

перетворилися на втрачені об'єкти природної спадщини. В роботі порушується питання ревіталізації малих річок.

Ключові слова: малі річки, загальний гідроекологічний стан, ревіталізація річок, антропогенне навантаження, якість води, Либідь, Почайна, Дніпро, Ока, Волга.

The hydroecological status of small historical rivers Lybed and Pochayna in the basin of the Dnieper and Volga at the beginning of the XXI century

Khilchevskiy V.K.

A survey study of the general hydroecological status of the historical small rivers of the same name Lybed and Pochayna, known since the Middle Ages (10th-11th centuries) in the Dnieper basin in Ukraine and in the Volga basin in the Russian Federation (RF), has been carried out. These rivers, many centuries ago, were natural objects around which cities formed, and in our time they turned out to be "absorbed" by cities. The state of six small rivers was analyzed: Lybed and Pochayna - tributaries of the Dnieper, Kiev, Ukraine; Lybed and Pochayna - Klyazma tributaries (Volga basin), Vladimir, Russia; Lybed - a tributary of the Oka (Volga basin), Ryazan, Russia; Pochayna - a tributary of the Volga, Nizhny Novgorod, Russia. According to hydromorphological indicators of the state of the rivers (catchment area and water content), the studied ones relate to rivers of very small size and very low water content. A significant part of the channel of these rivers is enclosed in a reservoir (41-100%). The hydroecological condition of these rivers is unsatisfactory, water is prone to pollution. The Pochayna River - a tributary of the Dnieper in Kiev (Ukraine) and the Pochayna River - a tributary of the Volga in Nizhny Novgorod (RF) turned into lost natural heritage sites. Given the involvement in urban infrastructure, the morphometric parameters of the six rivers considered are the greatest prerequisites for being more or less revitalized in the river Lybed - the right tributary of the Dnieper in Kiev (Ukraine).

Key words: small rivers, general hydroecological status, river revitalization, water quality, anthropogenic load, Lybed, Pochayna, Dnieper, Oka, Volga.

Надійшла до редколегії 27.09.2019

УДК [550.424:546.77:543.31](285.3)

Ігнатенко І. І.

Інститут гідробіології НАН України

ФОРМИ МІГРАЦІЇ МОЛІБДЕНУ У ВОДІ РІЧКИ ЛИБЕДІ, ЩО ПРОТІКАЄ В МЕЖАХ м. КИЄВА

Ключові слова: молибден; фізико-хімічні форми міграції молибдену; р. Либідь.

Вступ. З розвитком промисловості та урбанізованості території України зростає загроза антропогенного забруднення водних об'єктів. Особливої уваги потребують внутрішні водні об'єкти міста, які зазнають помітного забруднення.

Либідь – найбільша серед малих річок м. Києва, її довжина становить 16,05 км, ширина – 1,0–3,6 м, глибина 0,2–0,9 м, загальне падіння річки – 93,5 м, швидкість течії – 0,3–0,5 м/с, що у водопілля зростає до 2,2–2,8 м/с. Більша частина річки разом з притоками знаходяться в бетонному колекторі і протікають підземним шляхом. Площа водозбору річки складає 66,2 км², проте 80,4 % – це урбанізовані території. В районі водозбору р. Либеді знаходяться авто- і залізничний вокзали, автошляхи, молокозавод, кондитерська фабрика, маргариновий завод, ТЕЦ № 5 і багато дрібних промислових підприємств. Поверхневий стік з цих територій призводить до забруднення річки. Також джерелом забруднення є стічні води промислових підприємств, які складають 54% водного стоку р. Либеді [1]. А в роботі [2] р. Либідь відносять до зони екологічного ризику через техногенне забруднення ґрунтів заплави хімічними промисловими відходами.

