

УДК (543.68:543.9):(669.018.674:669.791.11)

І.М. АНДРУСИШИНА, І.О. ГОЛУБ, О.Г. ЛАМПЕКА

ЕКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА НАВАНТАЖЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ДОВКІЛЛЯ М. КИЄВА В СИСТЕМІ СНІГ-ВОДА-ГРУНТ

***Анотація.** У роботі представлені результати досліджень з вивчення вмісту 17 хімічних елементів у снігу, природній воді, ґрунтах м. Києва. Пріоритетними металами, забруднюючими сніговий покрив, є алюміній, марганець, залізо, цинк. Виявлено перевищення рівнів ГДК для кадмію, заліза, свинцю в артезіанській і колодязній водах, а вміст алюмінію, миш'яку, заліза і нікелю був найбільшим у природній воді. Встановлено високий вміст марганцю і нікелю в ґрунтах. Отримані дані показують, що екологічний моніторинг забруднення навколишнього середовища в системі сніг-вода-ґрунт потенційно токсичними металами є актуальним для великих міст України. При цьому пріоритетними елементами такого моніторингу є алюміній, марганець, цинк, залізо, хром і кальцій.*

***Ключові слова:** хімічні елементи, талий сніг, природна вода, ґрунт, моніторинг забруднення.*

Антропогенне навантаження урбанізованих та сільських територій сьогодні характеризується багатокомпонентним хімічним забрудненням довкілля (атмосферного повітря, природних вод та ґрунтів). Особливо це стосується мегаполісів і міських агломерацій, до яких, в повній мірі, належить м. Київ [1–5].

Останніми роками накопичено велику кількість даних, які підтверджують залежність елементного складу живих організмів від їх вмісту у навколишньому середовищі. У циклі праць [1–2] показано небезпеку для здоров'я людини зростаючого забруднення довкілля важкими металами. До того ж їх вміст у ґрунтах, воді та повітрі співвідноситься з їх вмістом у біологічних середовищах людини та тварин, тобто може свідчити про отруєння.

Оцінка забруднення снігового покриву, води та ґрунтів традиційно використовується у прикладних гігієнічних та еколого-токсикологічних дослідженнях [5–9]. На противагу до ґрунтів, які акумулюють у собі одвічно певні кількості хімічних сполук, снігові опади мають ряд властивостей, які дозволяють проводити моніторинг забруднення ксенобіотиками [9–12] не тільки самих атмосферних опадів, але й атмосферного повітря, та подальшу оцінку забруднення води та ґрунтів [13–19]. За спостереженнями [9–12] концентрація металів у сніговому покриві виявляється на 2–3 порядки вище, ніж в атмосферному повітрі.

Однак комплексна оцінка забруднення важкими металами великих промислових міст та екологічний моніторинг поодинокі. Тому видавалось важливим провести моніторинг антропогенного забруднення важкими металами у системі сніг-вода-ґрунти на прикладі м. Києва та дати гігієнічну оцінку забруднення довкілля міста.

Матеріали та методи досліджень

Для вирішення поставленої мети був використаний комплексний підхід із застосуванням сучасних методів екологічного моніторингу. Використані гігієнічні підходи до оцінки забруднення важкими металами таких середовищ, що акумулюють (сніг, ґрунти) та мігрують (природні води).

Дослідження з визначення вмісту хімічних елементів проводились у 93 пробах талого снігу м. Києва (дані моніторингу 2009–2013 рр.), у 241 пробі питної води (з поверхневих і підземних вододжерел за період 2009–2014 рр.) та у 40 пробах ґрунту Києва та Київської області (2007–2009 рр.). Вміст хімічних елементів у пробах визначався за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) [20–22].

Математичну обробку отриманих результатів виконували за допомогою методів варіаційної статистики з використанням програм статистичного аналізу Microsoft Excel [23].

Результати та їх обговорення

Проведений аналіз забруднення хімічними елементами, у тому числі і важкими металами, снігового покриву різних міських територій дозволив виявити суттєві відмінності, які підтверджують різноманітність джерел атмосферних викидів на території м. Києва.

