

2. *Афанасьев С.О.* Структура біотичних угруповань та оцінка екологічного статусу річок басейну Тиси / С.О. Афанасьев . – К.: СП «Інтертехнодрук», 2006. – 101 с.
3. *А. с. №31662 МОН України.* Комп'ютерна програма "AquaBioBase" / С.О. Афанасьев, О.Є.Усов, О.О. Пілевич. – дата реєстрації 18.01.2010.
4. *Водна Рамкова Директива.* Основні терміни та їх визначення: ЄС 2000/60/ЄС. / Вид. офіц. – К., 2006. – 240 с.
5. *Ярошевич О.Є.* Гідроморфологічна оцінка екологічного стану річок басейну Тиси в межах України : автореф. дис. ... канд. біол. наук. / О.Є. Ярошевич. – Київ, 2007. – 20 с.
6. *Ярошевич О.Є.* Ідентифікація річкового басейну Тиси в межах України / О.Є. Ярошевич // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2008. – Т. 14. – С. 55–61.
7. *Water Quality.* Guidance Standard for assessing the hydromorphological features of rivers: *CEN 14614:2004.* – Brussels: CEN, 2005 – 24 p.

О.М. Летицкая, С.О. Афанасьев

Інститут гідробіології НАН України, Київ

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РЕК ЗАКАРПАТЬЯ В УСЛОВИЯХ ВЛИЯНИЯ РАЗНЫХ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

Проведены исследования рек Карпат. Показано, что хроническое загрязнение, засорение русел и разрушение биотопов приводит к деградации сообществ. Отдаленные последствия залповых загрязнений не индицируются изменениями состава гидробионтов, но отражаются на популяционном уровне.

Ключевые слова: экологическое состояние, донная фауна, антропогенное влияние

О.М. Letitskaya, S.O. Afanas'ev

Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, Kyiv

ESTIMATION OF THE ECOLOGICAL STATE OF THE RIVERS OF ZAKARPATTYA IN THE CONDITIONS OF INFLUENCE OF DIFFERENT ANTHROPOGENIC FACTORS

The rivers of the Carpathian have been studied. Chronic pollution, obstruction and destruction of biotopes were shown to cause communities degradation. Remote consequences of the accident pollution are not indicated by changes of the aquatic organisms' composition, but are reflected in the age-size characteristics of some species populations.

Key words: ecological state, ground fauna, anthropogenic influence

УДК [556.531.4:546.881]

Р.П. ЛИННИК¹, І.І. ІГНАТЕНКО², І.Б. ЗУБЕНКО²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 64, Київ 01033, Україна

²Інститут гідробіології НАН України

пр-т Героїв Сталінграда, 12, Київ 04210

ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ ВАНАДІЮ, МОЛІБДЕНУ ТА ХРОМУ У ПРИРОДНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Розглянуто особливості міграції ванадію, молібдену і хрому в поверхневих водах України. Наведено дані про розподіл вказаних металів серед співіснуючих форм. Стан металів з змінним ступенем окиснення в природних водах значною мірою залежить від окисно-відновних процесів за участю органічних та неорганічних речовин.

Ключові слова: співіснуючі форми, ванадій, молібден, хром, поверхневі води

Серед чинників, що визначають біодоступність та фізіологічну роль мікроелементів, окрім їх біохімічних властивостей, істотне значення має форма, в якій вони знаходяться у водному середовищі. Серед розчинних форм металів найбільшою токсичністю характеризуються „вільні” іони. Комплексні сполуки металів з розчинними органічними речовинами (РОР) природних вод біодоступні, а отже і менш токсичні. Для металів з змінним ступенем окиснення токсичність залежить значною мірою від ступеня їхнього окиснення [6]. Сполуки таких металів у вищому ступені окиснення, зазвичай, токсичніші. Наприклад, V(IV) необхідний для нормального функціонування клітин, а сполуки V(V) пригнічують активність ферментів, що каталізують гідроліз

аденозинтрифосфорної кислоти і здатні викликати ракові захворювання [7]. Канцерогенні властивості мають і сполуки Cr(VI), а токсична дія Cr(III) набагато менша. Під впливом внутрішньоводоймових процесів ступінь окиснення металів, а отже і їх біодоступність, можуть змінюватися. До основних чинників, що визначають валентний стан металів у природних водах нплежать концентрація розчиненого у воді кисню, рН та окисно-відновний потенціал (Eh) [4].

