

МОНІТОРИНГ І СТАН ДОВКІЛЛЯ

УДК 556.531.4:546.77

П.М. Линник, І.І. Ігнатенко

ДЕСОРБЦІЯ МОЛІБДЕНУ З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ЗА ВПЛИВУ РІЗНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ФУЛЬВОКИСЛОТ ТА РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ

За результатами експериментальних досліджень встановлено вплив різних чинників на поведінку молібдену в системі “донні відклади – вода”. Показано, що за умови підвищеного вмісту фульвокислот (ФК) у природній воді відбувається надходження молібдену з донних відкладів. Інтенсивність десорбції зростає зі збільшенням концентрації ФК. Дефіцит розчиненого у воді кисню та зниження величини рН води сприяють посиленню процесу міграції молібдену з донних відкладів. Зменшення вмісту молібдену у воді досліджуваних систем після досягнення максимальних його концентрацій зумовлено адсорбцією органічних речовин і зв’язаного з ними металу за умов тривалої взаємодії з донними відкладами. Найвірогідніше, адсорбція відбувається за рахунок високомолекулярних комплексних сполук.

Вступ

Важливим чинником формування якості води у водоймах є донні відклади, які здатні акумулювати значну кількість забруднювальних речовин, чим обумовлюють самоочищення водного середовища. Але самоочищення водної товщі не варто розглядати як самоочищення водної екосистеми в цілому, оскільки ті ж самі донні відклади можуть бути потенційним джерелом вторинного забруднення водного середовища різними хімічними речовинами, серед них і сполуками металів. Порушення рівноваги в системі “донні відклади – вода” за дії таких важливих чинників як зниження рН, зміна окисно-відновного потенціалу, дефіцит розчиненого у воді кисню, підвищення концентрації органічних комплексоутворювальних речовин та інших може бути причиною вилучення металів з донних відкладів. Тому донні відклади дуже часто вважають індикаторами забруднення металами водойм, навіть коли у воді їхні концентрації наближаються до фонових [12].

Токсичність і біодоступність металів залежить значною мірою від

форми наявності їх у воді та донних відкладах [7, 11]. Так, молібден може бути адсорбованим донними відкладами й завислими частками, які поступово седиментують за умови уповільненого водообміну, або бути в розчиненому стані, перебуваючи у вигляді MoO_4^{2-} чи комплексів з органічними речовинами. У донних відкладах метали найбільше накопичуються в глинистих мулах, оскільки останні характеризуються високою сорбційною ємністю [4]. Інтенсивність міграції речовин з донних відкладів у воду залежить від багатьох чинників і не завжди всі вони можуть бути враховані тою чи іншою мірою, але найважливішими є дифузія з порових розчинів, десорбція та комплексоутворення.

Один з вагомих чинників, що може спричиняти десорбцію молібдену з донних відкладів, – це наявність у воді гумусових речовин, зокрема ФК, які складають переважну їхню частину. Зв'язуючи метали в комплекси, вони переводять їх у розчинений стан і цим самим збільшують міграційну рухливість. Тому ФК виявляють визначальну роль у поведінці металів і трансформації їхніх форм у поверхневих водних екосистемах [5, 6].

Метою досліджень було встановлення кількісних характеристик десорбції молібдену з мулистих донних відкладів залежно від вмісту розчиненого у воді кисню, рН води та концентрації в ній ФК.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення експерименту використовувалася система з 5 ізольованих акваріумів. Донні відклади та природну воду для досліджень відбирали з верхньої ділянки Канівського водосховища й відразу ж заповнювали ними акваріуми, не скаламучуючи донні відклади. Один з акваріумів заповнювали природною водою, а інші чотири – мулистими донними відкладами й природною водою у співвідношенні 1:10. Крім того, до природної води трьох останніх з них додавали різні концентрації ФК (8,0, 16,0 і 32,0 мг/дм³), вилучених і сконцентрованих з води зазначеного вище водосховища, для з'ясування їхнього впливу на поведінку молібдену в системі “донні відклади – вода”. Під час експерименту визначали вміст розчиненого у воді кисню за методом Вінклера [9], рН води вимірювали за допомогою іонометра лабораторного И-160, а концентрацію молібдат-іонів визначали за методикою [13]. Для визначення концентрації MoO_4^{2-} використовували високочутливий каталітичний метод, в основу якого покладено реакцію окиснення йодиду