За результатами порівняльного аналізу вмісту хімічних елементів у талому снігові районів м. Києва у 2009 та 2013 рр. (таблиця 1) було встановлено поступове зростання концентрації металів. Серед проаналізованих хімічних елементів на першому місці були кальцій, свинець, цинк, залізо та мідь. Останні можна вважати і пріоритетними забруднювачами, що були виявлені у талому снігові м. Києва.

Таблиця 1. Вміст хімічних елементів у сніговому покриві (мг/л)

Елемент	М ± m у 2009 р.	М ± m у 2013 р.	ГДК води
Al	0,047 ± 0,013	0,14 ± 0,024	0,08
Ba	0,006 ± 0,0001	0,012 ± 0,005	20
Cd	0,0014 ± 0,0006	0,01 ± 0,001	0,005
Cu	0,014 ± 0,002	0,032 ± 0,0001	0,005
Fe	0,096 ± 0,039	0,01 ± 0,0001	0,1
Mn	0,006 ± 0,0023	0,007 ± 0,002	0,01
V	0,006 ± 0,0013	0,016 ± 0,05	0,001
Ni	0,004 ± 0,001	0,01 ± 0,001	0,01
Pb	0,014 ± 0,0006	0,01 ± 0,0002	0,1
Se	0,07 ± 0,007	0,096 ± 0,004	0,0016
Sr	0,11 ± 0,023	0,28 ± 0,003	10
Zn	0,095 ± 0,054	0,012 ± 0,004	0,01

Примітка: виділені значення достовірні між роками, $p \leq 0,05$ та вищі за норматив

Згідно з еколого-гігієнічним уявленням, при оцінці рівня забруднення снігового покриву враховували фактичний вміст токсикантів за існуючими регламентами [3, 6, 10]. Так як ГДК металів для снігового покриву не існує, оцінку проводили за затвердженими нормативами вмісту металів у воді

рибно-господарського призначення. Даний підхід виправданий тим фактом, що талі води р. Дніпро та р. Десна у паводковий період значно забруднені свинцем, марганцем та залізом [13, 16, 24]. Було встановлено, що у 2009 р. найбільший вклад з урахуванням ГДК води рибно-господарського призначення внесли цинк, мідь, селен, марганець. При цьому на рівні ГДК виявився вміст марганцю та заліза. Слід зазначити, що виявлені концентрації для Mn, Fe, Cu, Cd співпадали з даними літератури [14, 19, 25].

Таким чином, за результатами дослідження виявлено нерівномірність розподілу забруднення снігового покриву міста. Так, найбільш високий рівень забруднення хімічними елементами був у 2009 р. Небезпечно високі рівні вмісту ВМ спостерігались у північній частині міста, помірні – у центральній, допустимі – у південній. Підвищений вміст токсичних металів у пробах талого снігу можна пов'язати з інтенсивним рухом на автомагістралях та промисловими підприємствами північної ділянки міста.

У природі вода не зустрічається у вигляді хімічно чистої сполуки. Маючи властивості універсального розчинника, вона постійно несе велику кількість різних хімічних елементів та сполук, співвідношення яких визначається умовами формування води та складом водоносних порід. Слід відзначити, що по оцінці експертів ООН до 80% хімічних сполук, що надходять у зовнішнє середовище потрапляють до різних вододжерел. Тому важливим з погляду екологічного моніторингу було оцінити мінеральний склад природних вод. Отримані дані представлені у таблицях 2–3.

