Assessment of the ecological status of right-bank tributaries of the Dnieper on the physicochemical and hydromorphological indicators

Guziienko I.A., Savitsky V.M.

Carried out a comprehensive assessment of water quality of rivers Grouse, Ros and Ingulets physical and chemical (the study period, from 2001 to 2009) and hydromorphological indicators. The analysis of the influence of urban urboekosistem on these rivers. Carried out a comparative analysis ekologicheskogo of rivers. Identified bifurcation points form the quality of their water.

Keywords: *river water; physicochemical parameters; hydromorphological parameters; environmental condition.*

Надійшла до редколегії 17.05.11

УДК 574.63:546.77(285.33)

Ігнатенко І.І.
Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

ВМІСТ І ФОРМИ МІГРАЦІЇ МОЛІБДЕНУ У ВОДІ ТА ДОННИХ ВІДКЛАДАХ КАНІВСЬКОГО ВОДОСХОВИЩА ТА СКИДНОГО КАНАЛУ ТЕЦ № 5

Ключові слова: *співіснуючі форми молібдену, вода, донні відклади, завись*

Вступ. До джерел забруднення довкілля молібденом належать переважно підприємства з переробки молібденових руд і металургійні заводи, де виготовляють сталі, виробництво цементу, а також фосфорні добрива і молібденові мікродобрива [3]. Також молібден вважають “супутником” теплоелектроцентралей (ТЕЦ), які використовують вугілля та мазут [4].

До водойм-охолоджувачів та скидних каналів ТЕЦ молібден потрапляє зі стічними водами та сажею, що переважно осідає неподалік від теплоелектроцентралей. ТЕЦ № 5 спеціалізується на виробництві теплової та електричної енергії, її головне паливо – природний газ, резервне – паливний мазут [9].

Вивчення лише загального вмісту молібдену у воді не розкриває шляхів його міграції, а лише дає можливість оцінити загальний рівень забруднення молібденом водойми. Проте дослідження розчиненої та завислої форм молібдену, хімічної природи його комплексних сполук з розчиненими органічними речовинами (РОР) та їх молекулярної маси характеризує розподіл молібдену серед абіотичних компонентів водойми, трансформацію одних його форм в інші, їх біодоступність і токсичність для гідробіонтів. Розподіл молібдену серед співіснуючих форм залежить від впливу багатьох чинників: значень pH та Eh води, каламутності, вмісту розчиненого кисню, концентрації органічних комплексоутворюючих речовин.

Мета роботи: дослідити вміст та форми міграції молібдену у воді та донних відкладах (ДВ) Канівського водосховища та скидного каналу ТЕЦ № 5.

Методи досліджень. При вивченні співіснуючих форм молібдену у воді застосовували кінетичний метод його визначення в поєднанні з іонообмінною та гель-хроматографією. Пробопідготовка та методика досліджень детально описані в роботі [8]. Завислу фракцію молібдену відокремлювали від розчиненої методом мембранної фільтрації (фільтри "Synpor", Чехія, d=0,4 мкм). Після мокрого "спалювання" фільтрів концентрованими кислотами H_2SO_4, HNO_3 градації "х.ч." вміст молібдену визначали кінетичним методом.

Результати досліджень та їх обговорення. Кисневий режим має суттєвий вплив на міграцію РОР та металів у водоймі. Дефіцит кисню зумовлює десорбцію РОР і багатьох металів (Mo, Mn, Zn, Pb) з донних відкладів (ДВ) у контактуючий придонний шар води, що описано в роботах [1, 5–7]. Вміст розчиненого кисню у воді досліджуваного скидного каналу становив 8,0–11,0 мг/дм^3, а ступінь кисневого насичення води 89,1–117,9 % (табл. 1).

Незважаючи на досить високі концентрації кисню, слід відзначити нижчий його вміст та насиченість у придонному шарі води. А перманганатна та дихроматна окислюваність була зазвичай вищою у придонному шарі води, що свідчить про більший вміст у ньому РОР, окиснення яких й призводить до зниження концентрації кисню.

