

І.І. Ігнатенко

СЕЗОННА ДИНАМІКА ВМІСТУ ТА ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ МОЛІБДЕНУ У ВОДІ СКИДНОГО КАНАЛУ ТЕЦ № 5

Наведено результати дослідження вмісту молібдену у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 та верхньої ділянки Канівського водосховища в різні пори року. Розглянуто вплив весняного водопілля на вміст і міграцію молібдену у воді. Показано, що внаслідок впливу природних і антропогенних чинників вміст молібдену і розподіл його в складі комплексів з РОР, а також молекулярна маса комплексних сполук молібдену аніонної природи у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 відрізняються від аналогічних показників у воді Канівського водосховища.

Ключові слова: співіснуючі форми молібдену, вода, завись, сезонна динаміка.

Вступ

Джерелами забруднення води, як однієї з найважливіших складових природного середовища, сполуками молібдену є промислові виробництва, підприємства теплоенергетики та інші. Відомо, що потенційним джерелом забруднення водойм молібденом [8, 15] є теплоелектроцентралі (ТЕЦ), які використовують вугілля і мазут. У навколишнє середовище молібден потрапляє під час спалювання палива в теплоенергетичних установках завдяки безпосередньому випаровуванню та в складі сажі. Летка сажа, потрапляючи в атмосферу, може розповсюджуватись на великі відстані, але найбільша частина осідає неподалік від виробництва. Локально забруднені території могли б бути втішним явищем, якщо б із забруднених ґрунтів метали не змивалися дощовими водами та талим снігом у водні об'єкти [1]. Найбільшого впливу зазнають водойми-охолоджувачі та скидні канали. Так, в роботі [8], спираючись на багаторічні дані, показано, що рівень концентрації молібдену у воді Кучурганської водойми-охолоджувача Молдавської електростанції знаходиться в прямій залежності від кількості спаленого як вугілля, так і мазуту. Відомо також, що концентрації молібдену в порових розчинах і

донних відкладах (ДВ) цих водойм, зазвичай, у кілька разів вищі, ніж у ґрунтах прилеглих територій. Крім цього, термофікація водойм підвищує міграційну здатність молібдену в них.

Дослідження сезонної динаміки вмісту молібдену та його форм знаходження у воді скидного каналу ТЕЦ 5 дозволяє з'ясувати вплив його водного режиму та роботи електростанції на міграцію молібдену серед абіотичних компонентів скидного каналу і розкрити роль різних груп розчинених органічних речовин (РОР) в комплексоутворенні молібдену.

Метою роботи було вивчення сезонних змін вмісту й форм знаходження молібдену та їхнього розподілу між абіотичними компонентами скидного каналу ТЕЦ № 5 порівняно з Канівським водосховищем.

Методи досліджень

Проби води відбирали з поверхневого шару верхньої ділянки Канівського водосховища вище впадіння р. Либідь та з поверхневого і придонного шарів скидного каналу ТЕЦ № 5. Щоб отримати завислу і розчинну форми молібдену, воду фільтрували через мембранні фільтри "Synpor" (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Надалі пропускали її через колонки з диетиламіноетил (ДЕАЕ)-целюлозою і карбоксиметил (КМ)-целюлозою та одержували відповідно аніонну, катіонну і нейтральну фракції РОР, в яких після фотохімічного окиснення них кінетичним методом визначали концентрацію молібдену. Кінетичний метод визначення молібдену базується на каталітичній дії Мо(VI) в реакції окиснення йодиду пероксидом водню ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), що відбувається в кислому середовищі.

Розподіл молібдену серед комплексних сполук з РОР різної молекулярної маси досліджували шляхом гель-хроматографічного їх розділення на колонці з TSK-гелем Toyopearl HW-50F (Японія). Кожну з 18 отриманих фракцій об'ємом по 15 см³ опромінювали УФ-світлом для фотохімічного окиснення РОР й руйнування їхніх комплексів з молібденом. Надалі кінетичним методом визначали концентрацію молібдену в кожній фракції. Методи кінетичного визначення молібдену, іонообмінної і гельхроматографії детально описано в роботі [13]. Методи визначення перманганатної та дихроматної окисності води, розчиненого у воді кисню подано в [14].