З огляду на це, при дослідженні співіснуючих форм таких металів як ванадій, хром і молібден важливо вивчати також процеси трансформування окиснених форм у відновлені й навпаки.

Матеріал і методи досліджень

Проби води з досліджуваних водойм (водосховища та деякі притоки Дніпра) відбирали у поліетиленові ємності і фільтрували для відокремлення завислих частинок крізь мембранні фільтри з діаметром пор 0,40 мкм. Для фракціонування комплексів металів за хімічною природою використовували метод іонообмінної хроматографії з застосуванням діетиламіноетилцелюлози (аніоніт) та карбоксиметилцелюлози (катионіт). Розподіл металів серед комплексів з різною молекулярною масою вивчали методом гель-проникної хроматографії на колонках з молселектом G-75 (Угорщина) та гелем Toyopearl HW-50F (Японія). Для руйнування комплексних сполук металів з органічними лігандами використовували УФ-опромінення. Вміст металів у пробах води, окремих фракціях та модельних розчинах визначали хемілюмінесцентним (V, Cr) та кінетичним спектрофотометричним (Mo) методами [1, 2, 5].

Поведінку V(IV, V), Cr(VI) і Mo(VI) в присутності органічних і неорганічних речовин досліджували на прикладі модельних розчинів.

Результати досліджень та їх обговорення

Здатність ванадію, хрому і молібдену утворювати стійкі кисневмісні аніонні форми зумовлює особливості їхнього стану у природних поверхневих водах. Вважається, що для цих металів, на відміну від купруму, цинку, плумбуму, кобальту тощо, комплексоутворення з неорганічними та органічними лігандами менш характерне. З огляду на це можна припустити, що для більшості поверхневих вод основною формою ванадію, хрому та молібдену мали б бути ванадат-, хромат- і молібдат-іони. Як свідчать результати експериментальних досліджень таке припущення може бути справедливим здебільшого у випадку аеробних умов для вод з невисоким вмістом РОР. У досліджуваних поверхневих водах переважну частину цих металів було знайдено у складі комплексних сполук з органічними лігандами. Їх частка становила від 64% до 98%. Незв'язаний у стійкі комплекси ванадій знаходився у ступені окиснення +5, хром – переважно у формі Cr(III), а „вільних” молібдат-іонів у пробах води з різних водойм практично не було виявлено.

Головну роль у зв'язуванні ванадію, молібдену і хрому у комплекси відіграють гумусові речовини (ГР). Так, 47–76% цих металів було виявлено у складі аніонної фракції (рис. 1), основу якої складають саме ГР. Частка комплексів з білковоподібними речовинами (катионні комплекси) й вуглеводами (нейтральні комплекси) значно менша.

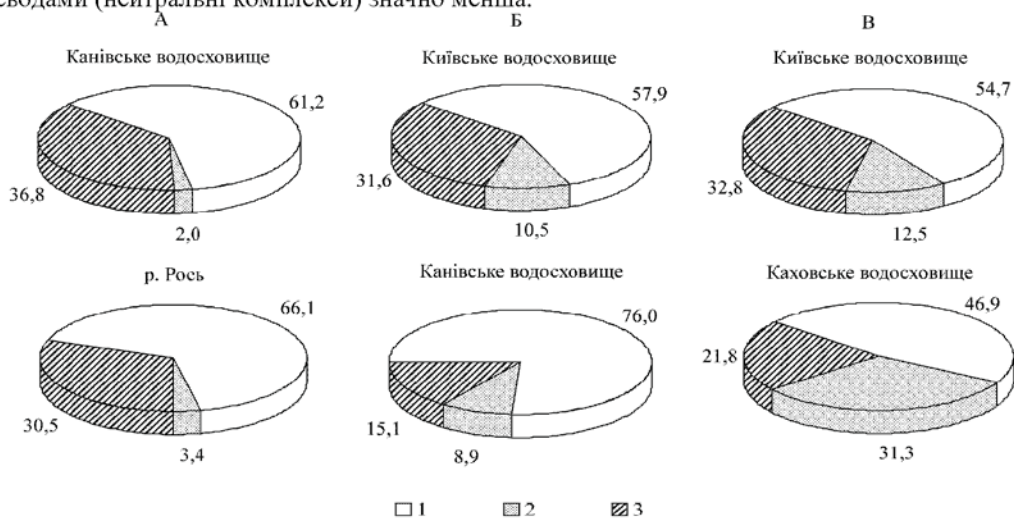


Рис. 1. Розподіл ванадію (А), молібдену (Б) і хрому (В) серед комплексних сполук з РОР аніонної (1), катионної (2) і нейтральної (3) природи, % M_{компл.}

Методом гель-хроматографії встановлено, що 37–70% комплексних сполук ванадію та хрому мають молекулярну масу <5 кДа (рис. 2). Серед аніонних комплексів молібдену також домінують сполуки з невисокою молекулярною масою (<2 кДа), частка яких становить 72–88%.

