

В.М. Галимова, В.В. Манк, В.И. Максин, Т.В. Суровцева

**ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД РЕК ЗАКАРПАТЬЯ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Дана оценка состояния загрязнения поверхностных вод Закарпатья тяжелыми металлами Pb(II), Cu(II), Zn(II), которые попадают преимущественно в результате техногенных аварий, антропогенной нагрузки, со стоками воды от наводнений в бассейн р. Тиса и в результате природных аномалий от таяния снегов, ливневых дождей в р. Рика за период 2005 – 2009 гг.

Ключевые слова: медь, поверхностные воды рек, свинец, тяжелые металлы, цинк, экологический мониторинг, электрохимический метод.

Введение. В Украине сложилась сложная экологическая ситуация, при которой практически все поверхностные, а в отдельных регионах и подземные воды, по уровню загрязнения не отвечают требованиям нормативов качества источников водоснабжения [1].

Особое беспокойство вызывает состояние водоснабжения в сельской местности, поскольку лишь 26% этого населения пользуются услугами централизованных систем водоснабжения, а остальная часть для питьевых нужд использует местные источники – шахтные и трубчатые колодцы, самодельные каптажи, приустьевые копанки, а также привезенную воду [1 – 3]. Поэтому в большинстве случаев сельское население вынуждено пить воду, которая не отвечает ряду показателей гигиенических требований, что приводит не только к распространению разных заболеваний и ухудшению эпидемиологической ситуации, но и к повышению социального напряжения в сельской местности, сдерживанию в маловодных регионах страны развития хозяйственной деятельности [2 – 5].

Одной из экологически неблагоприятных зон является Западная Украина, которая относится к наиболее паводкоопасным регионам Европы. Большая часть территории Закарпатья является водосбором бассейна р. Тиса. Вторым водным объектом, который попадает в бассейн Тисы, является р. Рика (правый приток), протекающая в Межгорском и Хустском районах Закарпатской области. Гидрологические посты находятся возле сел Верхний Быстрый (1954 г.) и Нижний Быстрый (1956 г.), в пгт. Межигорье (1946 г.) и г. Хусте (1946 г.).

© В.М. ГАЛИМОВА, В.В. МАНК, В.И. МАКСИН, Т.В. СУРОВЦЕВА, 2011

Часть стоков бассейна р. Тиса формируется на румынской, венгерской и словацкой территориях. При этом 75% стока приходится на весенние и осенние паводки и только 25% – на другие периоды года [6]. Различные токсиканты, в том числе и тяжелые металлы (ТМ), попадают непосредственно в поверхностные воды бассейна р. Тиса вследствие техногенных аварий, которые регулярно происходят в Румынии, а также с неочищенными или недостаточно очищенными коммунально-бытовыми и промышленными сточными водами. Кроме того, ТМ попадают в воды р. Тиса во время наводнений за счет их смыва с загрязненных территорий и сельхозугодий, а также вследствие эрозии почв с водами малых рек.

Техногенные аварии и непредвиденные выбросы сточных вод, которые происходят ежегодно на станции очистки шламовых вод горнодобывающего предприятия SC Cartel Bau SA, г. Бая Борша (Румыния) [7, 8], являются одними из основных источников загрязнения ТМ воды р. Тиса. Вследствие этого в трансграничные воды Закарпатской области поступают аварийные выбросы ТМ – меди, железа, цинка и др. Например, по данным Государственной экологической инспекции в Закарпатской области, в 2009 г. концентрация Cu(II), Fe(III), Zn(II) в р. Тиса превышала допустимые нормы в 2 – 4 раза [9], из-за чего в течение двух недель было запрещено использование воды для питьевого и хозяйственного водоснабжения.

Бассейн р. Рика используют для гидроэнергетики (Теребле-Рицкая ГЭС) и водоснабжения. На ее берегах расположены г. Хуст и многочисленные туристические базы отдыха. На большинстве участков реки установлены конструкции для укрепления берегов, включающие оцинкованную металлическую арматуру, которая также может служить источником поступления соединений цинка в воду [9].