Об'єкти досліджень

Київська ТЕЦ № 5 – найбільша теплофікаційна електростанція м. Києва, що спеціалізується на виробництві теплової та електричної енергії. На ТЕЦ № 5 встановлено чотири теплофікаційні турбіни, чотири енергетичних газомазутних котли і три водогрійних котли. Електрична потужність ТЕЦ складає 700-800 МВт, тепла – 1734 Гкал/ч. Головним паливом для ТЕЦ № 5 є природний газ, резервне – паливний мазут.

Розміщена ТЕЦ № 5 на правому березі Канівського водосховища. Для охолодження конденсаторів турбін використовується вода з Канівського водосховища вище впадіння р. Либідь. Система технічного водозабезпечення прямоточна. Понад 85 % води, що надходить на ТЕЦ, використовується для охолодження, при цьому вона нагрівається на 8-10 °С [15]. Київська ТЕЦ № 5 скидає нагріту воду в скидний канал, а потім – в затоку Канівського водосховища. Ця ділянка Канівського водосховища використовується для промислово-питного водозабезпечення та рекреації і також приймає промислово-побутові стоки міста. У районі скидного каналу ТЕЦ № 5 споруджено рибне господарство, де на базі теплих скидних вод вирощуються короп, форель, бестер й інші види риб [16].

Особливості гідролого-гідрохімічної характеристики верхньої ділянки Канівського водосховища описано в роботі [10].

Результати та їхнє обговорення

Скидний канал ТЕЦ № 5 – проточна водойма, тому в більшості випадків його поверхневий шар води має достатній вміст кисню завдяки процесу інвазії та розвитку фітопланктону. В осінні місяці (жовтень-листопад) насичення води киснем як у Канівському водосховищі (85,2-110,0 %), так і в скидному каналі завжди характеризується високими показниками, що зумовлено інтенсивним процесом інвазії (табл. 1).

Навесні стан кисневого режиму у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 погіршився. У придонному шарі води ступінь насичення води киснем склав 68,3 %. Проте найнижчий вміст розчиненого у воді кисню 6,0 мг/дм³ спостерігали в літній період у придонному шарі води. У разі підвищення температури води зростають витрати O₂ на процеси окиснення органічних речовин та підвищується поглинання його донними відкладами [4], що могло зумовлювати зниження вмісту кисню у воді. На русловій ділянці Канівського водосховища вміст розчиненого у воді O₂

завжди залишається досить високим (8,2-9,3 мг/дм³) внаслідок великої проточності води.

Таблиця 1

Деякі гідрохімічні характеристики води скидного каналу ТЕЦ № 5

Пора року	Температура води, °С	Вміст розчиненого кисню		рН	Перманганатна окисність, мг О/дм ³	Дихроматна окисність, мг О/дм ³
		мг/дм ³	% насичення			
осінь 2010 р.	10,1	10,3	97,8	7,9	11,1	42,9
весна 2011 р.	14,5	9,2	71,9	7,3	22,1	30,5
літо 2011 р.	28,1	6,3	82,4	8,3	11,5	20,2
осінь 2011 р.	14,0	7,6	78,5	7,4	9,4	22,3

У теплі періоди року величини температури води у скидному каналі відрізнялися від температури води в русловій ділянці Канівського водосховища на 2-4 °С. Проте восени й навесні різниця зростала до 6-8 °С. Так, якщо в жовтні 2011 р. температура води в русловій ділянці Канівського водосховища становила 7,9 °С, то в скидному каналі – 15,7 °С (табл. 1).

Величини рН води в скидному каналі змінювалися по-різному. Іноді вони були значно нижчими (навесні та восени 2011 р. – 7,3 та 7,4), ніж у воді Канівського водосховища (відповідно 8,2 та 8,1). В інші пори року різниця між величинами рН води невелика, хоча в Канівському водосховищі величини рН зазвичай більші за 8,0.

Восени у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 середнє значення загальної концентрації молібдену становило 5,7 мкг/дм³ (максимальне – 9,2 мкг/дм³), а у воді Канівського водосховища – 2,4 мкг/дм³. Навесні концентрації молібдену у водоймах знизилися відповідно до 2,9 і 1,5 мкг/дм³ (табл. 2). Проте вміст молібдену лишався вищим у воді скидного каналу в різні пори року. З літературних джерел також відомо про суттєве зростання вмісту інших мікроелементів, а саме Zn, Cu у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 [11]. Зниження вмісту молібдену у воді досліджуваних водойм навесні, можливо, пов'язане зі зменшенням концентрації молібдену під час водопілля.