Вивчення загального вмісту молібдену показало, що у воді скидного каналу на початку вересня його максимальний вміст був у 2–3 рази вищий, ніж у воді Канівського водосховища (табл. 2). Пізньої осені загальна концентрації молібдену знизилися, ймовірно, внаслідок адсорбції молібдену на зависях та її седиментації, про що йтиме мова далі.

Таблиця 1. **Деякі гідрохімічні характеристики води ТЕЦ № 5, 2010 р.**

Пора року	Станція відбору проб	Темерату ра води, °С	Вміст розчиненого кисню		pH	Перманга-натна окисність, мг О/дм^3	Дихроматна окисність, мг О/дм^3
			мг/дм^3	% насичення			
6.09	1 п	21,8	10,2	117,9	8,15	14,3	–
	2 п	22,1	8,4	97,6	8,13	17,2	–
	д	22,2	8,0	93,2	8,10	15,6	–
15.11	1 п	10,2	11,0	104,1	8,06	5,6	38,4
	2 п	10,3	10,6	100,3	7,92	6,1	44,8
	д	10,0	9,4	89,1	7,85	6,6	45,4

Примітка: п – поверхневий та д *– придонний шари води.*

Таблиця 2. **Концентрації молібдену та частка розчиненої і завислої його форм у воді досліджуваних водних об'єктів, 2010 р.**

Станція відбору проб	*6.09*			15.11		
	Загальний вміст, мкг/дм^3	Завислa форма, %	Розчинна форма, %	Загальний вміст, мкг/дм^3	Завислa форма, %	Розчинна форма, %
ТЕЦ № 5						
1 п	4,6±0,5	5,7	94,5	1,7±0,2	5,2	94,8
2 п	5,5±0,3	16,2	83,8	1,8±0,2	7,1	92,9
д	9,2±0,3	9,0	91,0	1,5±0,6	11,3	86,8
Канівське вдсх.	2,7±0,6	8,9	94,1	2,0±0,6	4,8	95,2

Примітка: п – поверхневий та д *– придонний шари води.*

Багаторічні дослідження (1976–1996 рр.) вмісту молібдену у воді Кучурганської водойми-охолоджувача ГРЕС показали, залежність його вмісту у воді від кількості спалюваного вугілля (В, млн. тон) та мазуту (М, млн. тон). Функціональна залежність описується рівнянням

$$Mo = 0{,}91 \times A + 4{,}33 \times B + 3{,}65 \times M - 1809{,}7,$$

де А – фактор часу (рік), кореляція є достовірною R = 0,81. Так, концентрація молібдену у воді зазначеної водойми коливалася в межах 6,0–25,0 мкг/дм^3, а в останні роки становила близько 10,0 мкг/дм^3 [4].

Аналіз даних щодо розподілу молібдену між завислою і розчиненою його формами показав, що частка молібдену у складі завісі у воді Канівського водосховища становила 4,8–8,9 %, у скидному каналі – 5,2–16,2 %. Отже, молібден мігрує переважно у розчиненій формі. У воді скидного каналу на початку осені частка молібдену у складі завісі дещо вища у поверхневому шарі води. При температурі води 22º С у скидному каналі ще спостерігався розвиток фітоплактону (див. табл. 1). Оскільки відомо, що водорості здатні накопичувати молібден [10], то їхній розвиток зумовлює зростання частки молібдену в завісі. Пізньої осені відбувається відмирання, розпад та поступова седиментація водоростей, що зумовлює зменшення кількості завісі та частки молібдену в ній. Так, вміст завислої речовини знизився з 5,9 мг/дм^3 до 1,8 мг/дм^3.

Встановлено, що у поровій воді ДВ скидного каналу концентрація молібдену становила 15,0 мкг/дм^3. Вміст молібдену у мулистих ДВ скидного каналу становив 27,3 мг/кг, у мулистих ДВ верхньої ділянки Канівського водосховища в середньому – 6,6 мг/кг (сухої маси), що в 4 рази менше, ніж у скидному каналі. Слід зазначити, що за попередніми даними [7] вміст молібдену у ДВ поверхневих водойм України зазвичай не перевищував його кларкового значення для ґрунтів, яке становить 2 мг/кг сухої маси [2]. У ДВ скидного каналу його перевищено в 13,6 разів.