пероксидом водню ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+ = \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Молекулярно-масовий розподіл (ММР) комплексів молібдену з розчиненими органічними речовинами (РОР) природної води та ФК, що додавалися до акваріумів, досліджували методом гель-хроматографії. Для цього використовували скляну колонку, заповнену гелем Тоуорепарл НW-50F (Японія). Попередньо колонку було відкалібровано за допомогою розчинів поліетиленгліколів з відомою молекулярною масою (0,3; 0,6; 1,0; 2,0 і 20,0 кДа) та глюкози (0,18 кДа). Щоб отримати концентрат комплексних сполук молібдену з РОР з акваріумів, було відібрано проби води об'ємом 0,3 дм³ та сконцентровано в 10 разів методом виморожування. Про підготовку проб природної води та методи їх досліджень викладено раніше [6].

Результати та їх обговорення

Вміст розчиненого у воді кисню в акваріумах відрізнявся вже на початку експерименту, що було зумовлено його витратами на процеси окиснення речовин у самих донних відкладах і додатково внесених ФК (рис. 1,а). Найбільше зниження концентрації O_2 відбувалося протягом перших п'яти діб експерименту з формуванням подальшого його дефіциту. Додавання до природної води ФК знизило концентрацію кисню та рН (рис. 1,б). Лише в акваріумі з природною водою та донними відкладами вміст розчиненого кисню перебував на рівні близько 6 мг/дм³, а величина рН навіть зросла до кінця експерименту.

Аналіз проб води на вміст молібдат-іонів, як однієї з форм знаходження молібдену, показав практично повну їх відсутність, що дозволяє стверджувати про знаходження металу в каталітично неактивному стані. Тому проби досліджуваної води підкислювали до рН 1,0–1,5, додавали 1–2 краплини 35%-го розчину H_2O_2 і опромінювали УФ-світлом (лампа ДРТ–1000) протягом 2,0–2,5 год для фотохімічного окиснення РОР. Після цього визначали концентрацію Мо (VI). Виявилось, що практично весь розчинений молібден містився у складі органічних комплексних сполук.

Зростання вмісту молібдену у воді досліджуваних систем спостерігалось впродовж перших діб експерименту, досягаючи максимальних показників, чому, безумовно, сприяло як швидке зниження концентрації O_2 , так і підвищений вміст ФК (рис. 2а). Проте вирішальний вплив на вилучення молібдену з донних відкладів і його надходження у воду мали саме ФК через можливе відновлення Мо (VI) до Мо (V) та зв'язування останнього в комплекси. Адже відомо, що гумусові речовини

характеризуються як відновники [3, 7, 8]. Доведено, що саме за участю цих природних органічних речовин відбувається відновлення Cr(VI), V(V), Fe(III) та деяких інших металів до Cr(III), V(IV), Fe(II) [7, 8, 14].

