

УДК 504.064.3 : 574

М.А.СЕРВЕТНИК, Ю.Ю.ВИСТАВНА

*Харківська національна академія міського господарства*

О.Є.КЛИМЕНКО, М.І.КЛИМЕНКО

*Нікітський ботанічний сад – Національний науковий центр, м.Ялта*

### **ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛІВ У РІЧКАХ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЗОН (на прикладі р.Чорна, АР Крим)**

Наведено основні результати дослідження металів у воді та донних відкладах р.Чорна (АР Крим) з використанням пасивних і стандартних методів відбору проб, встановлено основні джерела надходження металів у водний об'єкт та виконано оцінку ризику забруднення для екосистеми та здоров'я населення.

Представлены основные результаты исследования металлов в воде и донных отложениях р.Черная (АР Крым) с использованием пассивных и стандартных методов отбора проб, установлены основные источники поступления металлов и выполнена оценка риска загрязнения для экосистемы и здоровья населения.

The articles represents the main results of the metals research in the river Chornaya (AR Crimea) using passive and grab methods for water and sediments sampling, set the main sources of metals and make risk assessment of the pollution on the ecosystems and human health.

*Ключові слова:* метали, пасивні методи, відбір проб, вода, моніторинг, DGT.

Одним із пріоритетних забруднювачів поверхневих водних об'єктів є метали, які мають токсичний, мутагенний та канцерогенний вплив на живі організми [1]. Найбільш мобільними та біологічно доступними для організмів є лабільні форми металів [7], що мають здатність мігрувати у навколишньому середовищі, накопичуватися в живих тканинах і призводити до розвитку різноманітних захворювань та порушень життєдіяльності [3]. Антропогенними джерелами надходження металів у природні води є промислові скиди та поверхневий стік з сільськогосподарських угідь, територій промислових і військових об'єктів, майданчиків автотранспорту [9].

Проблема забруднення поверхневих вод металами є актуальною не тільки для розвинених промислово-урбанізованих агломерацій, але й рекреаційних територій, особливо тих, що використовувалися як промислові або воєнні зони.

В наш час Кримський півострів є місцем профілактики та лікування хвороб, виноградарства та виноробства, туризму і відпочинку. З радянських часів частина цієї території використовувалась для військових цілей. Значна кількість військових та воєнно-морських баз були розташовані на його узбережній частині, а саме поблизу м.Севастополя, частина яких і досі залишається діючими. Військове і

промислове забруднення ускладнюється браком прісної води для потреб регіону та безпосередньо в м.Севастополі з населенням близько 380 тис. чоловік.

Моніторинг водних об'єктів в АР Крим проводиться відповідно до існуючої державної системи моніторингу довкілля [12]. Існує декілька недоліків такої системи збору екологічної інформації, насамперед те, що кількість речовин, які досліджуються, є значно обмеженою, наприклад проводиться аналіз на 4-6 видів металів з періодичністю раз на три місяці. Стандартні методи відбору проб, які використовують для моніторингу поверхневих вод, дають можливість проаналізувати речовини лише в момент відбору проби, мають значні похибки при визначенні концентрацій, потребують використання хімічних реагентів для фіксації речовин та відбору значного обсягу проби води [8].

Пасивні методи відбору проб води дозволяють отримати середньозважену концентрацію металів у просторі та часі, а стандартні – в один момент часу. Пасивні методи відрізняються високою точністю (концентрація металів може бути меншою ніж 1 мкг/л), економічною вигідністю, простотою експлуатації. Вони не потребують додаткових навичок та робочої сили при застосування, а також енергетичних джерел живлення, необхідних для роботи пристроїв, якими здійснюється відбір проб [18].

Тому метою дослідження було оцінити вміст металів у водах та донних відкладах р.Чорна стандартними та пасивними методами, і виявити ризики забруднення для екосистеми та здоров'я населення.