Для порівняння, у порових розчинах ДВ Кучурганської водойми-охолоджувача вміст молібдену досягав 40 мкг/дм^3, а в ДВ – 20 мг/кг [4]. Крім цього, було відмічено, що концентрації молібдену у ДВ водойми не знижуються, навіть якщо є тенденція до зниження його вмісту у воді.

Відомо, що метали через процеси адсорбції і седиментації поступово акумулюються у ДВ [5], а внаслідок впливу гідрологічних, фізичних та хімічних чинників вони знову можуть надходити з ДВ у воду у складі завісі та розчинних комплексних сполук. Найпершими надходитимуть розчинні сполуки молібдену з порових розчинів ДВ [5].

У воді скидного каналу ТЕЦ № 5, так само як у воді Канівського водосховища, розчинна форма молібдену – це розчинні комплексні сполуки, які утворені у результаті зв'язування із різними за хімічною природою РОР. У воді Канівського водосховища в літньо-осінній період розподіл молібдену серед різних груп РОР майже не змінювався (рис. 1, а, б).

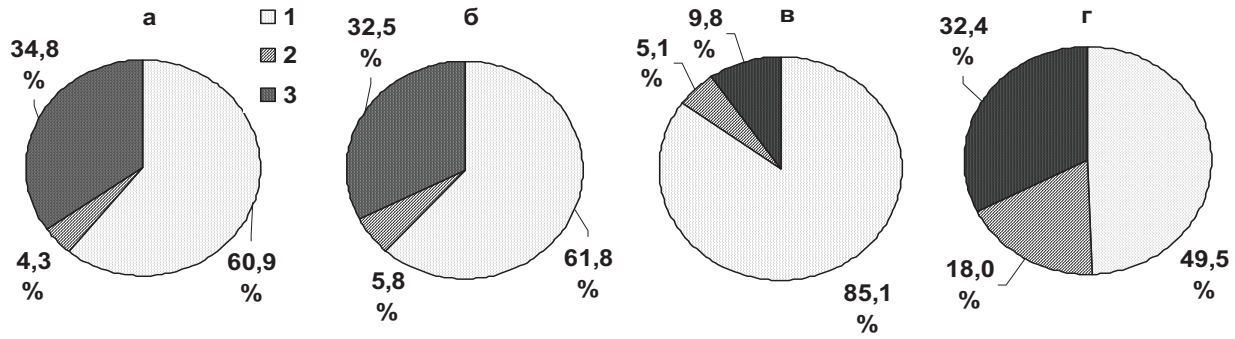

Рис. 1. **Розподіл молібдену серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи у воді верхньої ділянки Канівського водосховища (а, б) і скидного каналу ТЕЦ № 5 (в, г);**

а, в *– вересень,* ***б, г*** *– листопад 2010 р.,*

1 *– аніонні,* ***2*** *– катіонні,* ***3*** *– нейтральні комплекси.*

Іншу картину спостерігали у воді скидного каналу, тут на початку осені частка аніонних комплексів становила 85,1 %, а пізно восени – лише 49,5 % (рис. 1, б, в). Відомо, що аніонну фракцію РОР утворюють переважно гумусові речовини (ГР), які відновлюють, а надалі зв'язують молібден у комплексні сполуки [5, 7, 8]. Частка аніонних комплексних сполук молібдену могла знижуватися внаслідок зменшення вмісту ГР у воді водойми та зростання частки нейтральних і катіонних комплексів молібдену (переважно з вуглеводами і білковоподібними речовинами) у компонентному складі РОР. Поступова седиментація ГР та зв'язаного ними молібдену, їх адсорбція на зависях, що також седиментували, могла зумовити зменшення частки сполук молібдену в аніонній фракції (див. рис. 1, в, г).

Результати молекулярно-масового розподілу аніонних комплексних сполук молібдену показали, що у воді досліджуваних водойм 53,8–84,3% молібдену знаходилось у складі комплексів з молекулярною масою < 1,0 кДа (рис. 2).