Таблиця 2. Вміст хімічних елементів у колодязній та артезіанській водах різних вододжерел м. Києва, визначених методом АЕС-ІЗП (мг/л)

Елемент	Колодязна вода (M ± m)	Артезіанська вода (M ± m)	ГДК (для питної води)			
			WHO	ЕС	ДСанПиН 2.2.4-171-10	ДСТУ 27384-2002
Al	0,13± 0,027	2,91±0,75	0,2	0,2	0,1	0,5
As	0,38 ±0,086	0,42 ±0,11	0,01	0,05	0,01	0,05
Ba	0,26± 0,058	0,078±0,019	0,7	2,0	0,1	0,1
Ca	148,38 ±30,10	121,51±31,08		100	130	–
Cd	0,020 ±0,046	0,01±0,003	0,003	0,005	0,001	0,001
Cr	0,034 ±0,008	0,42 ±0,11	0,05	0,1	0,05	0,05
Cu	0,036 ±0,008	0,066±0,017	1,0	2,0	1,0	1,0
Fe	0,19± 0,042	2,01 ±0,52	0,3	0,2	0,2	0,3
Mg	45,79± 9,42	20,45±3,87		50	80	–
Mn	0,11 ±0,024	0,04±0,009	0,1	0,05	0,05	0,1
Mo	0,05± 0,011	0,048±0,012	0,07		0,07	0,25
Ni	0,16± 0,036	0,065±0,017	0,02	0,02	0,02	0,1
Pb	0,19± 0,043	0,11±0,026	0,01	0,01	0,01	0,03
Se	0,026± 0,005	0,023±0,003	0,01	0,01	0,01	0,01
Sr	2,85± 0,65	4,60± 0,67			7,0	7,0
V	0,006 ±0,001	0,003± 0,001			0,1	–
Zn	0,31 ±0,07	0,64 ±0,16	3,0	5,0	1,0	5,0

Примітка: у цій та наступній таблицях виділені значення вищі за норматив

Виявлено високий вміст хімічних елементів у колодязній воді (див. табл. 2). Так, вищим за норматив ГДК для України був вміст As (у 7,6 раза), Ba (у 2,6 раза), Cd (у 20 разів), , Pb (у 6,3 раза), Ni (у 1,6 раза), Se (у 2,6 раза). Вміст Ca у колодязній воді був у 1,48 раза вищим за норматив ЕРА. Було встановлено низький вміст хімічних елементів у колодязній воді: Cr (у 1,47 раза), Cu (у 27,8 раза), Fe (у 1,58 раза), Mo (у 5 разів), Zn (у 16 разів) відповідно до діючого в Україні нормативу ГДК.

Таблиця 3. Вміст хімічних елементів у поверхневих (річки, озера) водах різних джерел м. Києва та області, визначений методом АЕС-ІЗП (мг/л)

Елемент	Колодязна вода (M ± m)	Поверхневі води (M ± m)	ГДК води рибно-господарського користування
Al	0,13± 0,027	5,48±0,97	0,08
As	0,38 ±0,086	0,044±0,011	0,05
Ba	0,26± 0,058	0,074±0,016	20
Ca	148,38 ±30,10	121,53±25,58	180
Cd	0,020 ±0,046	0,001±0,0001	0,005
Cr	0,034±0,008	0,009±0,002	0,001(0,005)
Cu	0,036 ±0,008	0,012±0,003	0,005
Fe	0,19± 0,042	0,15±0,041	0,1
Mg	45,79± 9,42	18,01±3,97	40
Mn	0,11 ±0,024	0,06±0,017	0,01
Mo	0,05± 0,011	0,004±0,001	0,0012
Ni	0,16± 0,036	0,047±0,013	0,01
Pb	0,19± 0,043	0,014±0,001	0,1
Se	0,026± 0,005	0,026±0,004	0,0016
Sr	2,85± 0,65	4,78±0,93	10,0
V	0,006 ±0,001	0,002±0,0001	0,001
Zn	0,31 ±0,07	0,012±0,003	0,01

Результати АЕС-ІЗП аналізу вмісту хімічних елементів у водах різних вододжерел м. Києва показали, що в артезіанській воді спостерігався значно вищий вміст таких елементів, як Al (у 5,8 раза), As (у 8,4 раза), Cd (у 10 разів), Cr (у 8,4 раза), Fe (у 6,7 раза), Pb (в 3,7 раза) порівняно з діючим в Україні ГДК (див. табл. 2). При цьому вміст Ni та Se в артезіанській воді був вищим за ГДК ВООЗ та ЕРА відповідно у 3,2 та 2,3 раза.