Із стічними та ливневими водами до річки надходить значна кількість хімічних речовин, в тому числі важких металів. Їхнє попадання у водне середовище може бути небезпечним для біоти всіх рівнів організації, оскільки вони мають як пряму, так і побічну дію на них. Молибден належить до важких металів, що навіть в

ISSN:2306-5680 **Hidrolohiiia, hidrokhimiiia i hidroekolohiiia. 2019. № 4 (55)**

мікрограмових кількостях може впливати на життєздатність водяних організмів. Він забезпечує синтез аскорбінової кислоти, дихання тканин, вуглеводний та фосфорний обмін, обмін азоту в рослинах. Якщо живі організми отримують підвищені концентрації молібдену, то виникає хвороба «молібденова подагра», викликана порушенням обміну речовин і підвищенням вмісту сечової кислоти в крові. Одночасно можуть спостерігатися захворювання кісток, судин, скорочувальної здатності серця, зміни в печінці та нирках [5]. Дефіцит молібдену в рослинах знижує синтез білків, вітаміну С і каротину, впливає на їх ріст і розвиток.

Таким чином, надходження сполук молібдену до водного середовища може бути небезпечне для живих організмів.

Метою роботи є дослідження вмісту і форм знаходження молібдену у воді р. Либеді та Канівського водосховища, що дозволяє розглянути перспективи забруднення водойм і водотоків урбанізованих територій.

Матеріали та методи дослідження. Проби природної води відбирали з поверхневого горизонту р. Либеді у 2014 р.: біля залізничного вокзалу (станція 1), нижче впадіння р. Вершинка (станція 2), нижче впадіння р. Совка (станція 3), ~1,6 км від гирла, у місці скиду стічних вод ТЕЦ № 5 (станція 4), у гирловій ділянці (станція 5), у затоці Коник (станція 6), у Канівському водосховищі вище і нижче впадіння ріки (станції 7, 8). Завислу фракцію молібдену відокремлювали від розчиненої методом мембранної фільтрації, пропускаючи воду через мембранні фільтри "Synpor" (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Фільтрацію проводили відразу на місці відбору проби установкою УК 40–2М. У фільтраті цього ж дня визначали вміст молібдат-іонів каталітичним методом, описаним в [4]. Загальну концентрацію розчиненого молібдену у пробах природної води визначали після їхнього опромінення УФ-світлом з метою деструкції розчинених органічних речовин (POP), що описано в [3]. Для визначення концентрації молібдену у складі зависі мембранні фільтри "спалювали" у кварцевих склянках. Метод "мокрого" спалювання дозволяє перевести органічну і мінеральну завись у розчинну форму, в якій потім каталітичним методом визначити вміст молібдену. Хімічну природу та молекулярну масу комплексних сполук молібдену з POP досліджували за допомогою методів іоннообмінної та гель-хроматографії, детально описаних в роботі [3].

Результати досліджень та їхнє обговорення. Кисневий режим має велике значення для оцінки якості води природних водних об'єктів. Дефіцит кисню негативно впливає як на існування водних організмів, так і на інтенсивність протікання окисно-відновних біохімічних процесів у воді, кругообіг речовин, самоочищення водного середовища, що є надзвичайно важливо в умовах постійного антропогенного впливу. У воді р. Либеді концентрація розчиненого у воді кисню коливалася в межах 4,5–11,0 мг/дм³, у воді Канівського водосховища – 6,6–12,9 мг/дм³. Влітку за підвищених температур і зростання фотосинтетичної діяльності рослин відмічали надлишкове насичення води киснем (табл. 1).

Зниження вмісту розчиненого у воді кисню, зазвичай, відбувалося восени, коли він витрачався на інтенсивний розклад органічних решток живих організмів. Крім цього, слід відмітити зменшення насичення води киснем на ділянках впадіння р. Вершинка (65,0 %), р. Совки (46,2 %) і в гирлі р. Либеді (55,2 %). Вірогідно, на цих ділянках відбувалися значні витрати кисню на окиснення органічних і неорганічних речовин, що потрапляли у воду з побутовими і промисловими стоками. Так, восени на станції № 3 спостерігався найнижчий вміст розчиненого кисню 4,5 мкг/дм³, що склало 46,1 % насичення, при цьому величина рН становила 8,24. Загалом величина рН була нижчою на верхніх ділянках р. Либідь (станція 1, 2) та підвищувалася до гирла (станція 5).