Существующая ныне сеть наблюдений за уровнем загрязнения ТМ поверхностных вод Закарпатья не позволяет провести реальную экологическую оценку состояния бассейна воды р. Тиса, поскольку большая его часть находится за пределами Украины и имеет значительную антропогенную нагрузку.

Цель данной работы – оценка состояния загрязнения соединениями свинца, меди и цинка вод рек Тиса и Рика на основе периодического анализа вод на содержание ТМ и нормативов – предельно допустимых концентраций с точки зрения использования этих вод для питьевых целей, ведения рыбного хозяйства и как поверхностных вод за период с 2005 по 2009 гг. Концентрацию ионов ТМ в воде определяли с использованием усовершенствованной методики инверсионной хронопотенциометрии [10] и анализатора солей тяжелых металлов М-ХА1000-5 [11].

Пункт гидрохимического контроля вод рек Тиса и Рика находится в г. Хусте.

Методика эксперимента. Отбор проб воды проводили четыре раза в год (поквартально) согласно [12, 13]. Пробы воды р. Тиса отбирали в районе Велятинского моста, возле которого во время наводнения зачастую происходит прорыв воды этой реки, которая заливает поля и пастбища частных сельхозугодий. Такое большое наводнение произошло, например, в 2006 г.

Пробы воды р. Рика отбирали в зоне городского пляжа, под шоссе-ным мостом на выезде из г. Хуста. Рядом расположены буровые скважины забора питьевой воды (глубина – 60 – 70 м) для водоснабжения города.

Пробоподготовку воды для анализа проводили согласно разработанной нами методике, а концентрации тяжелых металлов определяли в соответствии с необходимыми электрохимическими параметрами [14].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты определения концентрации Pb(II) в водах рек Тиса и Рика. С точки зрения использования воды для питьевого назначения, были установлены превышения ПДК и максимальные значения концентрации Pb(II) в воде Тисы: III и IV кварталы 2005 г. – соответственно 4,2 ПДК и 1,15 ПДК; II и III кварталы 2006 г. – 1,17 ПДК и 1,81 ПДК; II квартал 2008 г. – 3,2 ПДК.

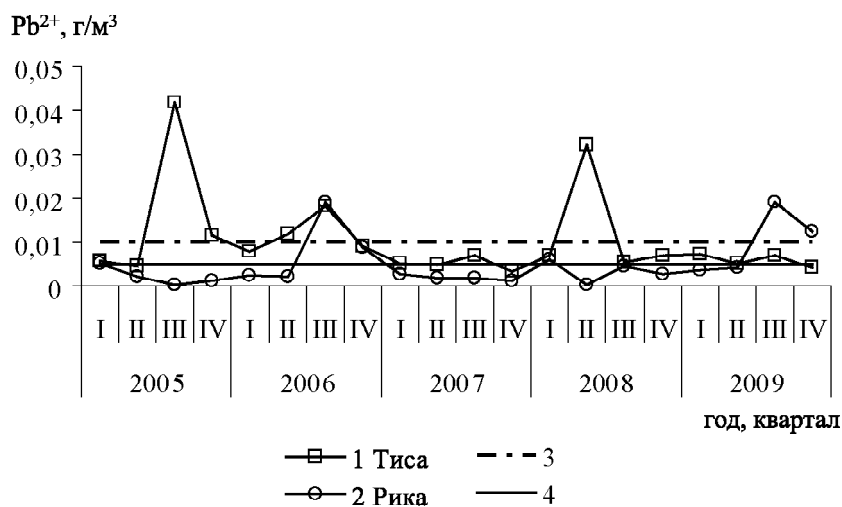


Рис. 1. Содержание свинца в водах рек Тиса (1) и Рика (2): ПДК свинца для питьевой воды – 0,01 г/м³ (3) [12]; то же для поверхностных вод – 0,005 г/м³ (4) [13]

Аналогичные колебания концентрации Pb(II) в воде р. Рика наблюдали в III квартале 2006 г. – 1,2 ПДК, а также в III и IV кварталах 2009 г. – соответственно 1,9 ПДК и 1,3 ПДК. Однако концентрация Pb(II) в воде

р. Тиса была значительно выше, чем в р. Рика, что, по всей видимости, связано с влиянием антропогенных нагрузок, территориальными особенностями данного региона и его геохимической структурой, а также с характером осадков. При этом превышение концентрации Pb(II) в воде р. Тиса не всегда совпадало с таковым в воде р. Рика.