Спостерігався високий вміст хімічних елементів у поверхневих водах (див. табл. 3). Так, вищим за норматив ГДК для України був вміст Al (у 68,5 разів), Cr (у 1,8 раза), Cu (у 2,4 раза), Fe (у 1,5 раза), Mn (у 6,0 разів), Mo (у 3,33 раза), Ni (у 4,7 раза), Se (у 16,25 раза), V (у 2,0 рази). В той же час встановлено низький вміст у природній воді Ba (у 270,3 раза), Ca (у 1,48 раза), Mg (у 2,22 раза), Sr (у 2,09 раза) порівняно з нормативом ГДК.

Таким чином, на території м. Києва та області вміст хімічних елементів у підземних та поверхневих водах варіював у широких межах, що пояснюється геохімічними особливостями території розташування вододжерел, їх участю у геофізичних та біохімічних процесах, антропогенним впливом на довкілля.

Аналіз валових форм металів у ґрунтах проводився з урахуванням функціональних зон міста. Серед проаналізованих хімічних елементів у ґрунтах (таблиця 4) особливу увагу привертають вміст марганцю та цинку, які вищі за

ГДК та фоновий вміст цих елементів. Перевищення вмісту цих металів в порівнянні з нормативними значеннями носило суттєві відмінності по функціональних зонах. Так, максимальні значення характерні для автомагістралей та санітарно-гігієнічних зон підприємств (як, наприклад, ТЕЦ). Також слід зазначити, що за умов внесення високої кількості мінеральних добрив значна частина мікроелементів не може засвоюватись рослинами, а отже, втрачається і поступово вимивається з ґрунту, забруднюючи навколишнє природне середовище [16–18, 25, 26].

Відомо, що мінеральний склад ґрунтів та води знаходиться у кореляційній залежності від кислотно-лужного стану. При зміні кислотно-лужних властивостей ґрунту важкі метали ведуть себе по-різному: при залуженні в багатьох із них рухливість зменшується, в деяких – збільшується. При зростанні величини рН буферність ґрунтів по відношенню до Zn, Cd, Pb, Cu, Co та інших збільшується, а по відношенню до Mo і As – зменшується.

Таблиця 4. Вміст валових форм хімічних елементів у ґрунтах м. Києва (мкг/г)

Хімічний елемент	Діапазон концентрацій	Середнє значення (M ± m)	Норматив		
			Фоновий вміст	ГДК	ОДК
Al	1827,0-2520,0	2190,83± 148,71	712-10 450		
Ba	1016,61-1457,61	1301,11± 94,64	3000		
Cd	0,34-0,62	0,49 ±0,061	0,25-0,6		0,5-2,0
Cr	2,65-3,76	3,29± 0,24	31-400	6,0	
Cu	7,38-10,36	8,90 ±0,64	2-100	3,0	33-132
Fe	1559,91-1790,91	1653,91 ±49,57	7000-42000		
Mn	95,22-130,48	116,94 ±7,56	300-800	60-500	1500
Mo	0-0,004	0,001 ±0,0009	1,5-2,0		
Ni	2,12-3,04	2,53± 0,20	16-58	4,0	20-80
Sr	0,28-1,84	1,24± 0,33	79-384		
Pb	9,62-11,54	11,08±0,46	13-130	6,0	32-130
Zn	311,38-411,59	354,38± 21,50	37-80	23,0	55-220

Експерти ВООЗ вважають [16], що ґрунти являються головним депонуючим середовищем, куди метали можуть надходити під час прямого внесення з атмосферними опадами, листям рослин та водою. Стан ґрунтів слід розглядати як інтегральний показник багаторічного процесу забруднення всього навколишнього середовища.

