм зависит не только от содержания взвешенных частиц в воде, но и от их природы (минеральная или органическая взвесь). Положительной связи между массой взвешенных веществ и содержанием алюминия в составе взвесей не было обнаружено. Концентрация $Al_{\text{взв}}$ возрастает в случае преобладания минеральной взвеси, что было установлено на примере речных вод. Растворенные формы алюминия представлены главным образом его комплексными соединениями с растворенными органическими веществами (РОВ) различной химической природы и молекулярной массы. Содержание лабильной фракции алюминия меняется в широком интервале величин и увеличивается от весны к лету. Среди комплексов Al(III) с РОВ доминируют либо анионные, либо нейтральные соединения, что связано с особенностями компонентного состава органических веществ в водоеме. Связывание Al(III) в комплексы с РОВ происходит преимущественно за счет соединений с относительно невысокой молекулярной массой (≤ 2 кДа).

Ключевые слова: алюминий, сосуществующие формы, взвеси, растворенные органические вещества, комплексные соединения, гумусовые вещества, водохранилища, озера, реки.

Алюминий как наиболее распространенный в окружающей среде элемент еще до недавнего времени считался безвредным и неопасным для живых организмов. Однако результаты экспериментальных исследований показали, что многие его соединения токсичны как для растительных и животных организмов, так и для человека [7, 12, 14, 15, 22, 25, 29]. Наибольшую токсичность проявляют его свободные ионы или аквакомплексы $Al(H_2O)_6^{3+}$, а также гидроксокомплексы $Al(OH)_2^+$ и $Al(OH)_2^{2+}$, доминирующие в интервале рН 4,5—5,5, то есть в слабокислой среде [12, 13, 20, 26]. Из полимерных соединений алюминия наибольший токсический эффект проявляет гидроксокомплекс состава $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ [31]. В то же время связывание Al(III) в комплексы с неорганическими лигандами, например, с фторид-, сульфат- и силикат-ионами, приводит к снижению его токсического воздействия [16—18, 28]. Особую роль в детоксикации этого металла, как и многих других, играют растворенные органические вещества (РОВ) поверхностных вод, в частности гумусовые соединения как наиболее распространенная

© Линник П. Н., Жежеря В. А., 2009

фракция природных органических веществ [19, 28, 30, 32]. Следовательно, степень токсичности Al(III) зависит от форм его нахождения в водной среде, что, в общем, согласуется с многочисленными данными о характере токсического воздействия различных форм металлов на гидробионтов в поверхностных водоемах.

Проблема повышенного содержания алюминия в поверхностных водах приобрела особую остроту в странах северного региона (страны Скандинавского полуострова, Канада, США) из-за выпадения кислотных дождей. Так называемое «закисление» водоемов сопровождается повышением уровня загрязнения водной среды соединениями Al(III) и целого ряда тяжелых металлов за счет их поступления из донных отложений в условиях снижения значений pH на границе раздела донные отложения/вода. Например, в Швеции из 100000 озер примерно 20% в настоящее время излишне закислены. Это привело к тому, что водная биота в таких озерах претерпела необратимые изменения [2]. Неблагоприятные условия сложились в Норвегии в озерном районе Товдаль, где из 266 закислены 175 озер. Однако не только снижение pH водной среды отрицательно сказывается на развитии и функционировании водных организмов.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали [5], что в условиях снижения pH существенно возрастает миграция свободных ионов металлов как наиболее токсичной их формы. В настоящее время доказано, что алюминий весьма токсичен для корневой системы растений, так как корневые волоски растений сначала разрушаются, а затем отмирают [2]. Поэтому можно полагать, что в закисленных водоемах его токсическое воздействие может оказать негативное влияние, прежде всего, на высшую водную растительность. Весьма опасен Al(III) и для рыб в таких условиях, однако вероятность их гибели существенно повышается при невысоком соотношении Ca:Al [2]. Высокие концентрации Al(III) приводят к нарушению ионного обмена и процесса дыхания у рыб. В то же время негативное действие Al(III) на рыб при низких значениях pH может быть компенсировано наличием в воде повышенного содержания ионов Ca(II).

Считается, что содержание металлов в составе взвесей обуславливает снижение их химической и биологической активности, так как при осаждении взвеси в условиях замедления течения обеспечивается самоочищение водной среды и снижение ее токсичности [10]. Однако необходимо отметить, что взвешенная форма алюминия также отрицательно воздействует на жизнедеятельность рыб, поскольку концентрируется на жабрах в виде слизи, чем способствует нарушению осморегуляторного баланса [7, 27].

Потребление воды с повышенным содержанием Al(III) отрицательно сказывается на здоровье человека, прежде всего на минеральном обмене веществ, росте клеток, кроветворении, а также на функциях нервной системы. Нейротоксическое воздействие Al(III) связывают с таким заболеванием, как болезнь Альцгеймера. Предельно допустимая концентрация Al(III) по санитарно-гигиеническим нормам не должна превышать 0,5 мг/дм³, по рыбохозяйственным — 0,036 мг/дм³. В питьевой воде содержание алюминия, по

данным Европейского Союза и Всемирной организации здравоохранения, установлено на уровне $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [11].

Поэтому в последние десятилетия к проблеме изучения алюминия в поверхностных водоемах обращено пристальное внимание исследователей. При этом основное внимание сконцентрировано на изучении сосуществующих форм этого металла, так как это дает возможность оценить его опасность для водной биоты.

Материал и методика исследований. Исследованиями были охвачены верхние участки Каневского (заливы Оболонь и Собачье гирло, Московский мост, мост им. Е. О. Патона, Южный мост; г. Киев) и Запорожского (Кайдакский мост, речной порт, Южный мост; г. Днепропетровск) водохранилищ, оз. Тельбин (г. Киев, жилмассив Березняки), а также реки Самара (устье, Самарский мост) и Ингулец (в черте г. Александрия). Пробы воды в исследованных водных объектах отбирали из поверхностного ($\sim 0,5 \text{ м}$) и придонного ($\sim 0,3\text{—}0,5 \text{ м}$ от дна) горизонтов, используя батометр Рутгнера или модифицированный вариант батометра-бутылки. Для отделения взвешенных веществ пробы природной воды объемом $0,5\text{—}1,0 \text{ дм}^3$ пропускали через мембранные фильтры Супрог (Чехия) с диаметром пор $0,4 \text{ мкм}$. Содержание взвесей находили по разности между массой фильтра со взвесью, высушенного при комнатной температуре, и массой самого фильтра, взвешенного перед фильтрацией.