Таблиця № 2

Концентрації молібдену та частка розчиненої і завислої його форм у воді досліджуваних водних об'єктів

Пора року	Скидний канал ТЕЦ № 5			Канівське водосховище		
	Загальний вміст, мкг/дм ³	Зависла форма, %	Розчин. форма, %	Загальний вміст, мкг/дм ³	Зависла форма, %	Розчинна форма, %
осінь 2010 р.	5,7±0,8	7,8	92,2	2,4±0,2	10,1	89,9
весна 2011 р.	2,9±0,3	23,7	76,3	1,5±0,3	4,8	95,2
літо 2011 р.	2,2±0,3	32,0	68,0	2,0±0,4	24,3	75,7
осінь 2011 р.	5,1±0,5	3,9	96,1	3,2±0,6	5,9	94,1

У літній період у воді досліджуваного скидного каналу вміст молібдену становив 2,2 мкг/дм³, а восени зріс до 5,1 мкг/дм³. Влітку зменшилися і величини перманганатної та дихроматної окисності води, що свідчить про зниження в ній вмісту органічних речовин (див. табл. 1). Значні коливання вмісту органічної речовини спостерігали у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 і раніше. Так, у 1976 р. величина перманганатної окисності становила 6,6 мг О/дм³, а дихроматної – 41,4 мг О/дм³. Протягом 1978 р. величини перманганатної і дихроматної окисності води знаходилися в межах 12,0-17,8 і 24,3-42,4 мг О/дм³ відповідно [16]. Слід зазначити, що гранично допустима концентрація дихроматної окисності для водойм рибогосподарського призначення становить 30 мг О/дм³ [7, 16].

Результати дослідження вмісту молібдат-іонів, підтвердили попередні дослідження [9], що у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 концентрація молібдат-іонів знаходиться нижче межі визначення її високочутливим каталітичним методом. Проте після фотохімічної деструкції РОР води молібден визначається зазначеним методом, що є доказом його знаходження в зв'язаному стані з РОР.

У воді скидного каналу ТЕЦ № 5 вміст молібдену, зв'язаного в комплекси з РОР, знаходився в межах 1,3-8,4 мкг/дм³ і змінювався в різні пори року. Проте розчинна форма молібдену переважала у всі пори року і становила 68,0-96,1 % (див. табл. 2).

Найбільше зростання частки молібдену в складі зависі відмічено в літній період як у воді верхньої ділянки Канівського водосховища (24,3 %), так і у воді скидного каналу (32,0 %). Відомо, що клітини водоростей можуть накопичувати молібден, який активує життєво необхідні ферментні сполуки (наприклад нітратредуктазу, яка сприяє асиміляції азоту) [2, 17]. Оскільки під час інтенсивного “цвітіння” води зростає вміст завислої речовини, то збільшується й частка молібдену в ньому, що спостерігалось нами й раніше [9]. Засвоєння молібдену водоростями також, імовірно, зумовило зниження вмісту його розчинної форми у воді.

Для з’ясування хімічної природи РОР, які утворюють комплексні сполуки з молібденом, проводилось їхнє хроматографічне розділення на колонках з іонообмінними целюлозами, що дало можливість отримати аніонну, катіонну і нейтральну фракції. Аналіз отриманих даних показав, що у воді Канівського водосховища основна частина розчиненого металу (60,9-84,5 %) знаходилася в складі аніонної фракції РОР (рис. 1).