Превышение ПДК Cu(II) и Zn(II), которая для воды питьевого назначения составляет 1,0 г/м³, в водах рек Тиса и Рика не наблюдалось (рис. 2, 3).

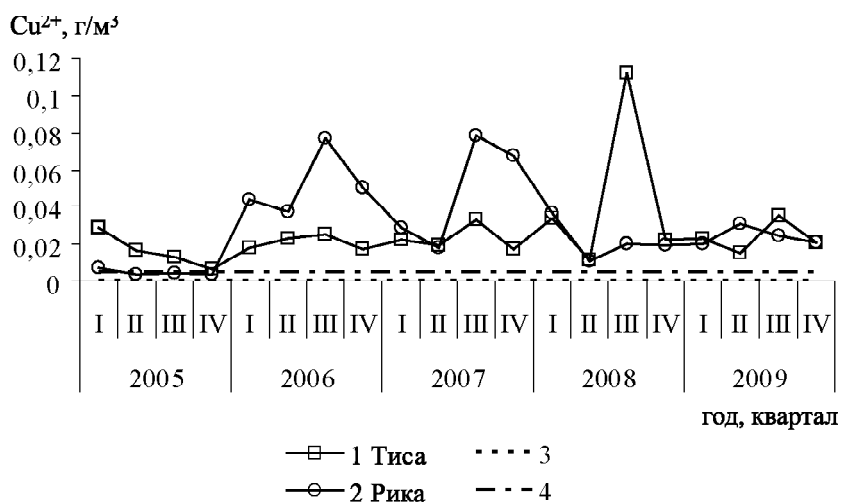


Рис. 2. Содержание меди в водах рек Тиса (1) и Рика (2): ПДК меди для поверхностных вод – 0,001 г/м³ (3) [13]; то же для вод рыбохозяйственного назначения – 0,005 г/м³ (4) [15]

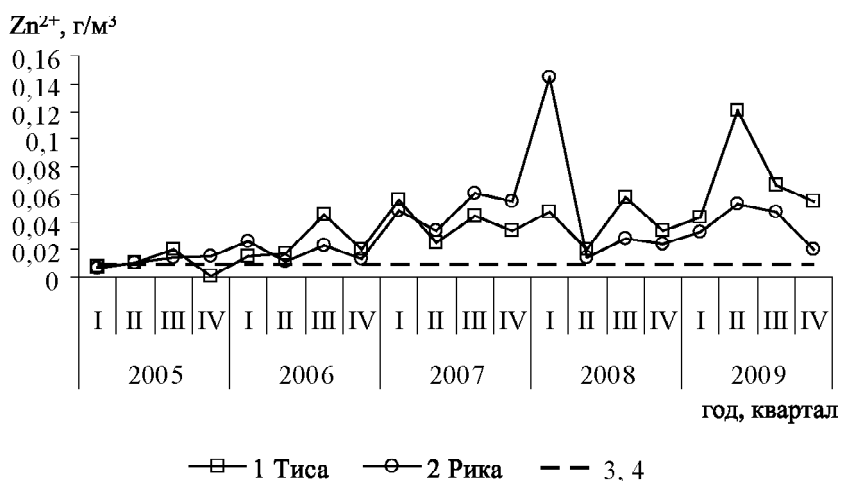


Рис. 3. Содержание цинка в водах рек Тиса (1) и Рика (2): ПДК цинка для поверхностных вод – 0,01 г/м³ (3) [13]; то же для вод рыбохозяйственного назначения – 0,01 г/м³ (4) [15]

Рассматривая нормативы ТМ для поверхностных вод, следует отметить, что они являются наиболее чувствительными по сравнению с таковыми для питьевой воды и воды рыбохозяйственного назначения [12, 13, 15].