Концентрацию алюминия в воде и в составе взвеси определяли фотометрическим методом с использованием реагента хромазуrolа S, как описано в методике [9]. Содержание Al(III) в составе взвешенных веществ находили после мокрого сжигания фильтров со взвесью в смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 (х. ч.) [1].

Концентрацию так называемого лабильного алюминия¹ находили в пробах фильтрованной воды в максимально сжатый промежуток времени после их отбора и фильтрации. Общую концентрацию растворенного Al(III) определяли после разрушения комплексных его соединений с природными органическими лигандами путем фотохимического их окисления. Для этого пробы природной воды объемом 20 см^3 помещали в кварцевые стаканы, доводили рН до $1,0\text{—}1,5$ концентрированной H_2SO_4 (х. ч.), добавляли по $2\text{—}3$ капли 30%-ного р-ра H_2O_2 и облучали ртутно-кварцевой лампой ДРТ-1000 в течение $2,0\text{—}2,5 \text{ ч}$.

Для исследования роли отдельных групп РОВ в связывании Al(III) в комплексы в поверхностных водоемах использовали метод ионообменной хро-

¹ Под термином «лабильный алюминий» следует понимать всю ту часть растворенного алюминия, которая определяется в фильтрованной воде указанным фотометрическим методом без предварительной ее пробоподготовки. Некоторую часть лабильной фракции могут составлять гидроксокомплексы состава $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а остальную, вероятней всего, — его слабоустойчивые комплексы с РОВ, из которых алюминий извлекается реагентом хромазуrolом S.

матографии. Для этих целей применяли стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами: диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ-целлюлозой) и карбоксиметилцеллюлозой (КМ-целлюлозой). Параметры колонок: длина — 27,5 см, диаметр — 2,2 см, высота столбиков сорбентов соответственно 4,3 и 5,7 см. Свободные объемы колонок равны соответственно 15,0 и 17,6 см³. Пробу фильтрованной природной воды объемом 0,5—1,0 дм³ пропускали последовательно через указанные выше колонки со скоростью около 1,0 см³/мин. РОВ природной воды были разделены таким образом на три фракции: кислотную, основную и нейтральную. В первой из них преобладали гуминовые вещества, во второй — белковоподобные соединения, а в третьей — углеводы. Преимущество целлюлозных ионитов состоит в том, что с их помощью удастся не только разделить РОВ на группы, но и сконцентрировать их примерно в 20—25 раз. Это касается, прежде всего, кислотной и основной групп РОВ. Нейтральную фракцию РОВ концентрировали либо упариванием, или вымораживанием в зависимости от задач исследования. После разделения на колонках с целлюлозными ионитами в каждой из полученных фракций определяли содержание Al(III) после фотохимического окисления РОВ, как описано выше.

Молекулярно-массовое распределение комплексов Al(III) с РОВ ДЭАЭ-фракции (анионные комплексы) исследовали методом гель-хроматографии, используя стеклянную колонку, заполненную TSK-гелем HW-50F (Япония). Длина колонки — 80 см, диаметр — 2,8 см, высота столба геля — 59,5 см, свободный объем колонки (V_0) — 145 см³ (для его установления использовали высокомолекулярное вещество блюдекстран с молекулярной массой 2000 кДа). Предварительно колонку калибровали с помощью растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) с известной молекулярной массой (1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа) и глюкозы (0,18 кДа). Концентрация ПЭГ в растворе составляла 2,0 мг/см³, глюкозы — 0,5 мг/см³. Выход веществ из колонки контролировали путем определения перманганатной окисляемости содержащегося каждой из фракций. Собирали 18 фракций по 15 см³ каждая с помощью коллектора DOMBIFRAC D-002 (Украина). Содержание алюминия в полученных фракциях определяли после фотохимического окисления гуминовых веществ, как описано выше.

Результаты исследований и их обсуждение

Прежде чем рассматривать данные о содержании и распределении алюминия среди его различных форм нахождения в исследованных водных объектах, необходимо остановиться на одном из важнейших методических аспектов исследования. Речь идет о методике фотометрического определения концентрации Al(III) с использованием хромазуrolа S [9]. Оптимальное значение pH составляет около 6,0. Однако растворение мембранных фильтров со взвесью происходит в смеси концентрированных кислот, в результате чего раствор, полученный после мокрого сжигания, становится сильно кислым. Разрушение растворенных органических веществ путем фотохимического их окисления также происходит в кислой среде. Поэтому в обоих случаях возникает необходимость в доведении pH таких растворов до 5,8—6,0. В упомянутой методике фотометрического определения Al(III) рекомендуется использовать для этих целей раствор ацетата натрия (CH₃COONa). Очень

часто препарат этой соли (даже квалификации «х. ч.») содержит в своем составе примесь алюминия в таком количестве, что не позволяет проводить определение концентрации $Al(III)$ в пробах воды из-за высокого фона. Нами была предпринята попытка использовать для установления требуемого значения рН раствор КОН квалификации «ос. ч». Но оказалось, что получаемые величины концентрации $Al(III)$ в пробах природных вод были сильно завышены (как оказалось впоследствии, в несколько раз по сравнению с истинным содержанием). Особенно это проявлялось в тех случаях, когда раствор щелочи длительное время контактировал с воздухом. Поэтому в дальнейшем, во избежание ошибок определения $Al(III)$, раствор КОН не использовали для подведения значения рН к требуемой по методике величине. Как и предусмотрено методикой, применяли раствор ацетата натрия, который готовили из ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH) и гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) после их смешивания в требуемой пропорции.

Содержание алюминия в исследованных водных объектах находится в достаточно широком интервале величин (табл. 1). Весной его концентрация оказалась несколько ниже, чем летом, что может быть обусловлено разбавлением вод. Наименьшие величины содержания алюминия наблюдались в воде оз. Тельбин, а наибольшие — в исследованных реках. В поверхностном слое воды концентрация алюминия, как правило, ниже, чем в придонном. Распределение $Al(III)$ среди взвешенных и растворенных форм меняется от весны к лету, однако обнаружить четко выраженную закономерность не удалось. Прежде всего, это касается водохранилищ. Например, в Каневском водохранилище содержание $Al_{взв}$ возросло от весны к лету как в абсолютном, так и относительном выражении, чего нельзя сказать о Запорожском водохранилище. В этом водоеме концентрация $Al_{взв}$ оставалась примерно на одинаковом уровне, однако увеличилось содержание его растворенной формы. В речных водах концентрация $Al_{взв}$ увеличилась от весны к лету незначительно, однако повышение общего содержания алюминия произошло за счет возрастания концентрации его растворенной формы.