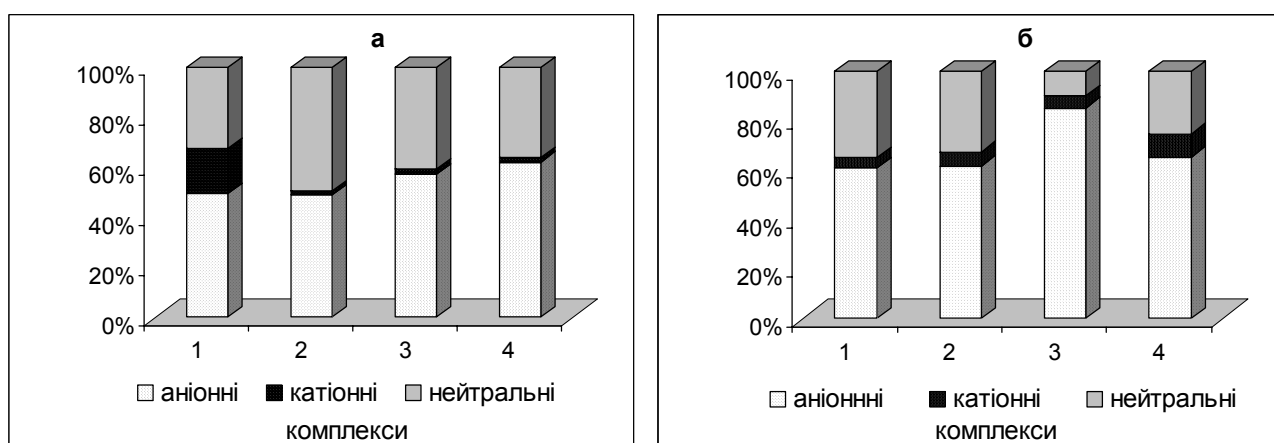


Рис. 1. Розподіл молібдену серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 (а) і верхньої ділянки Канівського водосховища (б): 1 – осінь 2010 р., 2, 3, 4 – весна, літо, осінь 2011 рр.

Аніонну фракцію РОР складають переважно гумусові речовини (ГР), зокрема гумінові та фульвокислоти [12]. Під час весняного водопілля вміст ГР зростає у воді верхньої ділянки Канівського водосховища. У Київському та Канівському водосховищах весняне водопілля може продовжуватись до середини червня [6]. Влітку 2011 р. вміст і частка ГР могли зростати у воді Канівського водосховища внаслідок великої кількості опадів і збільшення поверхневого стоку. Це

явище спостерігали у водосховищах Дніпра і раніше під час дощового літа [12]. Ймовірно, завдяки цим причинам частка аніонних комплексних сполук молібдену максимально зросла у воді верхньої ділянки Канівського водосховища влітку.

У воді скидного каналу ТЕЦ № 5 розподіл молібдену в складі комплексних сполук з РОР відрізнявся від того, що спостерігався в Канівському водосховищі. Частка комплексів аніонної природи була нижчою, а її зростання влітку менш помітним. Частка комплексних сполук молібдену нейтральної природи становила 32,4-49,5 % (рис. 1).