Таблиця 1. Вміст розчиненого кисню, насичення води киснем, температура та величина рН води р. Либідь

№	Температура води, °С	Вміст O ₂ розчиненого у воді, мг/дм ³	Насичення води киснем, %	рН
березень				
2	9,9	10,0	91,4	7,86
3	8,6	11,0	97,3	7,68
4	—	—	—	—
5	8,8	10,1	93,4	8,17
6	8,4	9,7	85,5	8,03
7	5,2	11,5	101,5	6,96
8	5,6	12,9	105,8	8,06
червень				
1	—	10,5	127,9	7,84
2	18,2	10,2	110,8	7,89
3	19,0	10,9	120,6	8,02
4	31,2	—	—	6,69
5	19,5	8,7	97,2	7,96
6	19,7	9,1	102,1	7,98
7	22,8	10,4	124,2	8,04
8	22,4	9,1	107,8	7,92
жовтень				
1	15,7	8,1	89,5	8,02
2	15,6	6,3	65,0	8,09
3	15,6	4,5	46,1	8,24
4	—	—	—	—
5	15,0	5,5	55,2	8,22
6	15,0	7,3	73,5	8,24
7	14,3	8,3	82,3	8,29
8	14,5	6,6	65,6	8,27
грудень				
2	4,4	12,6	96,1	7,64
3	4,5	13,7	104,7	7,68

Загальна концентрація молібдену у воді р. Либеді, від місця її виходу на поверхню до гирлової ділянки, змінювалася нерівномірно і мала широкі межі коливань від 5,8 до 35,0 мкг/дм³ (табл. 2).

Вміст молібдену по всій довжині р. Либеді був вищим, ніж у воді Канівського водосховища. Зазвичай, у воді Канівського водосховища вміст молібдену становив 2,7–8,0 мкг/дм³ (див. табл. 2.). Зростання його концентрації у водосховищі спостерігалось лише під час весняного водопілля: 7,1–19,1 мкг/дм³ [6]. У воді р. Либідь вона зростала на ділянках: виходу річки з колектору на залізничному вокзалі (станція 1), впадіння р. Совки (станція 3), проте чіткої закономірності тут не помічено. Максимальна концентрація молібдену (35,0 мкг/дм³) була виявлена під час скиду стічних вод із ТЕЦ № 5 (м. Київ). Нижче за течією, р. Либідь впадає у затоку Коник, де концентрація склала 18,8 мкг/дм³, а потім Канівське водосховище – 8,0 мкг/дм³. Тобто на всьому проміжку річки від скиду стічних вод ТЕЦ № 5 до гирла вміст молібдену лишався підвищеним, незначне зменшення нього відмічено у воді затоки і лише у воді Канівського водосховища відбулося його розбавлення. Загалом, у воді Канівського водосховища нижче впадіння р. Либеді вміст молібдену лишався більшим, ніж на ділянці вище її впадіння (див. табл. 2.).