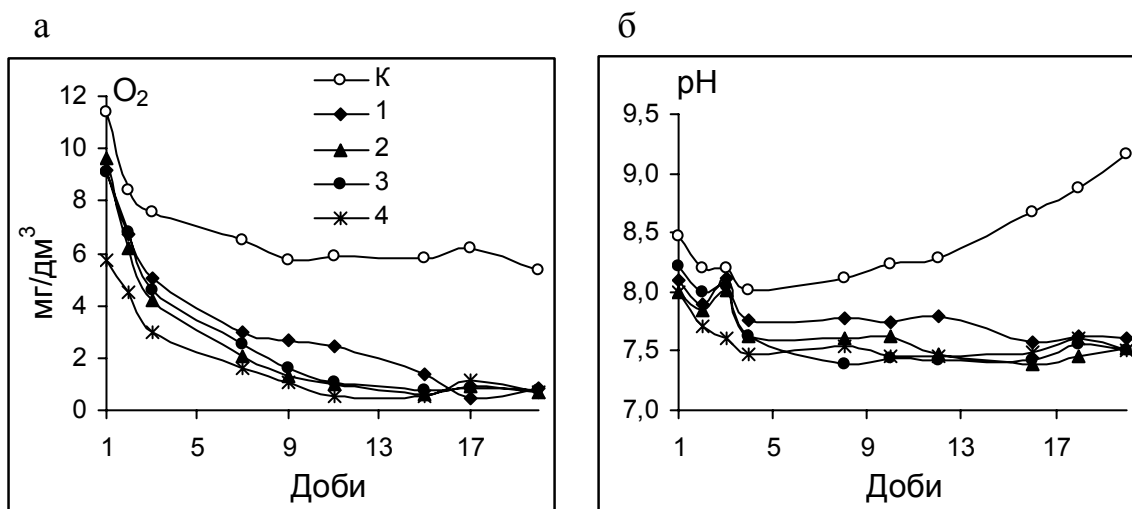


Рис. 1. Динаміка концентрації розчиненого кисню (а) й рН води (б) у модельних системах акваріумів. Тут і на рис. 2: к – контроль (природна вода); 1 – донні відклади + природна вода; 2, 3, 4 – донні відклади + природна вода + ФК (відповідно 8,0, 16,0 та 32,0 mg/dm^3)

Додавання ФК до води модельних систем, що контактувала з донними відкладами, викликало підвищення концентрації розчиненого молібдену в 1,6, 2,4 і 3,6 рази порівняно з його вмістом у воді, до якої ФК не додавались (рис. 2,б).

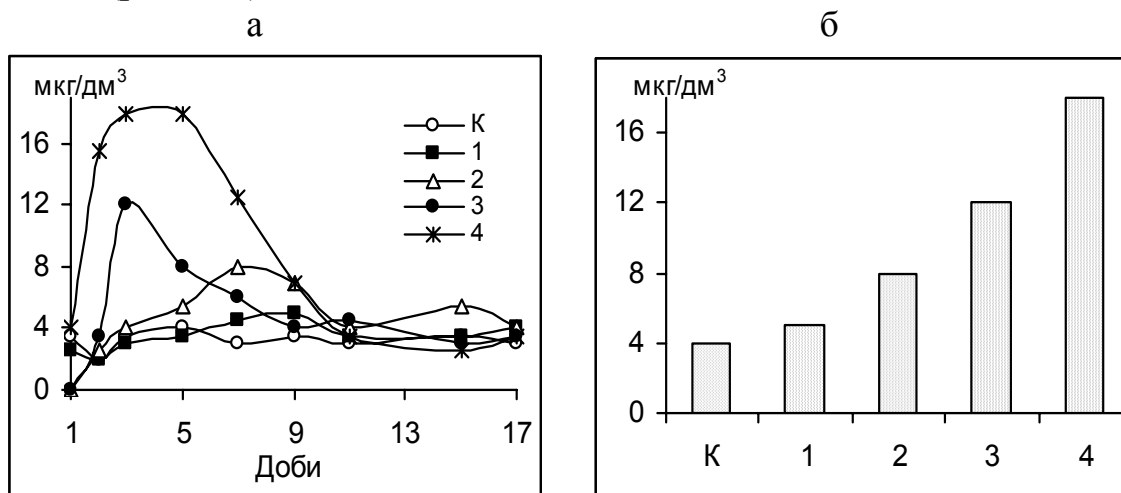


Рис. 2. Динаміка концентрації розчиненого молібдену у природній воді залежно від тривалості її взаємодії з мулистими донними відкладами (а) та максимальні його концентрації, що вилучались з донних відкладів і надходили у воду за відсутності та наявності додатково внесених ФК (б)

Слід зауважити, що надходження молібдену з донних відкладів відбувалось і без внесення ФК (кр. 1), але воно було набагато меншим. Його концентрація зросла лише в 1,2 рази порівняно із вмістом у воді до початку експерименту. Відомо, що концентрації інших металів, зокрема Cu(II), Zn(II), Cr(III), Pb(II), можуть збільшуватися у воді, що контактувала з донними відкладами в аеробних умовах, у 3–5 разів. В анаеробних умовах і за зниження рН води обмін важкими металами відбувається ще в більших кількостях [4]. Надходження молібдену з донних відкладів характеризується значно меншими показниками порівняно із зазначеними вище металами. Це пов'язано з невисоким вмістом молібдену як у твердих субстратах донних відкладів (табл. 1), так і в порових розчинах. Для оцінки вмісту молібдену в донних відкладах використовували його кларкове значення для ґрунтів, яке становить 2 мг/кг сухої маси [2]. Лише в деяких випадках спостерігається перевищення кларкового значення (див. табл. 1), що вказує на вплив антропогенного чинника.