Крім того, забруднення ґрунтів є джерелом вторинного забруднення приземного шару повітря, поверхневих та ґрунтових вод. Таким чином, ґрунти являють собою потрійний інтерес: як початковий харчовий ланцюг, джерело вторинного забруднення атмосфери, так і інтегральний показник екологічного стану довкілля [28]. Однак, враховуючи різний тип ґрунтів Київщини та великі межі фонового вмісту та ГДК/ОДК для ряду хімічних елементів, в даних дослідженнях відмічено тільки суттєве навантаження за рахунок марганцю та цинку.

Загалом отримані дані демонструють, що екологічний моніторинг забруднення довкілля в системі сніг-вода-ґрунти потенційно токсичними металами є актуальним для великих міст України. При цьому пріоритетними елементами такого моніторингу є алюміній, марганець, цинк, залізо, хром та кальцій.

Висновки

1. У структурі факторів хімічної природи першочергову роль відіграє зростаюче з роками забруднення снігового покриву. Пріоритетними металами, забруднюючими сніговий покрив м. Києва, є алюміній, марганець, цинк, залізо, кальцій.

2. Виконані дослідження дозволили зробити порівняльний аналіз вмісту важких металів та есенціальних мікроелементів у поверхневих та підземних водах і за ступенем забруднення ранжувати їх у наступний ряд: артезіанська → колодязна → поверхнева.

3. Серед проаналізованих хімічних елементів у ґрунтах особливу увагу привертають вміст марганцю та цинку, які виявилися вищими за ГДК та фоновий вміст. Перевищення вмісту цих металів в порівнянні з нормативними значеннями носило суттєві відмінності по функціональних зонах.

4. Серед методів, що можуть бути застосовані для моніторингу забруднення хімічними елементами, перспективним є застосування сучасних високочутливих методів, одним з яких є метод АЕС-ІЗП.

5. Матеріали спостережень за забрудненням довкілля дозволяють оцінити якість об'єктів навколишнього середовища та можуть бути рекомендовані для включення в систему екологічного та гігієнічного моніторингу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скальный А.В. Медико-экологическая оценка риска гипермикроэлементозов у населения мегаполиса [А.В. Скальный, А.Т. Быков, Е.П. Серебрянский, М.Г. Скальная]. – Оренбург.: РИК ГОУ ОГУ, 2003. – 134 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии. – М.: ОНИКС 21 век. Мир, 2004. – 215 с.
3. Ревич Б.А. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами [Б.А. Ревич, Р.С. Смирнова, Е.П. Со рокина]. – М. ИМГРЭ, 1982. – 12 с.
4. Безель В.С. Популяционная экотоксикология [В.С. Безель, В.Н. Большаков, Е.Л. Воробейчик]. – М. Наука, 1994. – 80 с.
5. Боев В.М. Гигиеническая характеристика влияния антропогенных и природных геохимических факторов на здоровье населения Южного Урала // Гиг и сан. – 1998. – № 6. – С. 3–8.
6. Даукаев Р. Мониторинг загрязнения снежного покрова Уфы / Р. Даукаев, Р. Сулейманов // Гиг. и сан. – 2008. – № 5. – С. 26–28.
7. Быстрых В.В. Макро- и микроэлементы в снеговом покрове в зоне возможного влияния газовой промышленности / Быстрых В.В., Боев В.М., Музалева О.В., Белослудцева Л.А. // Вестник ОГУ. – 2006. – № 12. – С. 52–54.
8. Чалина Н.Б. Тяжелые металлы в снеговых выпадениях Архангельской области / Чалина Н.Б., Иванченко Н.Л. // Химические науки. – 2012. – № 12. – С. 105–106.
9. Дунаев В.Н. Гигиеническая оценка формирования риска здоровью при воздействии металлов и их соединений / В.Н. Дунаев, В.М. Боев, Р.М. Шагеев, Е.Г. Фролова // Вестник ОГУ. – 2006. – № 12. – С. 89–92.
10. Темиргалиев Ш.М. Снег – индикатор загрязнения среды // Вестник сельскохозяйственной науки Казахстана. – 1991. – № 6. – С. 86–88.
11. Смирнова С.Н. Тяжелые металлы в снежном покрове Николаева / Смирнова С.Н., Долин В.В. // 36. праць Ун-ту геології навколишнього середовища НАН та МНС України. – К. 2011. – В. 10 – С. 115–124.