Рассматривая соотношение растворенной и взвешенной форм алюминия в воде исследованных водных объектов, можно убедиться, что весной (рис. 1, а) содержание взвешенной формы либо преобладает, либо близко к содержанию растворенной формы $Al(III)$. Исключение составляет оз. Тельбин, в воде которого алюминий обнаружен преимущественно в растворенном состоянии. Из полученных данных также следует, что взвешенная форма алюминия доминирует в речных водах (76—96%), тогда как в водохранилищах ее доля снижается до 48—57%. Летом заметным стало повышение содержания растворенной формы $Al(III)$, причем не только в воде водохранилищ, но и в исследованных нами реках (см. рис. 1, б). В оз. Тельбин при доминировании растворенного алюминия доля взвешенной его формы увеличилась примерно в два раза. Не исключено, что в летний период роль РОВ в связывании $Al(III)$ в комплексы возрастает.

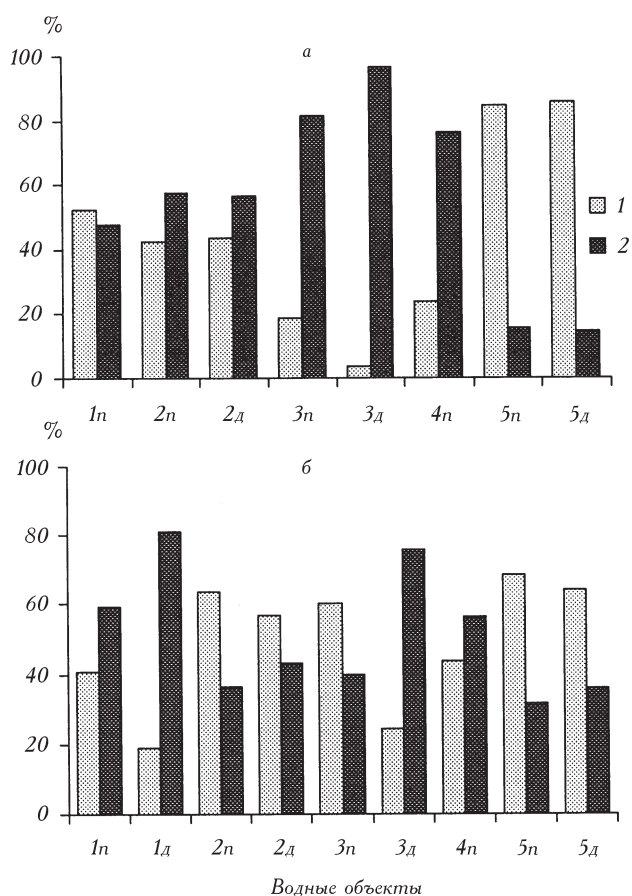
Важно было установить наличие связи между концентрацией алюминия, находящегося в составе взвеси, и содержанием взвешенных веществ в воде исследованных водных объектов. Если преобладает минеральная взвесь, то вполне реально, что такая связь существует, поскольку алюминий входит в

1. Содержание (мкг/дм³) алюминия и его взвешенных и растворенных форм в воде некоторых водных объектов

Объекты исследований	Сезоны года	Горизонты	Al _{общ}	Al _{взв}	Al _{раств}
Каневское водохранилище, верхний участок	Весна	п	54,8 – 105,0	16,3 – 60,0	38,5 – 45,0
			79,9	38,2	41,8
	Лето	п	88,0 – 98,6	24,1 – 73,2	21,6 – 72,1
			92,8	54,7	38,1
		д	128,6 – 155,5	95,5 – 140,7	14,8 – 37,1
			142,3	115,2	27,2
Запорожское водохранилище, верхний участок	Весна	п	37,2 – 64,5	25,1 – 38,0	6,5 – 36,5
			54,4	31,3	23,2
		д	43,2 – 52,7	21,5 – 31,7	11,5 – 26,5
			48,0	27,2	20,8
	Лето	п	61,8 – 81,8	24,0 – 26,3	35,5 – 57,8
			68,9	25,2	43,7
	д	63,3 – 110,1	30,0 – 43,1	33,3 – 67,0	
		83,0	35,9	47,1	
Оз. Тельбин (г. Киев)	Весна	п	22,6 – 38,5	2,6 – 7,7	20,0 – 35,0
			29,6	4,6	25,0
		д	16,8 – 26,4	1,4 – 6,2	15,2 – 25,0
			21,8	3,1	18,7
	Лето	п	27,9 – 70,5	8,6 – 20,7	19,3 – 52,1
			50,7	15,9	34,8
	д	17,1 – 47,8	5,4 – 18,5	9,3 – 29,3	
		29,5	10,6	18,9	
Р. Ингулец (г. Александрия)	Весна	п	133,4	101,4	32,0
	Лето	п	101,0	56,7	44,3
Р. Самара (устье)	Весна	п	66,3	53,8	12,5
		д	95,0	91,6	3,5
	Лето	п	96,1	38,3	57,8
		д	159,1	120,2	38,9

П р и м е ч а н и е. Al_{общ}, Al_{взв} и Al_{раств} — соответственно концентрация общего, взвешенного и растворенного алюминия; п — поверхность; д — дно.

состав глин и минералов. Однако, как следует из результатов исследований (табл. 2), между содержанием взвешенных веществ в воде исследованных водных объектов и содержанием Al(III) в составе взвесей не существует положительной корреляции. В этом убеждают также данные, приведенные на рисунке 2, где можно видеть, что чем больше содержание взвешенных ве-



1. Соотношение растворенной (1) и взвешенной (2) форм алюминия в воде исследованных водных объектов весной (а) и летом (б) 2009 г. Здесь и на рис. 3, 5 и 7: 1, 2 — верхние участки Каневского и Запорожского водохранилищ; 3, 4 — реки Самара (устье) и Ингулец (г. Александрия); 5 — оз. Тельбин (г. Киев); п, д — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды.