Як відомо, обмін речовинами між донними відкладами й водою відбувається, головним чином, через їхню дифузію з порових розчинів. Важливою передумовою виникнення дифузійного потоку є порушення рівноваги концентрації в системі й утворення на межі розділення фаз різниці її показників [4, 10]. У поровій воді концентрація молібдену становила близько 28,0 мкг/дм³ і значно перевищувала його вміст у свіжовідібраній природній воді (3,5 мкг/дм³). Це й стало причиною надходження молібдену з донних відкладів, а дефіцит O₂ у воді та формування відновленого поверхневого шару донних відкладів сприяли помітнішому його переходу у воду. Міграція металів з порових розчинів у водне середовище пов'язана з надходженням органічних речовин, головним чином, з низькою молекулярною масою [4]. Не виключено також, що міграція молібдену могла також відбуватись із гідроксидів феруму і мангану, що є активними сорбентами багатьох металів. В разі виникнення відновлювальних умов вони розчиняються, а сорбовані ними метали вивільняються й надходять у воду [4, 10, 12]. Далі, незважаючи на те, що вміст O₂ у воді знижувався, концентрація розчиненого молібдену не зростала, а навпаки, повільно зменшувалася. Це зумовлено адсорбцією органічних речовин, насамперед гумусових, унаслідок довготривалого контакту води з донними відкладами, що призвело також до зниження концентрації молібдену, зв'язаного з ними.

Таблиця 1

Вміст молібдену у донних відкладах деяких водних об'єктів

№	Об'єкт дослідження	С _{Мо} , г/кг	№	Об'єкт дослідження	С _{Мо} , мг/кг
1	Канівське вдсх., 2005 р.: поблизу ст. Бортничі (мулистий пісок)	<u>0,8–1,3</u> 0,7	5	р. Десна, гирло; 2005 р. (мулистий пісок)	<u>0,9–1,9</u> 1,3
2	поблизу с. Трипілля (мулистий пісок)	<u>1,5–2,4</u> 2,0	6	оз. Видубицьке; 2006 р. (мул) (пісок) $h \geq 4$ м	5,7–6,4 <u>0,3–1,6</u> 1,0
3	поблизу м. Ржищів (пісчаний мул)	0,4–1,8	7	Київське вдсх., верхній та нижній б'єф; 2005 р. (мул)	0,3–1,8
4	Канівське вдсх., верхня ділянка, м. Київ, ж/мас. Оболонь; 2006 р.: (мул)	<u>1,8–13,1</u> 6,6	8	р. Либідь, гирло; 2005 р. (мулистий пісок)	<u>0,9–2,2</u> 1,1

Примітка: над рискою граничні величини, під рискою – середні значення.

Результати досліджень ММР комплексів молібдену показали, що в початковій природній воді містилося 19,2% сполук з молекулярною масою $\geq 5,0$ кДа, а решту складали комплекси з молекулярною масою 1,0–2,0 та $< 1,0$ кДа (рис. 3).

У природній воді, що взаємодіяла з донними відкладами й не містила додатково внесених ФК, частка комплексів молібдену з молекулярною масою $\geq 5,0$ кДа була вищою й становила близько 29,2%. У воді з додатково внесеними ФК після її взаємодії з донними відкладами частка зазначених комплексів стала ще вищою і становила близько 53%.

Можливо, що збільшення частки високомолекулярних комплексів молібдену зумовлено зв'язуванням їх аналогічною за молекулярною масою фракцією ФК, що додавалася до модельних систем, оскільки серед них майже 60% сполук мали молекулярну масу $\geq 5,0$ кДа (рис. 4).