Таблиця 2. Вміст молібдену (VI) у воді р. Либідь і Канівського водосховища

№	Загальний вміст, мкг/дм³	Розчинна форма		
		Мо _{розч} , мкг/дм³	МоО ₄ ²⁻ , % Мо _{розч}	Мо _{зв'яз} , % Мо _{розч}
березень				
2	19,3	18,8	7,4	92,6
3	11,6	12	18	82
4	—	—	—	—
5	9,3	7,6	75,9	24,1
6	11,5	10,1	38,3	61,7
7	5,3	4,4	н.в.	100
8	7,3	6,8	н.в.	100
червень				
1	13,4	12,9	25,9	74,1
2	14,8	11,6	12,9	87,9
3	12,4	12,2	10,6	89,4
4	35	28,3	81,9	18,1
5	18,8	18,2	58,8	41,2
6	7,1	6,6	19,7	80,3
7	8	7,5	н.в.	100
8	7,4	6,8	н.в.	100
жовтень				
1	15,4	12,1	40,3	59,7
2	9,2	6,4	72,3	27,7
3	24,6	21,4	87,3	12,7
4	—	—	—	—
5	14,1	9,9	61,4	38,6
6	9,9	4,9	60,1	39,9
7	2,7	1,8	н.в.	100
8	4,0	2,6	н.в.	100
грудень				
2	8,7	8,1	81,3	18,7
3	5,1	4,8	56,9	43,1

Примітка: н.в. – не визначено.

Аналіз співвідношення розчинної та завислої форм молібдену показав, що у розчиненому стані знаходилося 80,9–97,3 % Мо_{заг}. Частка молібдену у складі завислої речовини р. Либеді становила лише 2,7–19,1 % Мо_{заг}. Отже, розчинні сполуки молібдену переважали у воді р. Либідь, що характерно для більшості природних поверхневих вод. Так, у водних об'єктах України розчинна форма становить, зазвичай 62,0–98,2 % Мо_{заг} [6].

Особливістю вод р. Либеді є наявність МоО₄²⁻-іонів, які є однією із розчинних форм молібдену. Їхня концентрація коливалась в межах 5,6–23,2 мкг Мо/дм³ (див. табл. 2). Молібдат-йони були виявлені на всіх досліджуваних ділянках р. Либеді, проте у воді Канівського водосховища вони або не визначалися, або їх концентрація була на межі похибки методу (0,5 мкг/дм³). Внаслідок надходження стічних вод промислових підприємств комунального господарства відбувалося забруднення р. Либідь МоО₄²⁻-йонами, оскільки у незабруднених водних об'єктах України зазначена форма молібдену не була виявлена [6]. Їхня частка становила від 46,9 до 81,9 % розчинного молібдену. Як видно з рис. 1., концентрація молібдат-іонів на всій досліджуваній ділянці р. Либеді перевищувала рибогосподарську ГДК. На третій та четвертій станціях р. Либеді вона була в 15 та 18 разів вищою. Певна річ,

це становить небезпеку для риб, що запливають сюди з водосховища й піднімаються по річці до теплої води, яку скидає ТЕЦ № 5.

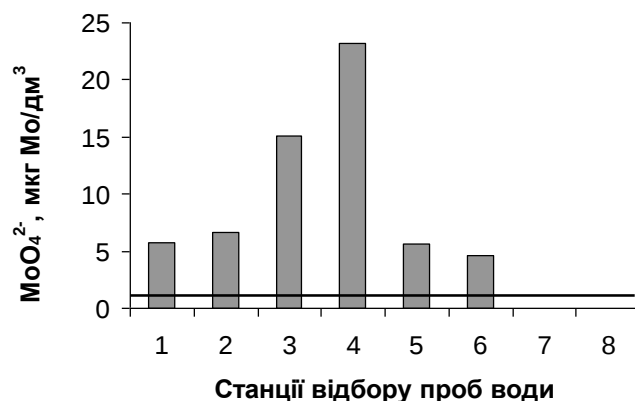


Рис. 1. Концентрація молібдат-іонів (MoO_4^{2-}) на різних ділянках р. Либідь (2014 р.) у порівнянні з ГДК для водойм рибогосподарського призначення ($1,2 \text{ мкг/дм}^3$; суцільна лінія).

Результати розподілу розчинних сполук молібдену за хімічною природою показали, що частина молібдену знаходилася у зв'язаному стані. Частка $\text{Mo}_{\text{зв'яз}}$ мала широкі межі коливань від 12,7 до 92,6 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$ (див. табл. 2.).