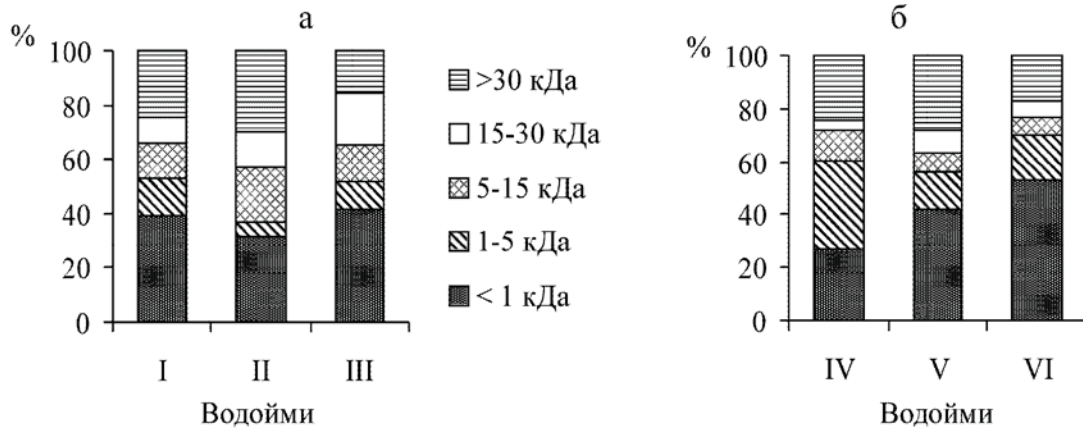


Рис. 2. Розподіл V (а) і Cr (б) серед комплексів з РОР природних вод різної молекулярної маси, % $M_{\text{компл}}$. I – Канівське водосховище.; II – р. Стугна; III – р. Рось; IV, V і VI – відповідно Київське, Кременчуцьке і Каховське водосховища

Отже, утворення комплексів з РОР поверхневих вод – важливий чинник, що визначає стан ванадію, молібдену і хрому у водоймах. Проте, у даному випадку вплив РОР не може обмежуватися лише комплексоутворенням. Не менш важливе значення мають окисно-відновні властивості органічних лігандів.

З метою з'ясування можливого механізму трансформування різних валентних форм досліджуваних металів було досліджено кінетику їхнього відновлення в присутності деяких органічних і неорганічних речовин (рис. 3, 4). Так, Cr(VI) здатний активно відновлюватися в присутності Fe(II), H_2S та Na_2SO_3 (рис. 3). Серед органічних речовин активними відновниками є гумінові (ГК) й фульвокислоти (ФК). Швидкість та ступінь відновлення V(V) і Mo(VI) зазначеними кислотами істотно залежать від рН розчину. Найкраще цей процес відбувається у кислому середовищі (рис. 4). Зауважимо, що одночасно з відновленням металів у розчині відбувається і їхнє зв'язування у гуматні й фульватні комплекси.