Что касается превышения ПДК Рb(II) в поверхностных водах р. Тиса, то отмечены их максимальные значения: 8,4 ПДК – III квартал 2005 г. и 6,4 ПДК – II квартал 2008 г. Однако наибольшим по сравнению с другими токсикантами было превышение ПДК Cu(II), которая составила 112 ПДК в III квартале 2008 г., а наибольшее превышение ПДК Zn(II) – 5,7 ПДК в III квартале 2008 г. и 12,1 ПДК во II квартале 2009 г. (см. рис. 1 – 3). Эти превышения концентраций токсикантов в воде р. Тиса совпали с авариями на горнодобывающем комбинате в Румынии.

Анализ превышения ПДК для нормативов поверхностных вод в р. Рика показал, что максимальным было загрязнение воды Рb(II): 3,8 ПДК – III квартал 2006 г.; 1,2 ПДК – I квартал 2008 г.; 3,8 ПДК – III квартал 2009 г.; 2,5 ПДК – IV квартал 2009 г.

Превышение ПДК Cu(II) в поверхностных водах р. Рика было наибольшим по сравнению с другими металлами (аналогично с р. Тиса) : 43,8 ПДК – I квартал 2006 г.; 76,8 ПДК – II квартал 2006 г.; 50,2 ПДК – IV квартал 2006 г.; 78,5 ПДК – III квартал 2007 г.; 67,8 ПДК – IV квартал 2007 г.; 31,2 ПДК – III квартал 2009 г.; 24,2 ПДК – IV квартал 2009 г.

Максимальный уровень концентрации Zn(II) в воде р. Рика в соответствии с нормативом для поверхностных вод составил: 14,5 ПДК – I квартал 2008 г.; 3,3 ПДК – I квартал 2009 г.; 5,3 ПДК – II квартал 2009 г.; 4,7 ПДК – III квартал 2009 г. Таким образом, уровень загрязнения Cu(II) и Zn(II) вод р. Рика относительно норматива для поверхностных вод является более высоким по сравнению с водами р. Тиса.

Одна из категорий вод – вода рыбохозяйственного назначения предполагает более чувствительные нормативы по ТМ, чем для питьевой воды, но исключение составляет Рb(II), поскольку его концентрация (0,1 г/м³) на порядок выше, чем для воды питьевого назначения [12, 15].

На основе данных наших анализов превышение ПДК Рb(II) в реках Тиса и Рика для воды рыбохозяйственного назначения не зафиксировано.

В отношении рек Тиса и Рика превышение ПДК Cu(II) для воды рыбохозяйственного назначения было наибольшим по сравнению с другими металлами. Для р. Тиса превышение составило: 5,7 ПДК – I квартал 2005 г.; 4,5 ПДК – II и I кварталы соответственно 2006 и 2007 гг.; 6,6 ПДК – III квартал 2007 г.; 6,8 ПДК – I квартал 2008 г. Максимальное превышение ПДК – III квартал 2008 г. (22,4 ПДК).

Полученные данные для р. Рика превышают нормативы ПДК Cu(II) в водах рыбохозяйственного назначения для всего исследованного пе-

ода (кроме 2005 г.). Максимальные уровни ПДК наблюдались: 15,5 ПДК – III квартал и 10,0 ПДК – IV квартал 2006 г.; 15,7 ПДК и 13,7 ПДК – соответственно III и IV кварталы 2007 г. Уровень превышения ПДК Cu(II) в воде р. Рика значительно выше, чем в воде р. Тиса.

При наличии Zn(II) воды рек Тиса и Рика для рыбохозяйственных целей являются непригодными, поскольку не соответствуют требуемым нормативам.

Анализируя полученные данные по содержанию ТМ в водах рек Тиса и Рика, прежде всего необходимо отметить сезонный характер колебаний концентраций токсикантов. Их максимальные значения совпадают с погодными условиями, так как именно в это время на территории Закарпатской области наблюдались мощные ливневые дожди, которые вызывали сильные наводнения. В результате стоки воды с загрязненных территорий промышленных зон и сельскохозяйственных угодий снова попадали в русло р. Тиса, что и привело к повышенной концентрации Pb(II) в воде. При этом превышение ПДК Cu(II) и Zn(II) в воде для питьевого использования не наблюдалось.