Об'єктами дослідження були води та донні відклади річки Чорна, яка протікає на південному заході Кримського півострова. Вона бере початок біля с.Родниківське у Байдарській долині на північно-західних схилах Кримських гір, по якій тече 7,5 км, і впадає до Інкерманської бухти Чорного моря в районі Інкерману. Довжина – 41 км. Площа водозбірного басейну – 436 км<sup>2</sup>. Похил – 4,0 м/км. Долину в верхів'ях утворює р.Узунджа. Тече 16 км у вузькому каньйоні. Заплава шириною від 250-300 до 600-700 м. Річище звивисте, шириною 15 м, глибиною до 2,5 м. Багатоводна в зимово-весняний період, маловодна в літньо-осінній [5, 6].

У верхів'ї річки збудовано водосховища, які постачають прісною водою м.Севастополь, деякі з них використовуються для стратегічного водопостачання інших міст Кримського півострову. В самому пониззі р.Чорна тече по рівній низовинній долині, а в її гирлову частину заходять морські води, викликаючи осолонення вод. Водами р.Чорної живиться Чорноріченське водосховище, основне призначення якого – забезпечити населення міст Севастополь і Ялта водою [5].

Вода з р.Чорної використовується для питного водопостачання, зрошення та рекреації [6]. В басейні річки розташовані військові та військово-морські бази, більшість з них були закриті після розпаду Радянського Союзу, але деякі з них, зокрема російська та українська військово-морські бази, як і раніше, продовжують функціонувати.

Для дослідження металів у вересні 2009 р. було відібрано три пункти залежно від видів водокористування для встановлення обладнання на р.Чорна:

- 1) ділянка біля витoku р.Чорна вище Чорноріченського водосховища (територія Балаклавського району, І01);
- 2) ділянка в середній течії річки біля винограднику (територія Балаклавського району, І02);
- 3) гирло ріки вище впадіння в Інкерманську бухту з діючою військово-морською базою (І03).

Стандартні і пасивні методи відбору води і донних відкладів було використано для визначення вмісту металів у розчиненій та лабільній формах відповідно. Для визначення наявності металів у поверхневих водах пасивними методами відбору проб використовувалися прилади DGT (дифузійний градієнт у тонкій оболонці) фірми DGT Research Ltd (рис.1).

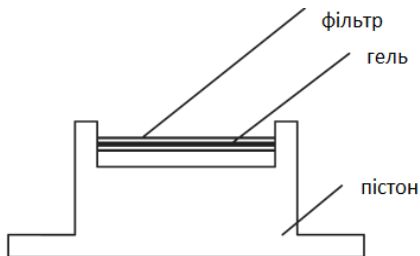


Рис.1 – Схема приладу DGT UK [18]

Принцип функціонування приладу базується на тому, що іони металів, які знаходяться в воді, зв'язуються з желатиновим гелем, розташованим всередині приладу (рис.2).

Кожен пристрій встановлювався у водотік на глибині 15-20 см і знаходився у воді протягом 15 днів. Перед проведенням аналізу з пристрою був вилучений гель та проводилась екстракція металів в 1 М розчині азотної кислоти протягом 48 год. Визначення металів проводили за допомогою індукційно-плазмової мас-спектрометрії (обладнання – X7, Thermo), межа визначення – 0,01 мкг/л. Концентрація ме-

талів розраховувалася залежно від температури води та коефіцієнта дифузії металу в гель [2].

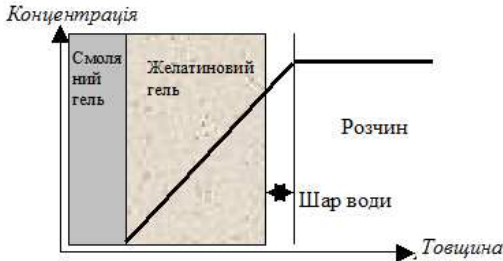


Рис.2 – Принцип акумуляції металів у приладі DGT

Відбір проб на визначення загальної кількості розчинних металів у воді та донних відкладень проводилося стандартними методами [4]. Фільтрування проб води виконувалося фільтром з розміром отворів мембран 0,42 мкм.

*Особливість моніторингу гірських річок пасивними методами*

Під час проведення польових досліджень, було визначено, що прилад DGT є досить простий і надійний у використанні, але проведення моніторингу лабільних металів пасивними методами відбору проб в гірських річках має цілий ряд особливостей в порівнянні з рівнинними річками.