взвешенных веществ органической составляющей и обуславливает отсутствие положительной корреляционной связи между массой взвеси и содержанием в ее составе алюминия. Это можно отнести и на счет водохранилищ, поскольку в воде Запорожского водохранилища в апреле имело место более интенсивное развитие фитопланктона, чем в воде Каневского водохранилища. Содержание взвесей в последнем было несоизмеримо меньшим, чем в воде Запорожского водохранилища, а концентрация взвешенного алюминия была примерно в два раза выше. В Запорожском водохранилище летом содержание взвешенных веществ существенно снизилось, а концентрация $Al_{взв}$ оставалась примерно на том же уровне, что и весной (см. табл. 2). Таким образом, даже на примере одного водоема можно убедиться в отсут-

ществ в воде, тем концентрация взвешенного алюминия ниже. Это говорит о том, что взвесь представлена веществами явно не минеральной природы. Так, в воде Каневского водохранилища при меньшем содержании взвесей, чем в воде Запорожского водохранилища, концентрация $Al_{взв}$ оказалась намного выше (см. табл. 2). В воде оз. Тельбин содержание взвешенных веществ было больше, чем в исследованных водохранилищах. В особенности это касается поверхностного горизонта, где уже ранней весной наблюдалось «цветение» воды. Несмотря на это, концентрация алюминия в составе взвеси была самой низкой. Летом в этом же озере также не наблюдалось существенного увеличения содержания $Al_{взв}$, хотя оно и было несколько выше, чем весной. Следовательно, доминирование в составе

2. Содержание взвешенных веществ и алюминия в составе взвесей в воде исследованных водных объектов

Объекты исследования	Номера станций отбора проб воды	Даты отбора проб воды, 2009 г.	Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³	Содержание Al(III) в составе взвесей, мкг/дм ³	
Каневское водохранилище	1п	09.04	0,21	16,3	
		22.04	0,40	60,0	
		13.05	1,05	47,7	
	2п	23.06	1,20	24,1	
		2д	23.06	3,20	95,5
	3п	23.06	2,21	73,2	
		3д	23.06	4,57	127,0
	4п	23.06	0,90	55,1	
		4д	23.06	1,30	97,4
	5п	23.06	1,55	66,4	
		5д	23.06	1,76	140,7
	Запорожское водохранилище	1п	06.04	13,74	38,0
			1д	06.04	11,36
		2п	06.04	11,06	25,1
2д			06.04	10,75	21,5
3п		06.04	10,00	30,7	
		3д	06.04	10,40	31,7
1п		09.06	1,54	24,0	
		1д	09.06	2,33	34,6
2п		09.06	0,94	25,4	
		2д	09.06	1,46	30,0
3п		09.06	1,09	26,3	
		3д	09.06	2,43	43,1
Р. Самара, устье (Самарский мост)		п	06.04	6,88	53,8
			д	06.04	5,26
	п	09.06	3,44	38,3	
		д	09.06	4,12	120,2
Р. Ингулец (г. Александрия)	п	04.05	10,10	101,4	
	п	29.06	2,16	56,7	
Оз. Тельбин (г. Киев)	1п	25.03	21,26	27,8	
	1п	27.04	23,09	7,6	

Продолжение табл. 2

Объекты исследования	Номера станций отбора проб воды	Даты отбора проб воды, 2009 г.	Содержание взвешенных веществ, мг/дм ³	Содержание Al(III) в составе взвесей, мкг/дм ³
	1Д	27.04	6,08	6,2
	2п	27.04	16,11	2,6
	2Д	27.04	3,79	1,4
	3п	27.04	23,94	3,5
	3Д	27.04	4,43	1,8
	1п	26.05	14,50	5,3
	1Д	26.05	4,80	3,9
	2п	26.05	22,30	15,1
	2Д	26.05	6,40	2,8
	3п	26.05	20,30	15,7
	3Д	26.05	4,40	6,0
	1п	01.07	9,30	18,4
	1Д	01.07	1,35	18,5
	2п	01.07	8,45	20,7
	2Д	01.07	2,32	5,4
	3п	01.07	14,04	8,6
	3Д	01.07	6,00	7,8

Примечание. Верхняя часть Каневского водохранилища: 1 — зал. Оболонь; 2 — зал. Собачье гирло; 3 — Московский мост; 4 — мост им. Е. О. Патона; 5 — Южный мост; верхняя часть Запорожского водохранилища: 1 — Кайдакский мост; 2 — речной порт; 3 — Южный мост; п — поверхностный, д — придонный горизонты.

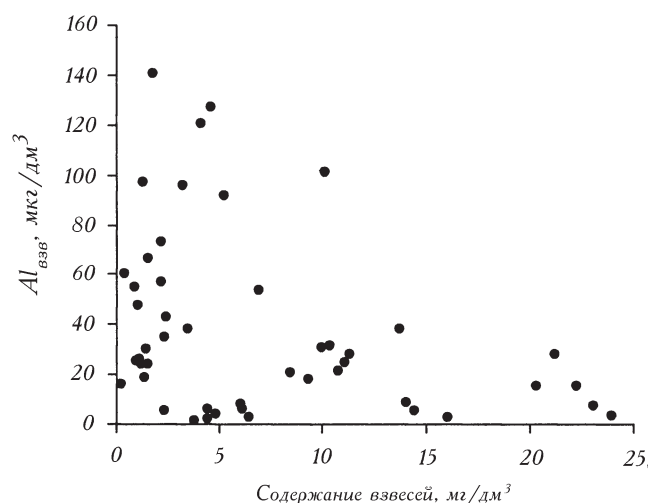
вии положительной связи между содержанием взвешенных веществ в воде и концентрацией $Al_{взв}$.

В речных водах содержание взвешенного алюминия было достаточно высоким, хотя содержание взвешенных веществ в них было сравнительно низким. Однако, здесь, судя по всему, взвесь была представлена главным образом минеральными веществами.

Анализ растворенных форм Al(III) предусматривает определение его концентрации в пробах фильтрованной природной воды до и после разрушения РОВ. Это важно для оценки соотношения лабильной и нелабильной фракций металла.

В случае таких металлов, как Mn(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III) и некоторых других, таким способом удастся установить степень связывания их в комплексы с РОВ. Для этих целей используют хемилюминесцентные

методы анализа и метод анодной инверсионной вольтамперометрии, базирующиеся на том, что каталитическую и электрохимическую активность проявляет, как правило, именно несвязанная часть металла [6, 8]. Последняя часто рассматривается как наиболее токсичная для гидробионтов. В то же время металлы, входящие в состав комплексов с РОВ, теряют свою активность и не определяются напрямую указанными методами.