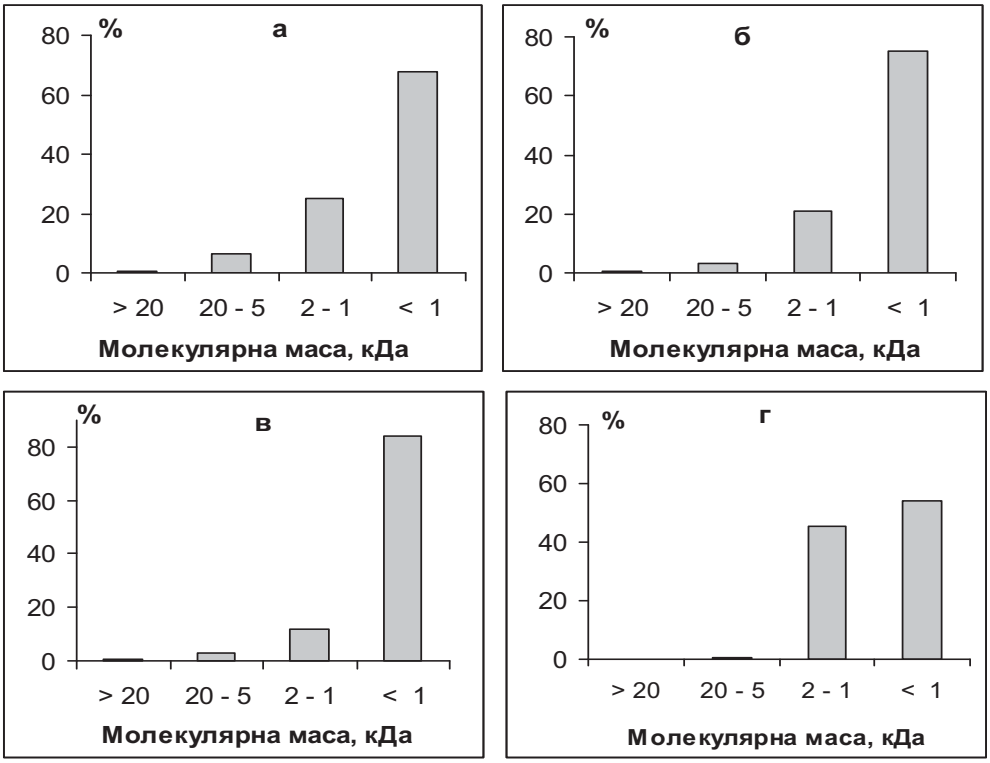

Рис. 2. **Молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук молібдену з РОР аніонної фракції у воді верхньої ділянки Канівського водосховища (а, б) і скидного каналу ТЕЦ № 5 (в, г):** *а, в – вересень, б, г – листопад 2010 р.*

Відомо, що 90% ГР складають фульвокислоти, молекулярна маса яких переважно становить < 2,0 кДа, і саме вони утворюють комплекси з молібденом, про що згадувалось і в попередніх роботах [5, 8]. У воді Канівського водосховища частка сполук молібдену з молекулярною масою < 1,0 кДа становила 67,9–75,3 %, що характерно для даної водойми.

У воді скидного каналу частка комплексів молібдену з молекулярною масою < 1,0 кДа знизилася з 84,3 % до 53,8 %, але їхня частка з молекулярною масою 1,0–2,0 кДа зросла з 12,1 % до 45,3 %. Ймовірно, пізньої осені повільна деструкція органічних речовин зумовила зростання частки більш високомолекулярних комплексів молібдену.

Висновки. У ДВ скидного каналу ТЕЦ № 5 вміст молібдену був у 4 рази вищий, ніж у ДВ Канівського водосховища. Міграція молібдену у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 залежить від його комплексоутворення з РОР. Домінують комплексні сполуки молібдену з ГР, молекулярна маса яких, як правило, менше 1,0 кДа.