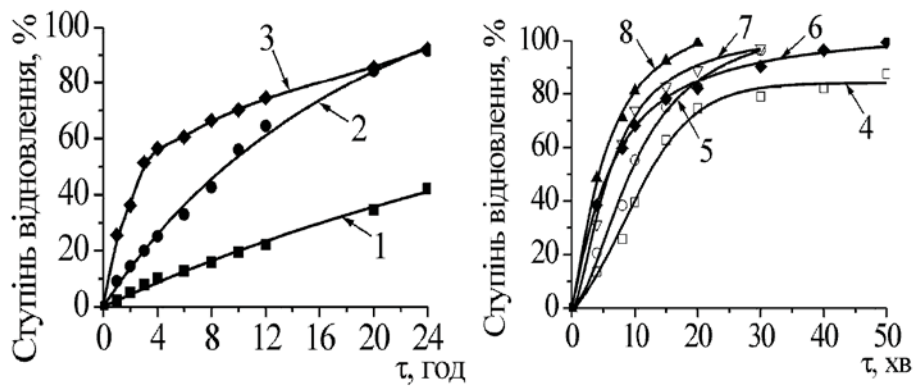


Рис. 3. Кінетика відновлення Cr(VI) в присутності деяких органічних та неорганічних речовин [7]. $C_{Cr(VI)} = 100 \text{ мкг/дм}^3$; 1 – янтарна кислота ($47,2 \text{ мг/дм}^3$); 2 – оцтова кислота (24 мг/дм^3); 3 – лізин (5 мг/дм^3); 4 – лейцин (6 мг/дм^3); 5 – ФК (2 мг/дм^3); 6 – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 мг/дм^3); 7 – H_2S (10 мг/дм^3); 8 – Na_2SO_3 (10 мг/дм^3)

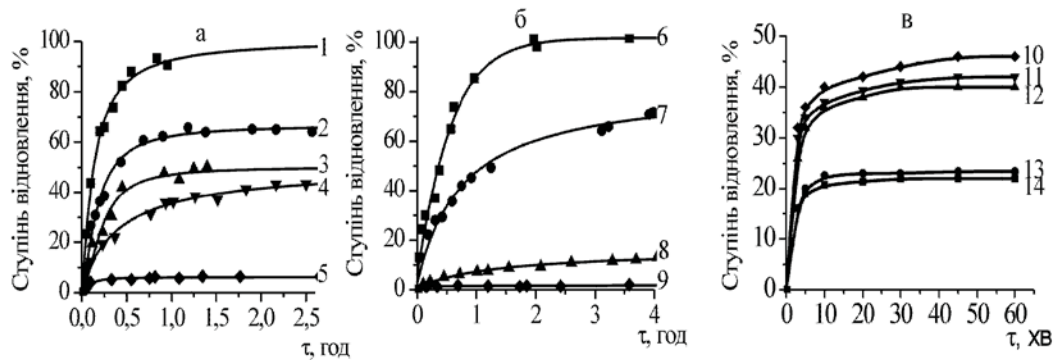


Рис. 4. Кінетика відновлення V(V) (а, б) і Mo(VI) (в) ГК (а, в) й ФК (б) за різних значень рН. $C_{V(V)} = 50 \text{ мкг/дм}^3$; $C_{Mo(VI)} = 500 \text{ мкг/дм}^3$; а – $C_{ГК} = 20 \text{ мг/дм}^3$; рН: 2,9 (1); 4,1 (2); 4,7 (3); 5,0 (4); 5,9 (5); б – $C_{ФК} = 30 \text{ мг/дм}^3$; рН: 3,0 (6); 4,1 (7); 5,0 (8); 5,6 (9); в – $C_{ГК} = 50 \text{ мг/дм}^3$; рН: 2,0 (10); 3,5 (11); 4,0 (12); 7,8 (13); 8,5 (14)

Відновлювальні властивості ГК й ФК зумовлюють їх здатність стабілізувати у розчині метали у нижчому ступені окиснення. У цьому можна перекопати на прикладі V(IV), який у водному розчині активно окиснюється розчиненим киснем. Згідно отриманих даних при рН >7 90% V(IV) окиснюється киснем упродовж однієї хвилини. Додавання до розчину, що містить ванадил-іони ГК або ФК, уповільнює цей процес майже у 10 разів (рис. 5).

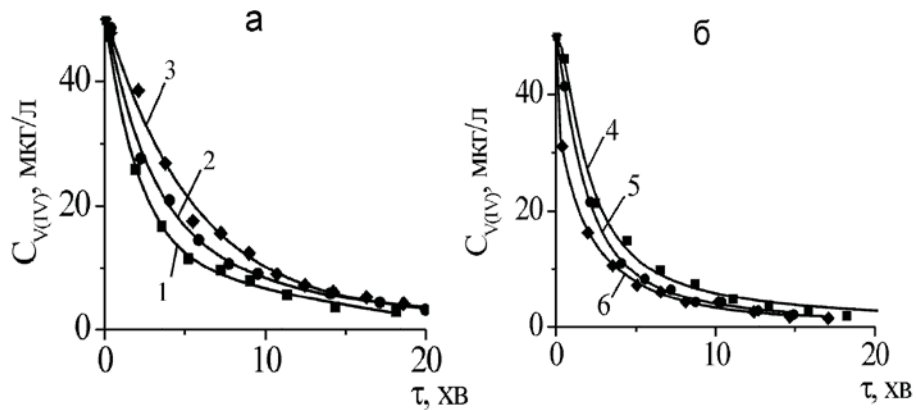


Рис. 5. Швидкість зміни концентрації V(IV) в присутності ГК (а) й ФК (б). $C_{ГК}$ (мг/дм³): 10 (1); 20 (2); 30 (3); $C_{ФК}$ (мг/дм³): 10 (4); 30 (5); 50 (6); рН 8,5.