Однією з умов отримання достовірних даних пасивними методами відбору проб є правильне розташування пристрою, який має знаходитися на глибині 15-20 см від поверхні води. При встановленні приладу DGT треба враховувати швидкість течії у гірських річках, яка набагато вища за течію у рівнинних, що спричиняє впливання приладу на поверхню. Саме тому, встановлення обладнання у гірських річках повинно здійснюватися таким чином, щоб запобігти впливанню приладу на поверхню та втраті обладнання у швидкому річному потоці.

Крім цього, для гірських річок менш характерні процеси біологічної акумуляції – поселення організмів бактерій, водоростей, безхребетних на штучній та природній поверхнях. При встановленні приладу DGT у гірських річках обростання мембрани обладнання практично не відбувалось, що обумовлено високою швидкістю течії гірських рік.

*Наявність лабільних і розчинних форм металів у воді та донних відкладеннях р.Чорна*

Результати аналізу проб води, відібраних з використанням пасивних методів, свідчать про значну просторову мінливість концентрацій

лабільних форм металів у водному об'єкті. Середня концентрація металів у воді зменшується в наступному порядку:



Таблица 1 – Вміст металів у воді (мкг/л) і донних відкладах (мг/кг)

	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
	<i>I01</i>						
<b>Лабільні форми</b>	0,003	0,10	0,04	1,15	0,15	3,45	0,04
<b>Розчинні форми</b>	0,004	0,34	1,23	0,44	1,30	1,80	0,16
	<i>I02</i>						
<b>Розчинні форми</b>		0,13	0,52	0,61	0,74	0,54	0,02
	<i>I03</i>						
<b>Лабільні форми</b>	0,006	0,11	0,032	1,16	0,12	2,11	0,03
<b>Розчинні форми</b>	0,001	0,13	0,72	0,69	0,74	0,72	0,03
<b>Донні відкладення</b>	0,28	11,8	43,73	22,9	32,6	54,1	16,2
	<i>Нормативи якості води, мкг/л</i>						
<b>ГДК р-г<sup>1</sup></b>	5	10	1	5	10	10	10
<b>ГДК к-п<sup>2</sup></b>	1	100	50	1000	100	1000	30
<b>WAC<sup>3</sup></b>	0,02	0,08	0,7	1	0,3	0,2	10
<b>WHO<sup>4</sup></b>	3	40	50	2000	20	10	10
	<i>Фонові концентрації металів у ґрунті, мкг/кг</i>						
<b>Регіональний фон<sup>5</sup></b>	0,132	14	48	50	30	50	49
<b>Середній вміст у ґрунті<sup>6</sup></b>	0,3	10	80	25	20	70	0,0004

1 – гранично допустимі концентрації за рибогосподарською категорією водокористування [10];

2 – гранично допустимі концентрації за комунально-побутовою категорією водокористування [11];

3 – WAC: Середня всевітня концентрація металів у річках [14];

4 – WHO: Всесвітня організація охорони здоров'я: рекомендації щодо якості питної води [15];

5 – регіональні оцінки для чорноземів Криму відповідно Ю.Е. Саєт [13];

6 – вміст хімічних елементів у довкіллі відповідно Reimann C., Caritat P. [16].

Концентрація лабільних форм металів, у точці І01 на ділянці, яка розташована вище Чорноріченського водосховища, була зафіксована вища за концентрацію металів у точці І03, яка розташована біля впадіння р.Чорна в Інкерманську бухту. Серед досліджуваних лабільних форм металів найвища концентрація спостерігалась у міді та цинку в обох досліджуваних точках (табл.1).

У точці І01 вміст розчинного хрому перевищував ГДК за рибогосподарською категорією водокористування [10]. Також у точці І01 спостерігались високі концентрації розчинних форм нікелю та цинку, а в точці І03 – міді та цинку.

У точці І01, зафіксовані за допомогою пасивних методів відбору проб, концентрації лабільних форм цинку та свинцю були вищими за

концентрації розчинних форм цих металів, виміряні за допомогою стандартних методів (рис.3). Вища концентрація лабільних форм металів свідчить про значні часові варіації надходження забруднюючих речовин.