Список літератури

1. *Васильчук Т.О.* Донні відклади як джерело забруднення водного середовища органічними речовинами / Т.О.Васильчук, В.П.Осипенко, Т.В.Евтух // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2005. – Т. 8. – С. 36–41. **2.** *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеяных элементов в почвах. // А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 235 с. **3.** *Вредные* химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп: Справ. изд. / [А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др.]. – Л. : Химия, 1989. – 592 с. **4.** *Зубкова Е.И.* Мониторинг микроэлементов в Кучурганском водохранилище / Е.И. Зубкова // Гидробиол. журн. – 1998. – 34, № 4. – С. 96–106. **5.** *Линник П.М.* Донные

отложения водемов как потенциальный источник вторичого загрязнения водной среды соединениями тяжёлых металлов / П.М.Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – 35, № 2. – С. 97–109. **6.** *Линик П.М.* Вплив кисневого режиму та гумінових кислот на десорбцію Zn і Pb з донних відкладів в умовах експериментального моделювання / П.М. Линик, О.В. Зубко // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2005. – Т. 8. – С. 79–87. **7.** *Линник П.М.* Десорбція молібдену з донних відкладів за впливу різних концентрацій фульвокислот та розчиненого у воді кисню / П.М. Линник, І.І. Ігнатенко // Наук. праці УкрНДГМІ. – 2006. – Вип. 255. – С. 103–111. **8.** *Линник П.М.* Співіснуючі форми молібдену в природних водах / П.М. Линник, І.І. Ігнатенко // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2006. – Т. 9. – С. 92–102. **9.** Офіційний веб-портал Київської міської влади - http://www.kmv.gov.ua/zvitnist.asp. **10.** *Ahmed M.J.* A rapid spectrophotometric method for the determination of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline / M.J.Ahmed, M.E.Haque // Analytical sciences. – 2002. – Vol. 18. – P. 433–439.

Вміст та форми міграції молібдену у воді та донних відкладах Канівського водосховища та скидного каналу ТЕЦ № 5

Ігнатенко І.І.

Представлено результати дослідження вмісту і форм міграції молібдену у воді та ДВ скидного каналу ТЕЦ № 5 порівняно з Канівським водосховищем. Розглянуто розподіл молібдену між розчиненою і завислою формами та роль окремих груп РОР в його комплексоутворенні. Показано, що у ДВ скидного каналу вміст молібдену значно вищий, ніж у ДВ Канівського водосховища. У воді скидного каналу ТЕЦ № 5 головну роль у міграції молібдену відіграють його комплексні сполуки з гумусовими речовинами молекулярною масою < 1 кДа.

***Ключові слова**: співіснуючі форми молібдену, вода, донні відклади, завись.*

Содержание и формы миграции молибдена в воде и донных отложениях Каневского водохранилища и сбросного канала ТЕЦ № 5

Игнатенко И.И.

Представлены результаты исследования содержания и форм миграции молибдена в воде и донных отложениях (ДО) сбросного канала ТЕЦ № 5 по сравнению с Каневским водохранилищем.

Рассмотрено распределение молибдена между растворенной и взвешенной формами и роль отдельных групп растворенных органических веществ в его комплексообразовании. Показано, что в ДО исследуемого сбросного канала содержание молибдена значительно выше, чем в ДО исследуемого сбросного канала. В воде сбросного канала ТЕЦ № 5 основную роль в миграции молибдена осуществляют его комплексные соединения с гумусовыми веществами молекулярной массой < 1 кДа.

***Ключевые слова:** сосуществующие формы молибдена, вода, донные отложения, взвесь.*

Content and migration forms of molybdenum in water and bottom sediments of the Kaniv reservoir and of the waste ditch of TES № 5

Ignatenko I.I.

The molybdenum content and migration forms of molybdenum have been investigated in water and bottom sediments (BS) of the waste ditch of TES № 5 in compare with the Kaniv reservoir. Distribution of molybdenum between the suspended and dissolved forms and a role of separate groups of the dissolved organic substances in complexation are considered. It has been shown that the BS of this waste ditch has higher content of molybdenum, that BS of the Kaniv reservoir has. The molybdenum complexes with humic substances play the main role in the molybdenum migration in water of the waste ditch of the TES № 5, their molecular weight are < 1 кДа.

***Keywords:** molybdenum coexisting for ms, waters, bottom sediments, suspensions.*

Надійшла до редколегії 29.03.11