12. Sakai H. Heavy metal concentration in urban show as an indicator of air pollution / H. Sakai, T. Sasaki, K. Saito // *Sci.Total Environ.* – 1998. – v. 77. – P. 163–174.
13. Проданчук М.Г. Науково-методичні аспекти токсиколого-клінічних досліджень впливу мінерального складу питної води на стан здоров'я населення України (огляд літератури) / М.Г. Проданчук, І.В. Мудрий, В.І. Великий, 2006. – № 3. – С. 4–7.
14. Тулакин А.В. Гигиеническая характеристика питьевого водопользования в районах экологического неблагополучия / А.В. Тулакин, С.И. Плитман, Ю.В. Новиков // *Гиг. и сан.* – 1996. – № 1. – С. 10–12.
15. Фетисова Г.К. Роль минерального состава питьевой воды в формировании неинфекционной патологии населения // *Гиг. и сан.* – 2004. – № 1. – С. 20–22.
16. Обзор проблемы загрязнения кадмием, свинцом и ртутью окружающей среды в России и в Украине / *Intergovernmental Forum on Chemical Safety Global Partnerships for Chemical Safety Contributing to the 2020 Goal.*, 2008. – 60 p.
17. Соколова О.Я. Влияние техногенного воздействия на содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах / О.Я. Соколова, А.В. Стряпков, С.В. Антимонов, С.Ю. Соловых // *Вестник ОГУ*, 2006. – № 2. – С. 35–42.
18. Федосова И.В. Распределение микроэлементов-биофилов и тяжелых металлов в системе почва-растение в урбанизированной среде / И.В. Федосова, Ю.М. Злобина // *Вестник ЮУрГУ*, 2005. – № 4. – С. 271–272.
19. Долин В.В. Эколого-геохимические критерии формирования поля загрязнения урболандшафтов Николаевской городской агломерации тяжелыми металлами / В.В. Долин, С.М. Смирнова, А.А. Ищук. / *Екологічна геохімія*, 2011. – № 1, (11). – С. 3–12.
20. ДСанПІН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною Затв. МОЗ України від 12.05.2010 р. № 400. К. – 49 с.
21. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – № 1743.-90. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 112 с.
22. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою у воді. ДСТУ ISO 11885:1996. – К. Держспоживстандарт України, 2007 – 14 с.
23. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных. – К.: МДК, 2006. – 558 с.
24. Шестоपालов В.М. Безпечність питної води в Європейському і Українському водному законодавстві / В.М. Шестоपालов, М.В. Набока, С.А. Омельчук, Л.П. Почечкайлова // *Довкілля та здоров'я*. 2008. – № 4(47). – С. 18–25.
25. Daskakova A., Gabrashanska M. Comparative investigation on microelement levels in sampler from soil, water, fodder and internal organs of wild animals // *Fifth inter. Symp. «Metals ions in biology and medicine» Greece*, 2005. – v. 5 – P. 776–780.
26. Рыжиков В.А. Распределение минеральных водорастворимых веществ в почвах функциональных зон городов с различной техногенной нагрузкой / В.А. Рыжиков, Ю.А. Романевич, Д.Ю. Городецкий, Г.М. Бокая // *Природопользование*, Минск, 2011. – Вып. 20. – С. 68–75.
27. 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.
28. Паранько Н.М. Тяжелые металлы внешней среды и их влияние на иммунный статус населения [Паранько Н.М., Белицкая Е.Н., Карнаух Н.Г., Рублевская Н.И., Ситало С.Г.] – Днепропетровск: Полиграфист, 2002. – 146 с.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2015