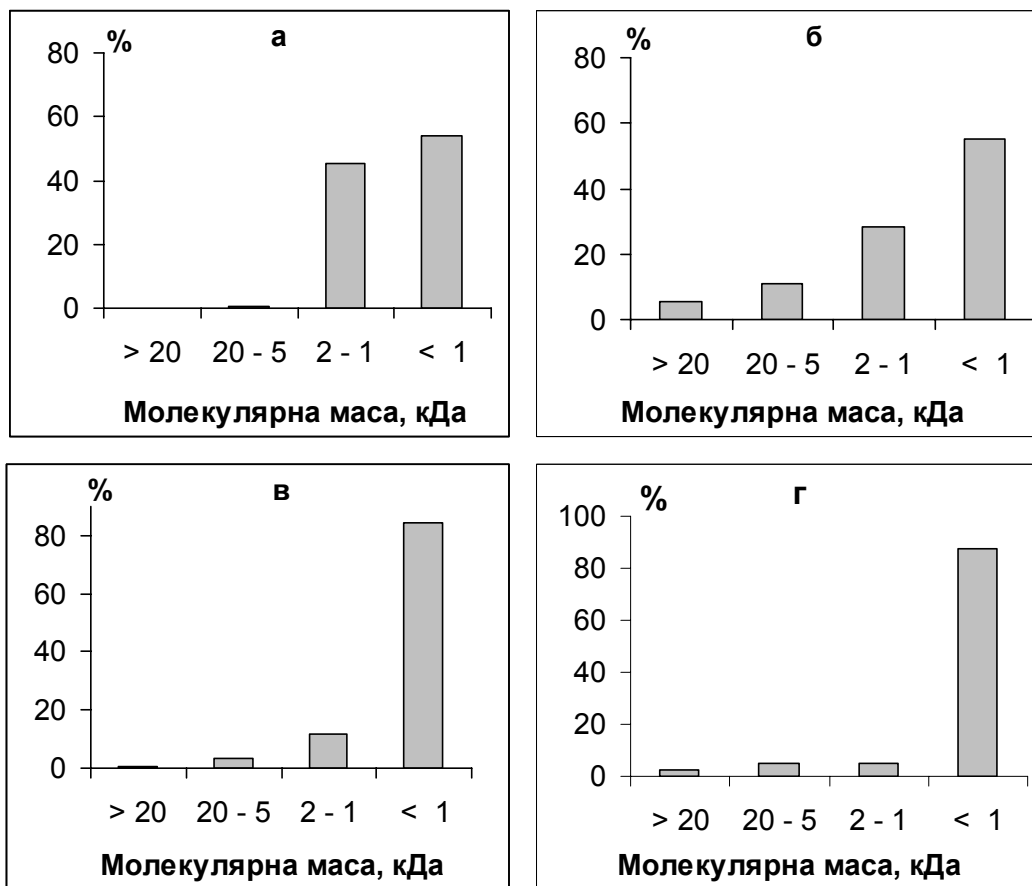


Рис. 2. Молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук молібдену з РОР аніонної фракції у воді скидного каналу ТЕЦ № 5: а – осінь 2010 р., б, в, г – весна, літо, осінь 2011 р.

Фракція РОР нейтральної природи утворена головним чином вуглеводами, а катіонної природи – білковоподібними речовинами. Вміст вуглеводів у водоймах зазвичай зростає після масового відмирання водоростей [3]. Тому восени у воді Канівського водосховища і скидного каналу частка комплексних сполук молібдену нейтральної природи

зазвичай зростала. Лише восени 2011 р. у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 їхня частка не підвищувалася. Проте абсолютний вміст комплексів молібдену нейтральної природи становив $1,7 \text{ мкг/дм}^3$, що в 2,1 рази перевищувало літні показники ($0,8 \text{ мкг/дм}^3$). Оскільки восени у воді скидного каналу концентрація розчинного молібдену загалом зросла, то це вплинуло і на співвідношення комплексних сполук молібдену різної хімічної природи, яке лишилось подібним до літніх величин.

Вода, яку на ТЕЦ № 5 відбирають з Канівського водосховища, охолоджуючи турбіни, зазнає нагрівання і скидається в канал. Підвищення температури води сприяє трансформації органічних речовин та стимулює біологічні процеси асиміляції мінеральних сполук [5]. Це також може пояснювати встановлену нами відмінність у співвідношенні основних груп РОР та зв'язаного з ними молібдену у воді скидного каналу ТЕЦ № 5.