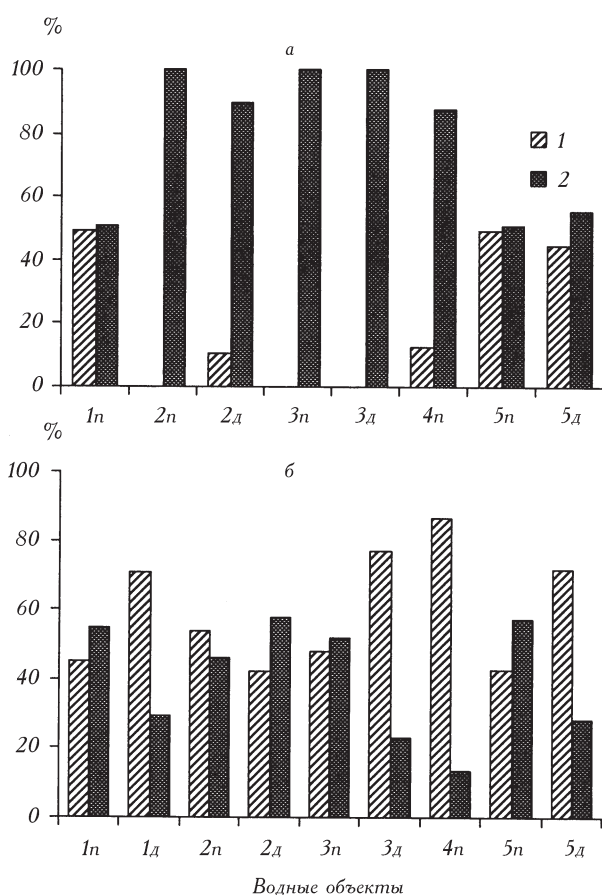
2. Зависимость содержания Al(III) в составе взвесей от содержания взвешенных веществ в воде исследованных водных объектов.

Результаты анализа

показали (рис. 3), что содержание лабильной фракции алюминия меняется в довольно широких пределах. В абсолютных единицах концентрация лабильного алюминия составляла весной 0,0—25,0 мкг/дм³, а летом она достигала 5,6—38,4 мкг/дм³. Если весной указанная фракция алюминия в воде Запорожского водохранилища и рек Самары и Ингульца не была обнаружена вообще, или же ее доля была совсем незначительной (см. рис. 3, а), то летом она существенно возросла, достигнув 40—87% Al_{раств} (см. рис. 3, б). Изменение соотношения лабильной и нелабильной фракций алюминия от весны к лету обусловлено, вероятнее всего, изменениями как в содержании РОВ в воде, так и в их компонентном составе. Летом концентрация РОВ, как правило, увеличивается и меняется соотношение доминирующих групп в их составе. Вероятно, это отражается определенным образом на устойчивости комплексных соединений металлов. Образующиеся комплексы Al(III) с органическими лигандами в этот период, по всей вероятности, менее устойчивы, в связи с чем относительное содержание лабильной фракции существенно повышается. Причем это повышение чаще наблюдается в придонном слое воды (Каневское водохранилище, р. Самара, оз. Тельбин).

Результаты более углубленных исследований с использованием метода гель-хроматографии показали, что лабильную фракцию алюминия могут составлять высокомолекулярные его комплексы с гумусовыми веществами. Это подтверждается соответствующими гель-хроматограммами распределения Al(III) во фракциях гумусовых веществ, выделенных из воды верхнего участка Каневского водохранилища, после их разделения по молекулярной массе (рис. 4).

Наличие алюминия в составе таких комплексов было обнаружено до фотохимического окисления отдельных фракций гумусовых веществ (см. рис.



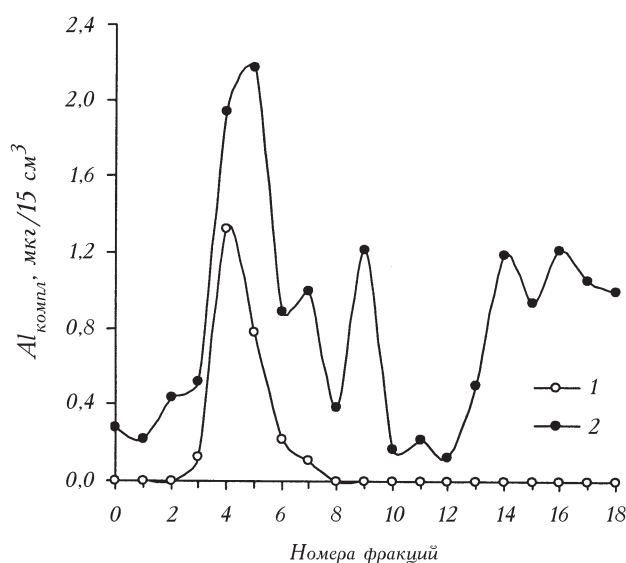
3. Соотношение лабильной (1) и нелабильной (2) фракций в составе растворенной формы алюминия в пробах природных вод весной (а) и летом (б) 2009 г.

лексов характерно не только для гумусовых веществ [4, 21], но и для органических соединений — продуктов метаболизма фитопланктона [3, 24]. Если предположить, что связывание Al(III) в комплексы происходит не только с участием гумусовых, но и других органических веществ поверхностных вод, то вполне реально образование как менее, так и более устойчивых комплексных соединений. В таких условиях доля лабильной фракции может возрастать, что и наблюдается летом.

Изучение химической природы комплексных соединений Al(III) в исследованных природных водах показало (рис. 5), что в одних случаях преобладают комплексы анионной, а в других — нейтральной природы. Во всяком случае, такая картина распределения наблюдалась весной. Наименьшее содержание анионных комплексов характерно для Запорожского водохранилища и оз. Тельбин (см. рис. 5, а). Это комплексные соединения алюминия преимущественно с гумусовыми веществами. В воде оз. Тельбин концентрация последних в несколько раз ниже, чем в воде Каневского водохранили-

4, 1). Безусловно, большая часть Al(III) находилась в составе более устойчивых комплексных соединений, поскольку определялась фотометрически лишь после полной фотохимической деструкции гумусовых веществ. Тем не менее, эти результаты убедительно свидетельствуют о возможности образования в поверхностных водах различных по прочности комплексов алюминия с природными органическими веществами. Последнее согласуется с многочисленными данными других авторов [3, 21, 24] о наличии в природных водах, по крайней мере, двух типов комплексов металлов, условные константы устойчивости которых отличаются между собой на несколько порядков величин. Образование таких комп-