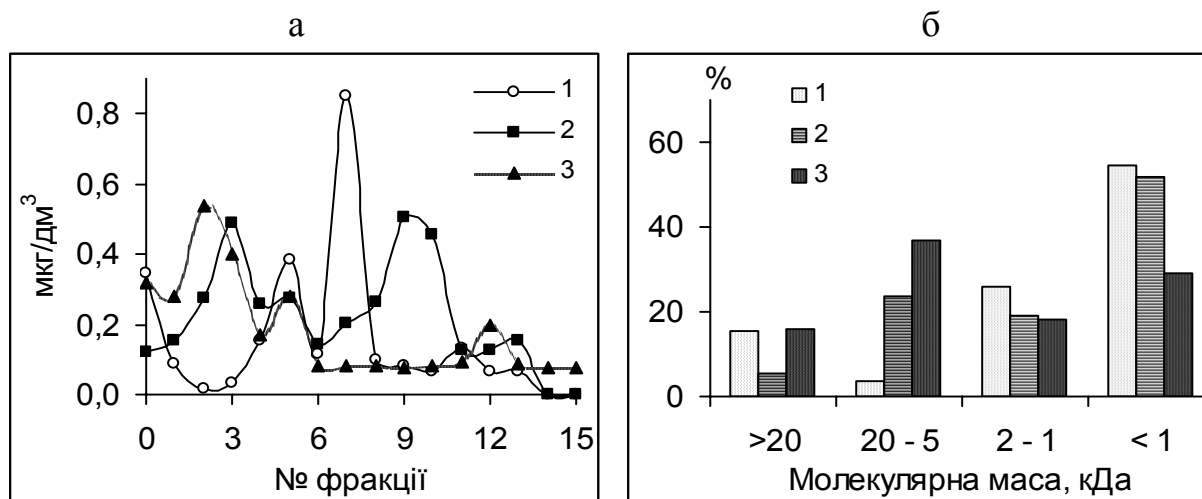


Рис. 3. Гель-хроматограми розподілу молібдену серед комплексних сполук з РОР у природній воді після її контакту з донними відкладами (а) та відносний вміст різних за молекулярною масою комплексів молібдену (б): 1 – природна вода (контроль), $C_{\text{Mo}} - 3,2 \text{ мкг/дм}^3$; 2 – донні відклади + природна вода, $C_{\text{Mo}} - 4,8 \text{ мкг/дм}^3$; 3 – донні відклади + природна вода + ФК (32 мг/дм^3), $C_{\text{Mo}} - 7,4 \text{ мкг/дм}^3$

Такий доволі високий вміст фракції ФК з молекулярною $\geq 5,0$ кДа міг бути зумовлений їхнім укрупненням під час виділення з води та концентрування на колонці з ДЕАЕ-целюлозою [1].