Водночас, характер наведених на рис. 5 залежностей наводить на думку, що одночасно з окисненням V(IV) відбувається зв'язування металу у комплекси з ГК й ФК. Підтвердженням такого припущення можуть бути дані дослідження впливу V(IV) на флуоресцентні властивості ГК (рис. 6). Найбільше гасіння світіння ГК, зумовлене їх взаємодією з іонами металу, спостерігається при рН 4–6, при якому частка відновленої форми ванадію є досить відчутною. Зауважимо, що V(V) також зменшує інтенсивність флуоресценції ГК (рис. 6), що вказує на його зв'язування з комплексоутворювальними групами ГК.

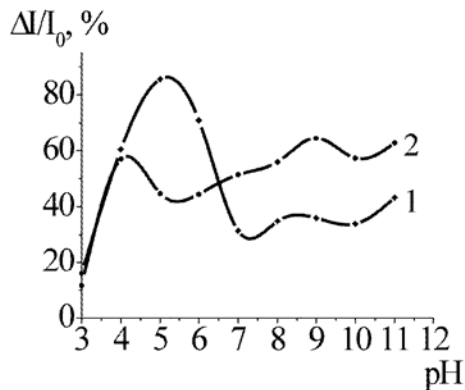


Рис. 6. Відносне зменшення інтенсивності флуоресценції ГК в присутності V(IV) (1) і V(V) (2) за різних значень рН. С, мг/дм³: ГК – 5; V(IV) – 4,8; V(V) – 5,2

Висновки

Наведені дані переконливо свідчать про те, що розподіл ванадію, молібдену і хрому, а також деяких інших металів з змінним ступенем окиснення серед співіснуючих форм та їх міграція у поверхневих водах істотно залежать від комплексоутворювальних і окисно-відновних властивостей РОР та деяких неорганічних речовин.

1. *Запорожец О.А.* Хемиллюминесценция 4-диэтиламинофталгидрида в присутствии ванадия (IV) / Запорожец О.А., Дубовенко Л.И. // Вестник Киевского университета. Химия. – 1988. – Вып. 29. – С. 19–23.
2. *Линник П.Н.* О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах / П.Н. Линник, А.А. Лещинская, Б.И. Набиванец // Гидробиол. журн. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 88–93.
3. *Лещинская А.А.* Об устойчивости Cr (VI) в поверхностных водах суши / Лещинская А.А., Линник П.Н. // Гидробиол. журн. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 91–95.
4. *Мур Дж.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. / Мур Дж., Рамамурти С. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
5. *Основы аналитической химии. Практическое руководство / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов [и др.] / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2001. – 463 с.*
6. *Templeton D.M.* Biomedical aspects of trace element speciation / D.M. Templeton // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 363. – P. 505–511.
7. *Vanadium in Italian waters: monitoring and speciation of V(IV) and V(V) / L. Minelli, E. Veschetti, S. Giammanco [et al.] // Microchemical Journal. – 2000. – Vol. 67. – P. 83–90.*

Р.П. Линник¹, И.И. Игнатенко², И.Б. Зубенко²

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

²Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ВАНАДИЯ, МОЛИБДЕНА И ХРОМА В ЕСТЕСТВЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Рассмотрены особенности миграции V, Mo и Cr в поверхностных водах Украины. Приведены данные о распределении металлов среди сосуществующих форм. Состояние металлов с переменной степенью окисления в природных водах существенно зависит от окислительно-восстановительных процессов с участием органических и неорганических веществ.

Ключевые слова: сосуществующие формы, ванадий, молибден, хром, поверхностны воды

R.P. Linnik¹, I.I. Ignatenko², I.B. Zubenko²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

²Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, Kyiv

FEATURE OF MIGRATION OF VANADIUM, MOLYBDENUM AND CHROME IN NATURAL SURFACE-WATER

The features of migration of V, Mo and Cr in surface waters of the Ukraine are considered. Data about distribution of metals among coexisting forms are given. The state of metals with different oxidation states in natural waters significantly depends on redox processes with participation of organic and inorganic substances.

Key words: coexisting forms, vanadium, molybdenum, chrome, waters are superficial