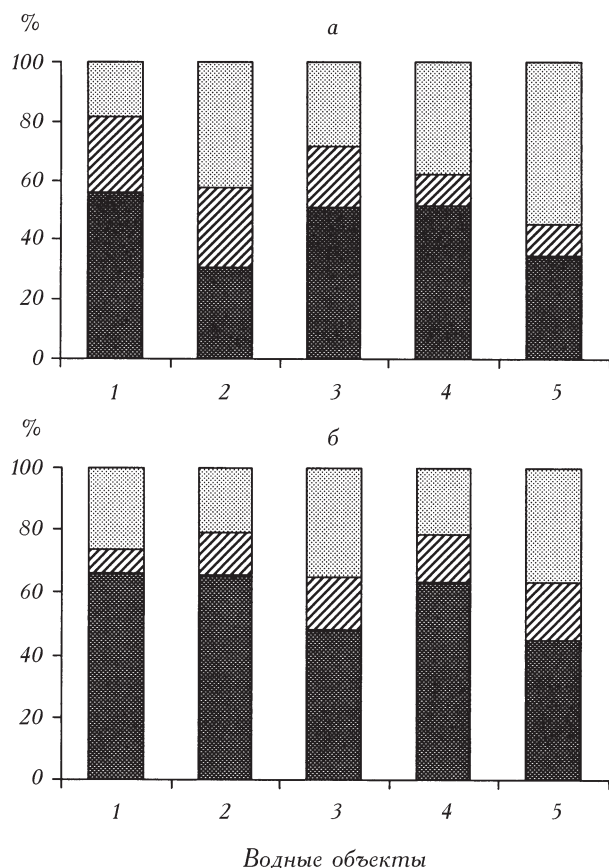
ща. В то же время содержание нейтральной фракции РОВ заметно больше. Поэтому и распределение $Al(III)$ среди комплексных соединений имеет такой характер. Вполне естественно, что и в Запорожском водохранилище, концентрация гумусовых веществ весной значительно ниже, чем в Каневском водохранилище. В связи с этим анионные комплексы $Al(III)$ не являются доминирующей фракцией связанного алюминия в этом водоеме (почти 70% составляет его нейтральные и катионные соединения). В начале лета доля анионных комплексных соединений алюминия повысилась, причем практически во всех исследованных нами водных объектах. Однако наиболее заметным это повышение стало для Запорожского водохранилища, что связано, очевидно, с возрастанием концентрации гумусовых веществ, поступивших из вышерасположенных водохранилищ. Увеличение доли анионных комплексов (в пределах 9—12%) характерно для р. Ингулец и оз. Тельбин. Изменения распределения $Al(III)$ среди анионных, катионных и нейтральных комплексов в воде р. Самары оказалось несущественным.



4. Гель-хроматограммы распределения алюминия (III) среди комплексных соединений с гумусовыми веществами ДЭАЭ-фракции, выделенной из воды верхнего участка Каневского водохранилища: 1 и 2 — содержание $Al(III)$ во фракциях соответственно до и после фотохимического окисления гумусовых веществ: $C_{гр}$ 75 мг/дм³, C_{Al} 1,5 мг/дм³, pH 5,0.

Ранее проведенные исследования по изучению молекулярно-массового распределения комплексов алюминия в воде верхнего участка Каневского водохранилища и оз. Тельбин показали (рис. 6), что большая часть $Al(III)$ находилась в составе соединений с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. В Каневском водохранилище их доля составляла почти 70%, а в оз. Тельбин немногим больше 50%. В то же время в воде указанного озера почти половина связанного алюминия обнаружена в составе высокомолекулярных комплексных соединений (> 5,0 кДа), что также свидетельствует об участии в комплексообразовании различных групп РОВ.

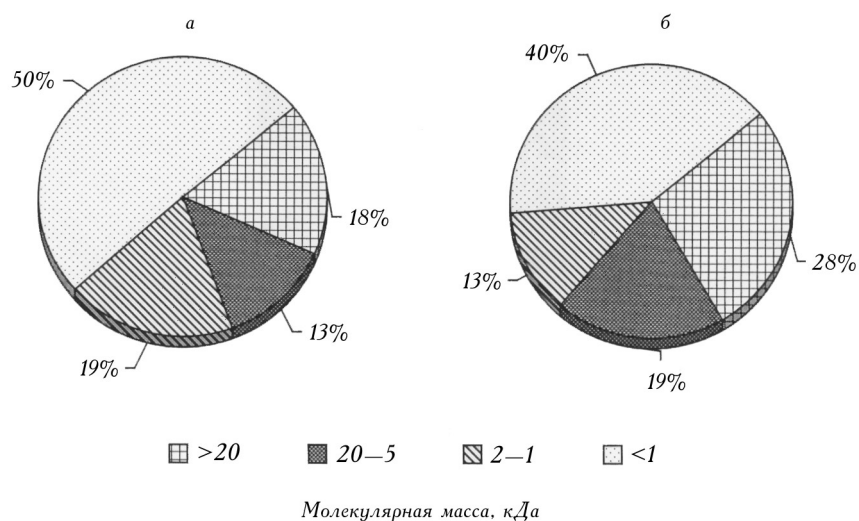
В этой связи нами проведено исследование распределения $Al(III)$ среди его комплексных соединений с анионной фракцией РОВ различной молекулярной массы. Выбор анионной фракции обусловлен тем, что она часто является преобладающей в общей сумме комплексных соединений алюминия



5. Распределение алюминия среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде исследованных водных объектов весной (а) и летом (б) 2009 г.

с природными органическими лигандами. Хотя возможны и исключения, как это наблюдалось весной (см. рис. 5). Полученные данные показали (рис. 7), что преобладающая часть алюминия находилась в составе комплексов с молекулярной массой $\leq 2,0$ кДа. Доля Al(III), связанного с ними, составляла 60—84% общего его содержания в анионной фракции РОВ. Мы полагаем, что в связывании Al(III) в комплексы участвуют преимущественно фульвокислоты, так как известно, что они характеризуются невысокой молекулярной массой, в отличие от гуминовых кислот, и доминируют среди гумусовых веществ поверхностных водоемов [4, 23].

От весны к лету наблюдается некоторое изменение соотношения различных по молекулярной массе комплексов алюминия, причем это касается соединений как с относительно невысокой молекулярной массой ($< 1,0$ и $1,0-2,0$ кДа), так и высокомолекулярных ($5-20$ и $> 20,0$ кДа). Например, летом в составе высокомолекулярных комплексов существенно возросла доля соединений алюминия с молекулярной массой $> 20,0$ кДа. Наблюдается также некоторое увеличение содержания низкомолекулярной фракции Al(III), молекулярная масса которой $< 1,0$ кДа, при одновременном снижении доли фракции с молекулярной массой $1-2$ кДа. В то же время, в воде оз. Тельбин содержание низкомолекулярной фракции алюминия ($< 1,0$ кДа) летом резко снизилось. Вероятней всего, такие изменения в распределении Al(III) среди комплексных соединений обусловлены непостоянством состава РОВ, в том числе гумусовых веществ. Например, в воде Каневского водохранилища относительное содержание высокомолекулярных комплексов алюминия ($> 5,0$ кДа) увеличилось от весны к лету с 25 до 40% (см. рис. 7). Подобная картина характерна и для оз. Тельбин.