Це пов'язано як із сезонністю, так, вірогідно, зі скидами стічних та комунально-побутових вод у річку. Так, у місці виходу колектору ТЕЦ № 5 частка MoO_4^{2-} -іонів становила 81,9 %, проте у водах річки відбувалося їхнє поступове зв'язування до 58,8 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$ (див. табл. 2.).

Щоб дізнатися, які сполуки зв'язують молібден у комплекси, було проведено їхній розподіл на йонообмінних целюлозах. В результаті розподілу отримано три групи РОР: кислотну, основну і нейтральну, серед яких домінують, відповідно гумусові речовини (ГР), білковоподібні речовини та вуглеводи. Перевагу у зв'язуванні молібдену мали ГР, оскільки частка молібдену в кислотній групі РОР складала 12,5–27,5 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$ (рис. 2).

Досить незначним було зв'язування в інших групах органічних сполук: нейтральній й основній. Тут частка молібдену становила відповідно 0,8–13,6 та 0,6–2,5 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$. Влітку відмічали зростання частки молібдену в нейтральній групі РОР, що можна пояснити збільшенням вмісту вуглеводів у воді річки.

На відміну від р. Либеді у воді Канівського водосховища молібдат-йони не було визначено, їхній вміст знаходився нижче межі визначення високочутливим каталітичним методом [4]. Частка молібдену зв'язаного у комплекси з ГР виявилася навпаки максимальною – 69,0–79,9 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$ (рис. 3).

У складі комплексних сполук молібдену з РОР основної і нейтральної групи вона становила відповідно 1,7–7,0 та 18,4–23,9 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$. Можна відмітити, що головну роль у комплексоутворенні молібдену відіграють ГР. У воді Канівського водосховища фактично весь молібден знаходиться у комплексних сполуках з ними, а у воді р. Либеді, вірогідно, не вистачає РОР для зв'язування молібдат-іонів, що надходять зі стічними водами.

Висновки. Кисневий режим р. Либеді погіршувався восени внаслідок витрат кисню на процеси самоочищення водного середовища в умовах антропогенного забруднення. Навесні насичення води киснем було значним, за рахунок атмосферної аерації, влітку – завдяки фотосинтетичній діяльності водоростей.

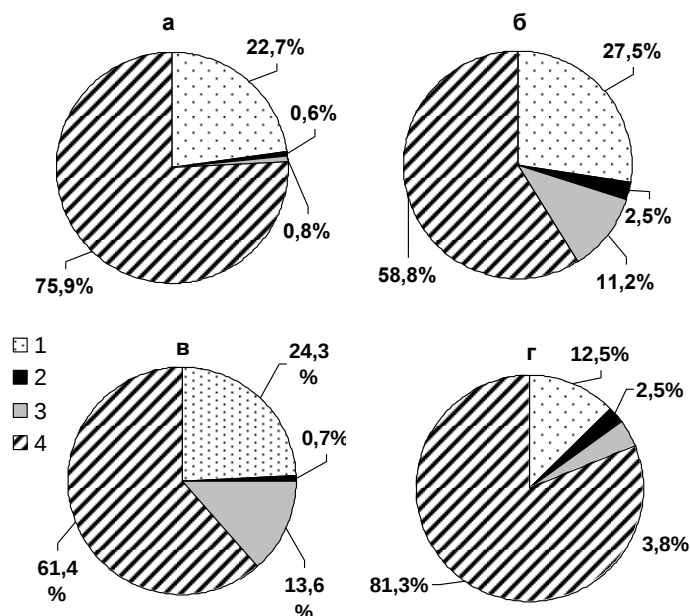


Рис. 2. Співвідношення розчиненого молібдену у складі різних груп РОР та молібдат-йонів у воді р. Либеді навесні (а), влітку (б), восени (в) та взимку (г); 1, 2, 3 та 4 – кислотна, основна, нейтральна групи РОР та MoO_4^{2-} -йони