Установлено, что концентрация Cu(II) в воде в зимний период максимальна, а летом снижается, по-видимому, вследствие активного роста биомассы. Из этого следует, что на количество Cu(II) в воде влияют гидробионты (например, моллюски). Кроме того, концентрация Cu(II) снижается при осаждении взвешенных минеральных и органических частиц из-за их способности адсорбировать ионы меди. Последние переходят в донные отложения, что подтверждает наблюдаемый эффект. Интенсивность этого процесса зависит от скорости седиментации суспензий, т. е. косвенно от таких факторов, как природа, размеры и заряд частичек, на которых адсорбировались ионы меди.

Источники повышения содержания ТМ в водах рек Тиса и Рика различны. Так, для р. Рика загрязнения в основном обусловлены геохимической структурой пород и вымыванием ионов металлов вследствие эрозийных процессов, природными аномалиями, выпадениями осадков. Изменения концентрации ТМ в воде р. Тиса объясняются дополнительными антропогенными факторами, которые связаны с деятельностью промышленных объектов не только в Украине, но и за ее пределами. Поэтому контроль загрязнения воды р. Тиса нужно проводить комплексно и регулярно, совместно с другими европейскими странами.

Проведена оценка качества воды по индексу загрязнения воды (ИЗВ), рекомендованному Госкомгидрометом Украины, позволяющему отнести поверхностные воды к семи классам качества [16].

Расчет ИЗВ проводили, согласно ограниченному количеству ингредиентов, по уравнению

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i},$$

где n – количество измеренных показателей качества воды; C_i – средняя концентрация одного из показателей качества воды; ПДК_i – предельно допустимая концентрация каждого из показателей качества воды.

В соответствии с рассчитанными значениями ИЗВ для каждого типа вод рек Тиса и Рика (питьевой, поверхностной и для рыбохозяйственного назначения) определяются классы качества воды (рис. 4 – 6) [16].

Как видно из рис. 4, для питьевой воды р. Тиса максимальные значения ИЗВ отмечены в III и IV кварталах 2005 г., II и III кварталах 2006 г. (вода II класса – чистая); II квартале 2008 г. (вода III класса – умеренно загрязнена). Что касается р. Рика, то с учетом ИЗВ вода в III и IV кварталах 2006 и 2009 гг. относится ко II классу качества (вода чистая), а в остальные периоды времени – к I классу качества (вода очень чистая).

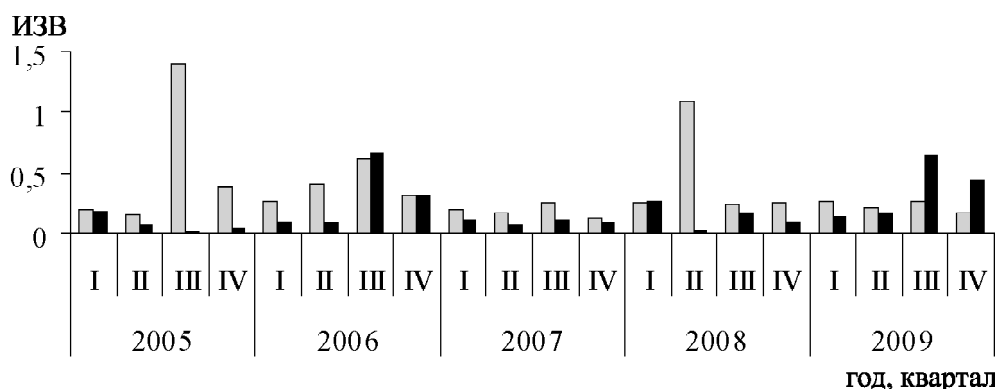


Рис. 4. Рассчитанный индекс загрязнения вод рек Тиса (■) и Рика (■) с учетом ПДК для питьевой воды

Для поверхностной воды р. Тиса (см. рис.5) максимальные значения ИЗВ отмечены в I квартале 2005 г., II квартале 2006 г., I и III кварталах 2007 г., I и III кварталах 2008 г., III квартале 2009 г. (вода VII класса – чрезмерно загрязнена, с нарушением экологических параметров, состояние которых оценивается как экологический регресс ($\text{ИЗВ} > 10$)).