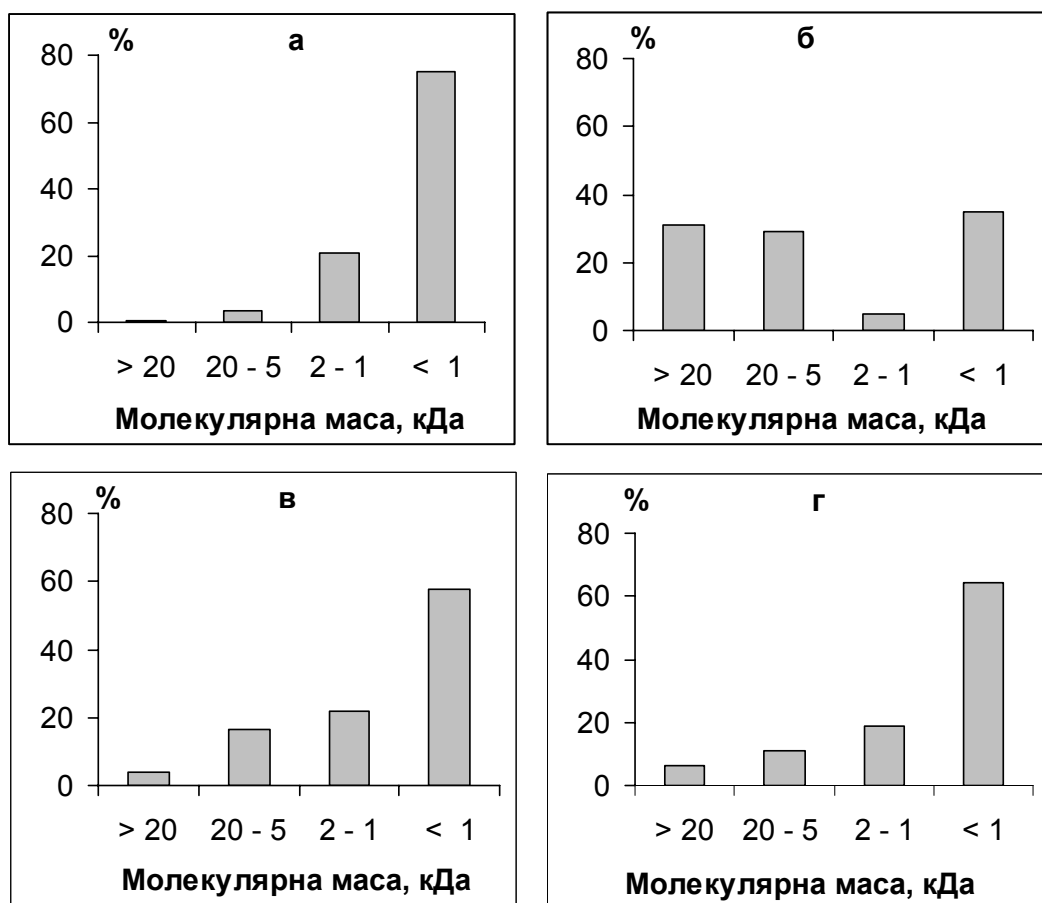


Рис. 3. Молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук молібдену з РОР аніонної фракції у воді верхньої ділянки Канівського водосховища: а – осінь 2010 р., б, в, г – весна, літо, осінь 2011 р.

Вивчення молекулярно-масового розподілу аніонних комплексних сполук молібдену показало, що у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 вони, головним чином, мали молекулярну масу $< 2,0$ кДа (рис. 2).

Проте у воді Канівського водосховища деяка частина з них мала більш високу молекулярну масу (рис. 3). Зокрема навесні частка комплексів молібдену з молекулярною масою > 5 кДа зросла до 60,3 %, що характерно для Канівського водосховища під час весняного водопілля [10]. Адже відомо, що частка високомолекулярних сполук зростає в складі РОР навесні [4]. У воді скидного каналу ТЕЦ № 5 молекулярна маса аніонних комплексів молібдену знижувалася, і частка сполук з молекулярною масою $< 1,0$ кДа знаходилася в межах 53,9-89,4 %.

Як показали результати попередніх досліджень, концентрація молібдену в ДВ скидного каналу ТЕЦ № 5 становила 27,3 мг/кг, що в 4,0-6,5 разів вище, ніж у ДВ Канівського водосховища (4,1-6,6 мг/кг). Відомо, що концентрації молібдену в ДВ водойм значно не змінюються [8]. На противагу цьому у воді загальна концентрація молібдену, співвідношення розчинних і завислих форм молібдену, його комплексних сполук з РОР, міграція і трансформація одних його форм в інші зазнає сезонних змін, тому потребує подальших досліджень.

Висновки

Динаміка вмісту молібдену у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 залежить значною мірою від пори року. Навесні відбувається суттєве розведення концентрації молібдену повеневими водами. У теплі періоди року достатній вклад у зростання вмісту молібдену в зависі вносять планктонні організми.

Молібдат-іонів, як форми знаходження молібдену, у воді скидного каналу ТЕЦ № 5 практично не виявлено, оскільки весь розчинений молібден знаходиться в складі комплексних сполук з РОР.

У воді скидного каналу ТЕЦ № 5 молібден зв'язаний у комплексні сполуки головним чином з органічними речовинами нейтральної та аніонної природи. Переважна більшість аніонних комплексних сполук молібдену характеризується досить низькою молекулярною масою ($< 1,0$ кДа).