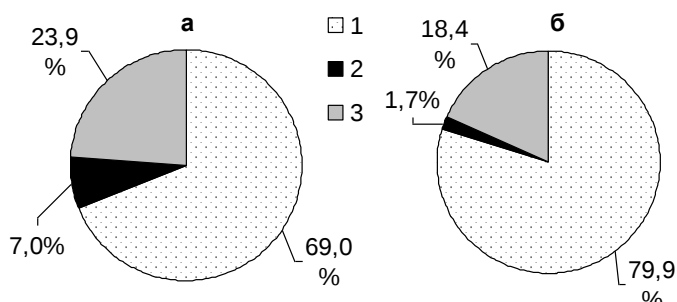


Рис. 3. Співвідношення розчиненого молібдену у складі різних груп РОР у воді Канівського водосховища вище (а) та нижче (б) впадіння р. Либідь; 1, 2, 3 – кислотна, основна, нейтральна групи РОР.

Загальний вміст молібдену у воді р. Либідь знаходився в широких межах коливань – від 5,8 до 35,0 мкг/дм^3 , що значно вище, ніж у воді Канівського водосховища 2,7–8,0 мкг/дм^3 . Співвідношення розчиненої і завислої форм молібдену становило 80,8–98,5 і 1,5–19,2 % $\text{Mo}_{\text{заг}}$. Особливістю р. Либеді було наявність у воді молібдат-йонів по всій її довжині, їхня частка становила 10,6–88,5 % $\text{Mo}_{\text{розч}}$. Таким чином, висока концентрація $\text{Mo}_{\text{розч}}$ обумовлена в основному MoO_4^{2-} -йонами, що свідчить про антропогенне походження молібдену у воді р. Либеді. У воді Канівського водосховища нижче затоки Коник MoO_4^{2-} -йони не визначалися, що, вірогідно, обумовлено їхнім розведенням та комплексоутворенням з РОР. Розподіл сполук молібдену на іонообмінних целюлозах показав, що у воді Канівського водосховища весь розчинний молібден знаходився серед комплексів з РОР. Проте у воді р. Либеді лише 18,8–41,2 % нього було зв'язано з органічними лігандами, а більша частина була у вигляді MoO_4^{2-} -йонів.

Список літератури

1. Вишневський В.І. Малі річки Києва. К. Інтерпрес ЛТД, 2013. 84 с.
2. Крижанівський О.А. Історико-містобудівний та еколого-геологічний аналіз території басейну річки Либідь. // Сучасні проблеми архітектури та містобудування. 2016. Вип. 46. С. 287–292.
3. Линник П.М., ISSN:2306-5680 Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2019. № 4 (55)

Ігнатенко І.І. Співіснуючі форми молибдену в природних водах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. К., 2006. Т. 8. С. 92–102. 4. Основы аналитической химии. / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001. 463 с. 5. Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів. – К.: НУХТ: Екохім., 2004. 736 с. 6. Linnik P.N., Ignatenko I.I. Molybdenum in Natural Surface Waters: Content and Forms of Occurrence // Hydrob. Journal. 2015. V.51. I.4. P. 80–103.

References

1. Vyshnevskiy V.I. Mali richky Kyeva. K. Interpres LTD, 2013. 84 s. 2. Kryzhanivskiy O.A. Istoryko-mistobudivniy ta ekolooho-heolohichniy analis terytorii baseynu richky Lybid. // Suchasni problemy arhitektury ta mistobuduvannya. 2016. Vyp. 46. С. 287–292. 3. Lynnyk P.M., Ihnatenko I.I. Spivicnuyuchi phormy molibdenu v pryrodnyh vodah. // Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia. К., 2006. Т. 8. С. 92–102. 4. Osnovy analiticheskoy himii. / V.I. Phadeeva, T.N. Shehovcova, V.M. Ivanov i dr. /pod red. Ju.A. Solotova. M.: Vyssh. shk., 2001. 463 s. 5. Perepelyzha O.P. Ecohimia ta endoekolohia elementiv. K.: NUHT: Ekohim., 2004. 736 s. 6. Linnik P.N., Ignatenko I.I. Molybdenum in Natural Surface Waters: Content and Forms of Occurrence // Hydrob. Journal. 2015. V.51. I.4. P. 80–103.