Аналогичные заключения можно сделать и для оценки поверхностных вод р. Рика: в I – IV кварталах 2006 г.; I, III, IV кварталах 2007 г.; I квартале 2008 г. и II квартале 2009 г. (вода VII класса – чрезмерно загрязнена ($\text{ИЗВ} > 10$)).

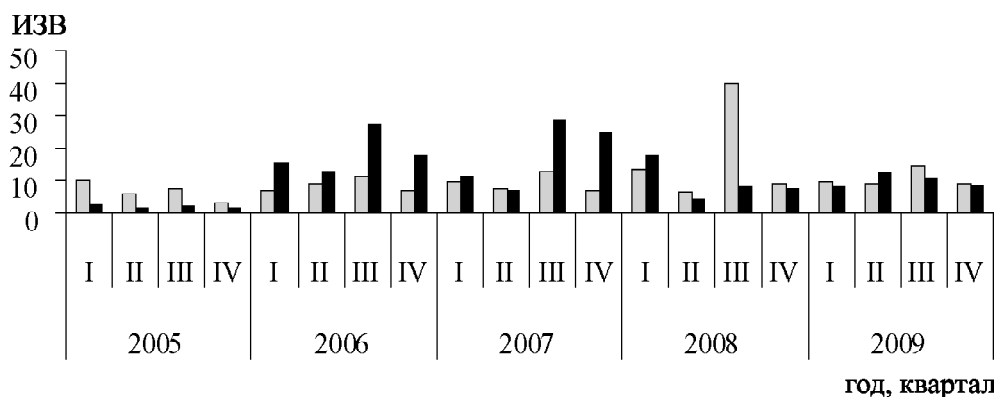


Рис. 5. Рассчитанный индекс загрязнения вод рек Тиса (■) и Рика (■) с учетом ПДК для поверхностных вод

Максимальные значения ИЗВ для воды рыбохозяйственного назначения (см. рис. 6) р. Тиса зафиксированы в I квартале 2005 г.; II квартале 2006 г.; I и III кварталах 2007 г.; I и III кварталах 2008 г.; III квартале 2009 г. (вода VII класса – чрезмерно загрязнена (ИЗВ>10)).

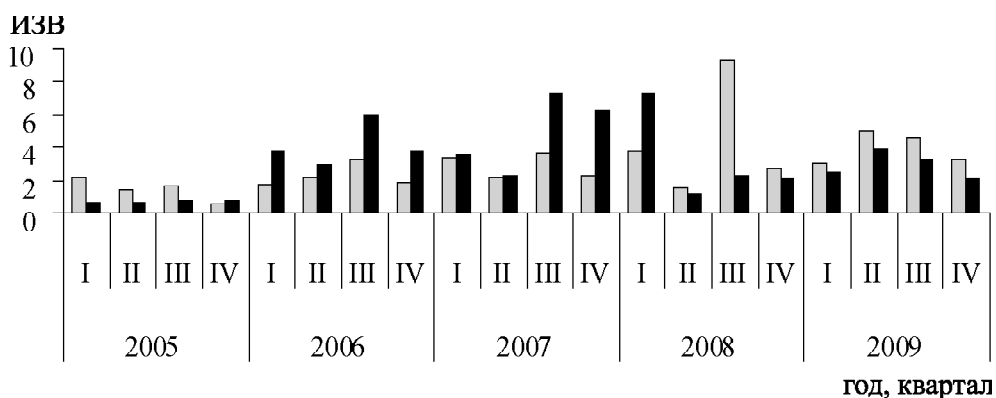


Рис. 6. Рассчитанный индекс загрязнения вод рек Тиса (■) и Рика (■) с учетом ПДК для вод рыбохозяйственного назначения

Максимальные значения ИЗВ для воды рыбохозяйственного назначения р. Рика отмечены в IV квартале 2007 г.; I квартале 2008 г.; II квартале 2009 г. (вода VI класса – очень загрязнена). При этом самая чистая вода была в I – IV кварталах 2005 г. (вода II класса – умеренно чистая).