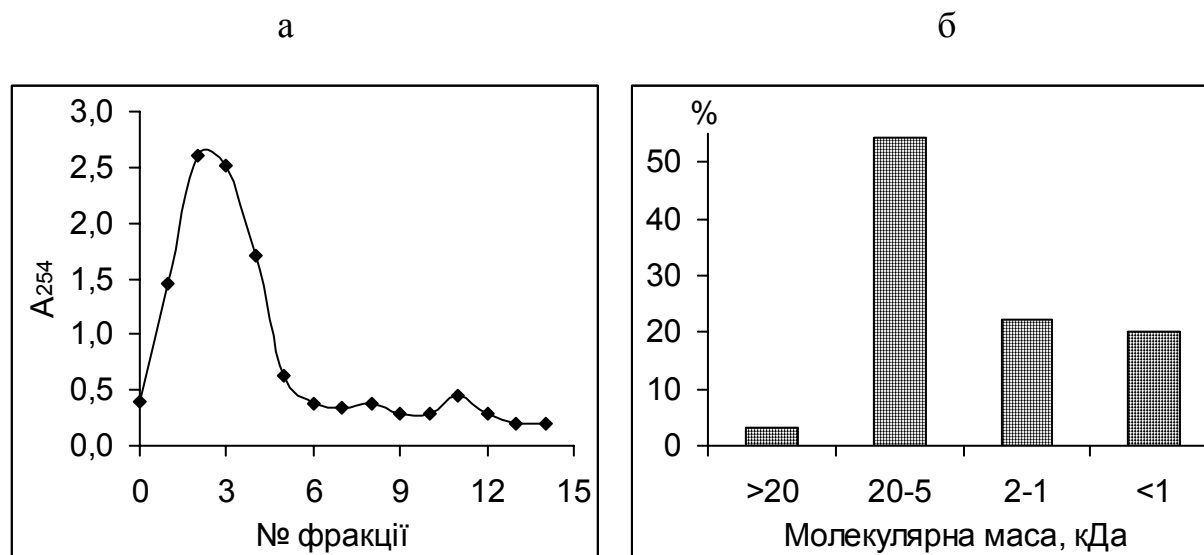


Рис. 4. Гель-хроматограма молекулярно-масового розподілу (а) та відносний вміст окремих фракцій ФК (б), що додавалися до води модельних систем

Ці дані дозволяють припустити, що подальше зниження концентрації молібдену під час експерименту відбувалось, вірогідно, саме через властивість високомолекулярної фракції ФК, оскільки відомо, що гумусові речовини з більшою молекулярною масою сорбуються більшою мірою, ніж ті, що мають меншу молекулярну масу. Тому в системах, до яких уносили досить високі концентрації ФК (16,0 та 32,0 мг/дм³), міграція молібдену з донних відкладів відбувалась активніше внаслідок комплексоутворення, але далі через адсорбцію органічних речовин донними відкладами й зависсю концентрація розчиненого молібдену знижувалася. Завислі частинки з адсорбованими речовинами, включаючи органічні комплекси молібдену, поступово седиментували на дно.

Висновки

Міграція молібдену з донних відкладів значно зростає за умови дефіциту розчиненого у воді кисню та підвищення в ній концентрації розчинених органічних речовин, зокрема ФК. Першочергову роль у цьому процесі відіграють останні, оскільки за їхньої наявності в експериментальних системах концентрація молібдену зросла в 1,6, 2,4 і 3,6 рази порівняно із системою, до якої ФК не додавалися.

* *

На основании результатов экспериментальных исследований изучено влияние различных факторов на поведение молибдена в системе “донные отложения – вода”. Показано, что в условиях повышенного содержания ФК в природной воде происходит поступление молибдена из донных отложений. Интенсивность десорбции возрастает с увеличением концентрации ФК. Дефицит растворенного в воде кислорода и уменьшение значения pH воды способствуют процессу миграции молибдена из донных отложений. Уменьшение концентрации молибдена в воде исследуемых систем после достижения максимальных его концентраций обусловлено адсорбцией органических веществ и связанного с ними металла в условиях продолжительного взаимодействия с донными отложениями. Наиболее вероятно, адсорбция происходит за счет высокомолекулярных комплексных соединений.

* *

1. Варшал Г.М. Состояние минеральных компонентов в поверхностных водах. // Проблемы аналитической химии – АН СССР, 1977. – Т. 5. – С. 94–107.

2. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957, – 235 с.
3. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
4. *Линник П.Н.* Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2 – С. 97–109.
5. *Линник П.Н., Васильчук Т.А.* Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) // Гидробиол. журн. – 2001. – Т. 37, № 5 – С. 98–112.
6. *Линник П.М., Ігнатенко І.І.* Співіснуючі форми молібдену в природних водах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. / Відп. ред. В.К.Хільчевський. – К.: ВГЛ “Обрії”, 2006. – Т. 9. – С. 92–102.
7. *Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
8. *Линник Р.П.* Комбіновані спектроскопічні методи визначення співіснуючих форм ванадію, феруму, кобальту та купруму в природних водах. – Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2004 – 17 с.
9. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / За ред. В.Д.Романенка. – НАНУ. Ін-т гідробіології. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
10. *Моисеенко Т.И.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.; Ин-т водных проблем РАН. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
11. *Мур Дж.В. и Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
12. *Нахишина Е.П.* Микроэлементы в водохранилищах Днепра. – К.: Наук. думка, 1983. – 160 с.
13. Основы аналитической химии. Практическое руководство / *В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.*; под ред. *Ю.А. Золотова*. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
14. *Linnik P.N., Linnik R.P., Ignatenko I.I.* The speciation of metals in different oxidation state in natural waters: the influence of environmental factors // International Congress on Analytical Sciences (ICAS–2006), June 25–30, 2006, Moscow, Russia. – P. 381-382.