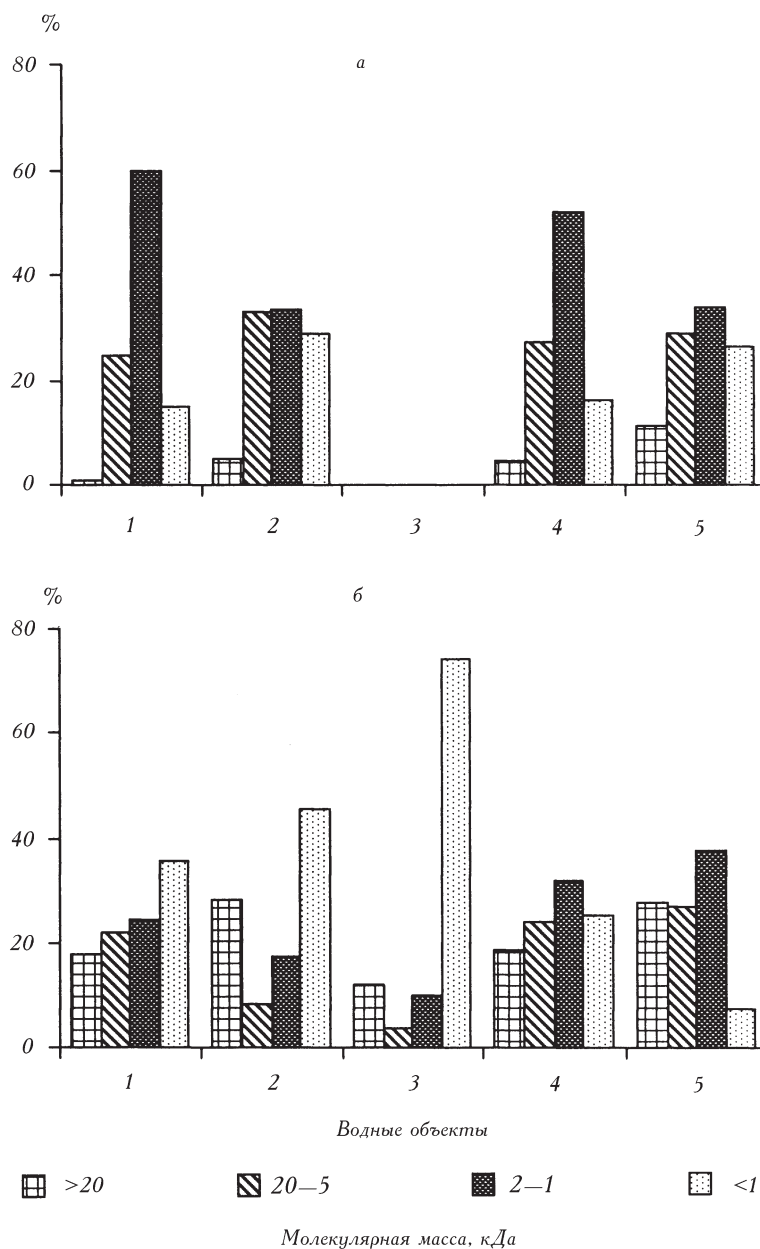
6. Распределение Al(III) среди комплексных соединений с РОВ различной молекулярной массы в воде Каневского водохранилища (а) и оз. Тельбин (б) соответственно в апреле и июне 2001 г.

Заключение

В исследованных водных объектах алюминий находится как в составе взвешенной формы, так и в растворенном состоянии. Соотношение этих форм зависит от природы взвешенных веществ (их происхождения) и наличия в воде комплексообразующих органических соединений. Положительной связи между массой взвеси в воде и содержанием алюминия в составе взвешенных веществ не было обнаружено. В случае преобладания минеральной составляющей взвеси следовало бы ожидать, что значительная часть Al(III) должна мигрировать с ней, поскольку алюминий входит в состав многих минералов и глин. В речных водах при сравнительно невысоком содержании взвесей большая часть Al(III) находилась в их составе, так как они были представлены, по всей видимости, минеральными веществами. Наименьшая доля взвешенного алюминия была характерна для оз. Тельбин, хотя в воде этого водоема содержание взвешенных веществ было наибольшим, по крайней мере, в поверхностном горизонте. Однако, взвесь в этом озере была преимущественно органического характера из-за «цветения» воды синезелеными водорослями. Летом содержание взвешенной формы алюминия снизилось, причем даже в речных водах.

Среди растворенных форм алюминия определенную долю составляет его лабильная фракция, относительное содержание которой повышается от весны к лету. Это свидетельствует об образовании различных по прочности комплексных соединений с РОВ. Более устойчивые комплексы Al(III) характерны для весеннего периода.

Среди органических комплексных соединений алюминия преобладали либо анионные, либо нейтральные комплексы, что связано с особенностями компонентного состава РОВ в том или ином водоеме. Вероятнее всего, в водных объектах с преобладанием гумусовых кислот среди РОВ (Каневское водохранилище, реки Самара, Ингулец) основная часть Al(III) была связана с этими кислотами.



7. Распределение Al(III) среди комплексных соединений с РОВ анионной фракции в воде исследованных водных объектов весной (а) и летом (б) 2009 г.

Особенно это проявилось весной. В оз. Тельбин и Запорожском водохранилище в этот же период значительная часть алюминия была обнаружена в составе нейтральных комплексов, главным образом с углеводной фракцией РОВ. Однако летом в Запорожском водохранилище существенно возросла доля анионных комплексов Al(III), тогда как в оз. Тельбин подобного не наблюдалось. В речных

водах соотношение различных по химической природе комплексов алюминия не претерпело существенных изменений от весны к лету.

Анионные комплексы алюминия представлены широким спектром соединений. Однако среди них доминировали комплексы с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Доля Al(III) в их составе достигала 60—84%.

Таким образом, анализ полученных данных позволяет прийти к выводу, что в исследованных водных объектах алюминий находится в связанном состоянии независимо от того, доминирует ли взвешенная или растворенная форма. Можно полагать, что его химическая и биологическая активность существенно снижается за счет адсорбции на взвешенных частицах и комплексообразования с ПОВ поверхностных вод. Слабощелочная среда исследованных водоемов не способствует появлению его токсичных форм в воде, в частности таких, как $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, которые доминируют в слабокислой среде (рН 4,5—5,5). Рассмотренные факторы водной среды способствуют снижению токсичности алюминия и это чрезвычайно важно с эколого-токсикологической точки зрения.