Форми міграції молибдену у воді річки Либеді, що протікає в межах м. Києва

Ігнатенко І.І.

Наведено результати дослідження форм міграції молибдену у воді р. Либеді, яка характеризувалася підвищеними концентраціями молибдену ($5,8\text{--}35,0\text{ мкг/дм}^3$) та наявністю MoO_4^{2-} -йонів у воді, що є ознакою її антропогенного забруднення. MoO_4^{2-} -йони виявлені по всій довжині річки, вони становили $46,9\text{--}81,9\%$ від розчинної форми молибдену, та завжди перевищували ГДК для водойм рибогосподарського призначення. Це може представляти певну небезпеку для розвитку гідробіоти, оскільки саме MoO_4^{2-} -йони є токсичними для живих організмів за їх високої концентрації.

Ключові слова: молибден; фізико-хімічні форми міграції молибдену; р. Либідь

Формы миграции молибдена в воде реки Либеди, протекающей в черте г. Киева

Игнатенко И.И.

Приведены результаты исследования форм миграции молибдена в воде р. Либеди, которая характеризовалась повышенными концентрациями молибдена ($5,8\text{--}35,0\text{ мкг/дм}^3$) и наличием MoO_4^{2-} -ионов в воде, что есть признаком ее антропогенного загрязнения. MoO_4^{2-} -ионы обнаружены в воде реки по всей длине, они составляли $46,9\text{--}81,9\%$ от растворенной формы молибдена, и всегда превышали ПДК для водоёмов рыбохозяйственного назначения. Это может представлять определенную опасность для развития гидробиоты, поскольку именно MoO_4^{2-} -ионы характеризуются токсичностью для живых организмов в условиях их высокой концентрации.

Ключевые слова: молибден; физико-химические формы миграции молибдена; р. Либедь.

The molybdenum form migration in the Lybid river water, flowing through the city of Kyiv

Ignatenko I.I.

The research results of molybdenum form migration in the water of the Lybid river. The total molybdenum content was $5,8\text{--}35,0\text{ }\mu\text{g/dm}^3$, which is much higher than in the water of the Kaniv reservoir – $2,7\text{--}8,0\text{ }\mu\text{g/dm}^3$. The ratio of dissolved and suspended molybdenum forms was $80,8\text{--}98,5$ and $1,5\text{--}19,2\%$, respectively. The peculiarity of the Lybid river was the presence of molybdate-ions in all sections of the river. This caused a high concentration of dissolved molybdenum form and is an indication of anthropogenic pollution. Molybdate-ions are detected throughout the entire length of the river. They comprised of $5,6\text{--}23,2\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ and always exceeded the maximum permissible concentration for fishery reservoirs ($1,2\text{ }\mu\text{g/dm}^3$). The molybdate-ion concentration was 15 and 18 times higher in the two sections of the Lybid river. Due to their high concentration this can be dangerous for the development of hydrobiota, because the MoO_4^{2-} -ions are toxins to living organisms.

In conclusion, the molybdate-ions in the water of the Lybid river were partly connected to complexes of dissolved organic matters (DOM). The main groups of which are carbohydrates and protein, humic substances. As a result of the processes of water dilution and complexation with DOM, in the water of the Kaniv reservoir, the MoO_4^{2-} -ions weren't detected. The humic substances played the primary role in the complexation of molybdate-ions.

Key words: molybdenum; physical and chemical migration molybdenum forms; Lybid river.

Надійшла до редколегії 09.10.2019

ISSN:2306-5680 **Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2019. № 4 (55)**