* *

1. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Справ. //

- Под. ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
2. *Барашков Г. К.* Сравнительная биохимия водорослей. – М.: Изд-во Пищевая пром., 1972. – 335 с.
 3. *Васильчук Т.А., Линник П.Н.* Углеводы в воде Днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 99-105.
 4. *Васильчук Т.О., Осипенко В.П., Евтух Т.В.* Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима // Гидробиол. журн. – 2010. – Т. 46, № 6 – С. 105–115.
 5. *Н.В. Пикуш, С.И. Кошелева, Л.Г. Ленчина и др.* Водоем-охладитель Ладыжинской ГРЭС. – К.: Наук. думка, 1978. – 132 с.
 6. *Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др.* Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.
 7. *Дорохов С.М., Пахомов С.П., Поляков Г.Д.* Прудовое рыбоводство. – М.: Высш. шк., 1975 г. – 312 с.
 8. *Зубкова Е.И.* Мониторинг микроэлементов в Кучурганском водохранилище // Гидробиол. журн. – 1998. – Т. 34, № 4. – С. 96-106.
 9. *Ігнатенко І.І.* Вміст та форми міграції молібдену у воді та донних відкладах Канівського водосховища та скидного каналу ТЕЦ № 5 // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: ВГЛ Обрії, 2011. – Т. 2. (23) – С. 136-141.
 10. *Ігнатенко І.І., Линник П.М.* Вміст і форми міграції молібдену у воді верхньої ділянки Канівського водосховища та деяких озер м. Києва // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: ВГЛ Обрії, 2008. – Т. 14. – С. 157-164.
 11. *Кукля И.Г., Шаповал Т.Н., Сытник Ю.М.* Динамика содержания макро- и микроэлементов в различных зонах сброса воды тепловой электростанции // Тез. докл. Экологические проблемы теплоэнергетики, О., 24-26 окт. 1990. – К., 1990. – С. 56-57.
 12. *Линник П.Н., Васильчук Т.А.* Роль гумусовых веществ в процессах комплексобразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) // Гидробиол. журн. – 2001. – Т. 37, № 5 – С. 98-112.
 13. *Линник П.М., Ігнатенко І.І.* Співіснуючі форми молібдену в природних водах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: ВГЛ Обрії, 2006. – Т. 9. – С. 92-102.
 14. *Арсан О.М., Давидов О.А., Дьяченко Т.М. та ін.* Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод // За ред. В.Д. Романенка – К.: Логос, 2006 – 408 с.

15. Носков А.С., Савинкина М.А., Анищенко Л.Я. Воздействие ТЭС на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба. – Новосибирск, 1990. – 185 с.
16. Отчет по разделу Т6 б2. Изучить гидробиологический, гидрохимический и гидрологический режим тепловодного рыбного хозяйства при Киевской ТЭЦ-5 с целью разработки методов регулирования качества воды и очистки его бассейна от взвешенных веществ. – К., 1979. – 35 с.
17. Mengel K., Kirkby E.A. Principles of Plant Nutrition // International Potash, Institute, Worblaufen. – Bern, 1978. – 593 p.

Інститут гідробіології НАН України, Київ

И.И. Игнатенко

Сезонная динамика содержания и форм нахождения молибдена в воде сбросного канала ТЭЦ № 5

Приведены результаты исследования содержания молибдена в воде сбросного канала ТЭЦ № 5 и верхнего участка Каневского водохранилища в разные времена года. Рассмотрено влияние весеннего половодья на содержание и миграцию молибдена в воде. Показано, что вследствие влияния природных и антропогенных факторов содержание молибдена, его распределение в составе комплексов с растворённым органическим веществом, а также молекулярная масса комплексных соединений молибдена анионной природы в воде сбросного канала ТЭЦ № 5 отличаются от аналогических показателей воды Каневского водохранилища.

Ключевые слова: сосуществующие формы молибдена, вода, взвесь, сезонная динамика.

I.I. Ignatenko

Seasonal dynamics of the content and existence forms of molybdenum in water of the waste ditch of thermal energy station № 5

The results of investigation in the molybdenum content in water of the waste ditch of thermal energy station (TES) № 5 and the upper part of the Kaniv reservoir in different seasons changes are given. The influence of the spring flood to the content and migration of molybdenum in water are investigated.

It was shown that the molybdenum content and it's distribution in composition of the molybdenum complexes with the dissolved organic matter (DOM), the molecular weight of the molybdenum anionic nature complexes in water of the waste ditch of TES № 5 differ from the analogical indicators in water of the Kaniv reservoir in consequence of the influence of the natural and anthropogenic factors.

Keywords: molybdenum coexisting forms, water, suspensions, seasonal dynamics.