**

Обговорено результати дослідження співіснуючих форм алюмінію у поверхневих водоймах різного типу (водосховища, озера, ріки). Показано, що розподіл Al(III) між завислими і розчинними формами залежить не лише від вмісту завислих частинок у воді, але й від їхньої природи (мінеральна або органічна завись). Позитивного зв'язку між масою завислих речовин і вмістом алюмінію у складі зависей не виявлено. Концентрація $\text{Al}_{\text{зав}}$ зростає у випадку домінування мінеральної зависі, що було встановлено на прикладі річкових вод. Розчинні форми алюмінію — це головним чином його комплексні сполуки з розчиненими органічними речовинами (РОР) різної хімічної природи і молекулярної маси. Вміст лабільної фракції алюмінію перебуває в широкому інтервалі величин і збільшується від весни до літа. Серед комплексів Al(III) з РОР домінують або аніонні, або нейтральні сполуки, що зумовлено особливостями компонентного складу органічних речовин у водоймі. Зв'язування Al(III) в комплекси з РОР відбувається переважно за участю сполук з відносно невисокою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа).

**

Results of research of aluminium coexisting forms in water bodies of different type (reservoirs, lake and rivers) are discussed. It is shown that distribution of Al(III) among the suspended and dissolved forms depends not only on the content of the suspended particles in water, but also from their nature (a mineral or organic suspension). Positive communication between the weight of suspended substances and the content of aluminium in suspension composition it was not revealed. Concentration of Al_{susp} increases in case of prevalence of a mineral suspension that has been established on an example of river waters. The aluminium dissolved form was presented mainly by its complexes with dissolved organic matter (DOM) of the various chemical nature and molecular weight. The content of aluminium labile fraction varies in a wide interval and increases from spring to the summer. Among the complexes Al(III) with DOM the anionic or neutral compounds are dominated that is connected with features of component composition of organic substances in a water body. Bounding of Al(III) in complexes with DOM occurs mainly due to compounds with rather low molecular weight ($\leq 2,0$ kDa).

**

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
2. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. — М.: Химия, 1991. — 144 с.
3. Лапин И.А. Комплексообразующая способность природных вод в системе определения буферной емкости водных экосистем к тяжелым металлам // Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы. — Л.: Гидрометеиздат, 1988. — Вып. 1. — С. 83—95.
4. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем // Гидробиол. журн. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
5. Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б. и др. Влияние pH на миграцию различных форм металлов в системе «донные отложения — вода» в экспериментальных условиях // Там же. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 99—109.
6. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Там же. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 68—71.
7. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
8. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
9. Савранский Л.И., Нагжафова 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.
10. Щербань Э.П. Экспериментальная оценка токсичности дунайской воды для *Daphnia magna* Straus // Гидробиол. журн. — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 82—87.
11. *Aluminium in drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality // Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. — Geneva: WHO, 1998. — 9 p.
12. Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity // Coord. Chem. Rev. — 2002. — Vol. 228. — P. 319—341.
13. Corain B., Bombi G.G., Tapparo A. et al. Aluminium toxicity and metal speciation: established data and open questions // Ibid. — 1996. — Vol. 149. — P. 11—22.
14. Driscoll C.T. Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects // Environ. Health Perspectives. — 1985. — Vol. 63. — P. 93—104.
15. Exley C., Wicks A.J., Hubert R.B., Birchall J.D. Polynuclear aluminum and acute toxicity in the fish // J. Theor. Biol. — 1994. — Vol. 167. — P. 415—416.
16. Exley C., Birchall J.D. Silicic acid and the biological availability of aluminum // Europ. J. Soil Sci. — 1996. — Vol. 47. — P. 137—139.

17. *Exley C., Pinnegar J.K., Taylor H.* Hydroxyaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish // *J. Theor. Biol.* — 1997. — Vol. 189. — P. 133—139.
18. *Exley C., Schneider C., Doucet F.J.* The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? // *Coord. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 228. — P. 127—135.
19. *Gjessing E.T., Riise G., Petersen R.C., Andruchow E.* Bioavailability of aluminium in the presence of humic substances at low and moderate pH // *Sci. Total Environ.* — 1989. — Vol. 81—82. — P. 683—690.
20. *Hiradate S., Yamaguchi N.U.* Chemical species of Al reacting with soil humic acids // *J. Inorg. Biochem.* — 2003. — Vol. 97. — P. 26—31.
21. *Hirata S.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration // *Talanta.* — 1981. — Vol. 28, N 1. — P. 809—815.
22. *Kloppel H., Fliedner A., Kordel W.* Behaviour and ecotoxicology of aluminium in soil and water — review of the scientific literature // *Chemosphere.* — 1997. — Vol. 35. — P. 353—363.
23. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice* / Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.
24. *McKnight D.M., Morel F.M.M.* Release of weak and strong copper-complexing agents by algae // *Limnol. Oceanogr.* — 1979. — Vol. 24, N 5. — P. 823—827.
25. *Nayak P.* Aluminum: Impact and disease // *Environ. Res. Sect.* — 2002. — Vol. 89. — P. 101—115.
26. *Poléo A.B.S.* Aluminium polymerization: a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish // *Aquat. Toxicol.* — 1995. — Vol. 31. — P. 347—356.
27. *Rodushkin I.V., Moiseenko T.I., Kudravtseva L.P.* Aluminium in the surface waters of the Kola Peninsula, Russia // *Sci. Total Environ.* — 1995. — Vol. 163. — P. 55—59.
28. *Rosseland B.O., Eldhuset T.O., Staurnes M.* Environmental effects of aluminium // *Environ. Geochem. Health.* — 1990. — Vol. 12. — P. 17—27.
29. *Simonsen L., Johnsen H., Lund S.P. et al.* Methodological approach to the evaluation of neurotoxicity data and the classification of neurotoxic chemicals // *Scand. J. Work Environ. Health.* — 1994. — Vol. 20. — P. 1—12.
30. *Tipping E., Woof C., Backes C.A., Ohnstad M.* Aluminium speciation in acidic natural waters: testing of a model for Al-humic complexation // *Water Res.* — 1988. — Vol. 22, N 3. — P. 321—326.
31. *Wickstrøm T., Clarke N., Derome K. et al.* Comparison study of five analytical methods for the fractionation and subsequent determination of aluminium in natural water samples // *J. Environ. Monit.* — 2000. — Vol. 2. — P. 171—181.
32. *Witters H.E.* Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* — 1998. — Vol. 41. — P. 90—95.