Выводы. Таким образом, на основе проведенных исследований можно отметить следующие закономерности:

– наблюдаются периодические (сезонные) колебания уровня загрязнения ТМ вод рек Тиса и Рика, которые вызваны в основном наводнениями и действием антропогенных факторов для р.Тиса и природными осадками, эрозионными процессами для р. Рика;

– максимумы уровня загрязнения соединениями ТМ вод р.Тиса совпадают с техногенными авариями на горнодобывающем предприятии SC Cartel Bau SA, г. Бая Борша (Румыния), сточные воды которого попадают в бассейн этой реки;

– в период наводнений и техногенных аварий вода р. Тиса становится непригодной для употребления населением и ведения фермерского хозяйства;

– воды рек Рика и Тиса, согласно нормативам по Cu(II) и Zn(II), непригодны для ведения рыбного хозяйства;

– интегральный вынос ТМ с поверхностными водами рек Закарпатья за период с 2005 по 2009 гг. показал, что уровень токсикантов в воде р. Тиса значительно превышает таковой в воде р. Рика. При этом вследствие антропогенной нагрузки концентрация ТМ повысилась почти в три раза для р. Тиса и в пять раз для р. Рика, что приводит к отрицательным последствиям и экологической опасности.

Резюме. Дана оцінка стану забруднення поверхневих вод Закарпаття важкими металами Pb(II), Cu(II), Zn(II), які надходять у басейни річок внаслідок техногенних аварій, антропогенного навантаження в басейн для р. Тиса та природних повіней, що стаються внаслідок танення снігу, зливових дощів для р. Ріка за період 2005 – 2009 рр.

V.M. Galimova, V.V. Mank, V.I. Maksin, T.V. Syrovthceva

ASSESSMENT OF CONTAMINATION LEVEL OF HEAVY METALS IN SURFACE WATER OF ZAKARPATYA REGION

Summary

The article is devoted to the investigation of contamination level of heavy metals in river Tisa and Rika from different anthropogenic accidents. The samples were taken from 2005 till 2009. It was established that the pollution by Pb(II), Cu(II) and Zn(II) of Tisa and Rika surface rivers was increased in three times practically from 2005 till 2009. It is connected with regular floods, and has a certain environmental threat.

1. *Национальный доклад о качестве питьевой воды и состоянии питьевого водоснабжения в Украине в 2005 году.* – К., 2006. – 311 с.
2. *Основные показатели использования вод в Украине за 2005 год.* – К.: Держводгосп, 2006. – Вип. 25. – 72 с.
3. <http://www.nbu.gov.ua/e-Journals/nd/2007-3/07mnacws.pdf1>.
4. *Гончарук В.В., Чернявская А.П., Жукинский В.Н., Скубченко В.Ф.* // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. – Киев: Науч. мысль, 2005. – С. 5 – 64.
5. *Гончарук В.В.* Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. – Киев: Наук. думка, 2005. – 399 с.
6. <http://revolution.allbest.ru/geology>.
7. <http://www.rg.ru/2009/04/20/sobkor-voda-anons.html>.
8. <http://www.versii.com/news/177603/> издание "Украинская правда".
9. http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Popu/2003_2/5/5-3.pdf.
10. *Галимова В.М., Манк В.В., Суровцев И.В. и др.* // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 6. – С. 677 – 687.
11. *Галимова В.М., Манк В.В., Суровцев И.В. и др.* // Науково-методична розробка. – К.: НУБіП, 2008. – 26 с.
12. *ДСанПН 2.2.4-171-10.* Державні санітарні норми і правила. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.10.
13. *ДСТУ 4808:2007.* Источники централизованного питьевого водоснабжения. Гигиеническое и экологическое требования относительно качества воды и правил выбора. – Киев: Держспоживстандарт Украины, 2007. – 36 с.
14. *Карнаухов О.И., Копілевич В.А., Галимова В.М., Войтенко Л. В.* Науково-методична розробка. – К.: Нац. аграрний ун-т, 2003. – 31 с.
15. *Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.* – М.: Изд-во ВНИРО, 1999. – 304 с.
16. *Сніжко С. І.* Оцінка та прогнозування якості природних вод. – К., 2001. – 264 с.

Нац. ун-т биоресурсов и
природопользования Украины;
Международ. науч.-учеб. центр информ. технологий
и систем НАН и МОН Украины,
г. Киев

Поступила 28.12.2010