Результати аналізу металів у донних відкладах р.Чорна встановили підвищений вміст хрому у точці І01 у порівнянні з Всесвітнім вмістом елементів у ґрунті [16]. Виявлена висока кореляція між вмістом розчинних форм металів у воді та вмістом металів у донних відкладеннях (за критерієм Пірсона  $r=0,84$ ), що свідчить про активний перехід металів між обома середовищами.

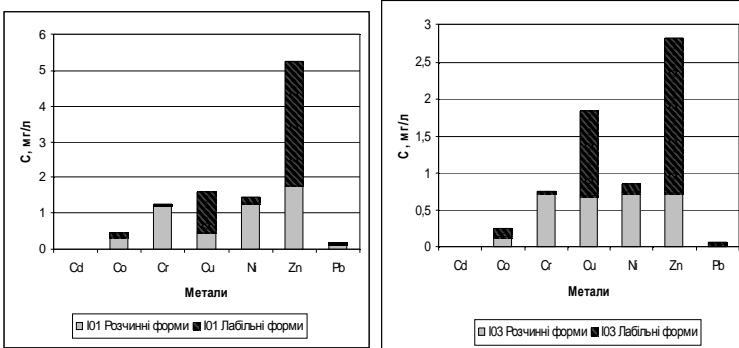


Рис.3 – Знаходження лабільних і розчинних форм металів у місцях відбору проб І01 та І03

Додатково було проведено орієнтований розрахунок надходження металів у Чорне море з водами річки Чорна в районі Інкерманська долина за загальноприйнятою формулою

$$F = C_i \cdot Q \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^{-6}, \text{ кг/рік,}$$

де  $C_i$  – концентрація  $i$ -ї речовини в точці відбору проби, мкг/л;  $Q$  – витрати води, прийнято за середньорічними даними  $2,3 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Визначено, що в найбільшій кількості у розчинній і лабільній формах до акваторії Чорного моря надходить цинк, нікель і хром (табл.2).

Таблиця 2 – Надходження металів з р.Чорна в Чорне море, кг/рік

Форми металів	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Розчинні	0,28	24,5	88,8	31,9	94,6	11,7	130
Лабільні	0,09	9,56	52,1	49,7	53,5	2,01	51,9

Таким чином, наявність металів біля витоку р.Чорна вище Чорноріченського водосховища (І01) обумовлено надходженням забурдне-

ного поверхневого стоку з прилеглих сільськогосподарських територій. За водосховищем р.Чорна має значний похил русла, вода на цій ділянці найбільш чиста (I02), що пов'язано з природними процесами розбавлення. В гирлі ріки на вході в Інкерманську долину (I03) також зафіксовано значні концентрації металів, що обумовлено впливом воєнних та промислових об'єктів [17]. Також визначено вклад р.Чорної щодо надходження різних форм металів у акваторію Чорного моря.

Отримані під час дослідження результати дозволили зробити наступні висновки :

1) концентрація деяких металів у р.Чорна перевищує нормативи ГДК в місцях витоку р.Чорна, що може бути наслідком надходженням забрудненого поверхневого стоку з прилеглих сільськогосподарських територій;

2) в пробах води, яка була відібрана в р.Чорна вище резервуару питного водопостачання, міститься суттєва кількість лабільних форм металів, які є токсичними та небезпечними для екосистеми та здоров'я людини, та потребує подальшого моніторингу та дослідження;

3) донні відклади можуть бути додатковим джерелом надходження забруднювачів у води р.Чорної та акваторії Чорного моря, що також потребує майбутніх досліджень;

4) спостерігається значне надходження цинку, нікелю та хрому з водами р.Чорна у акваторію Чорного моря.

Таким чином, результати попередніх досліджень показали, що річка Чорна забруднена токсичними формами металів і є джерелом надходження таких металів, як хром, мідь, нікель, свинець і цинк у Чорне море. В майбутньому для вирішення даної проблеми необхідно продовжувати дослідження на наявність токсичних забруднювачів у водах рекреаційних зон, які використовувалися у військових цілях; розробити спеціальні стандарти для регулювання якості води у зонах відпочинку; вдосконалити систему моніторингу води та забезпечити доступність екологічної інформації для суспільства.

Дана робота була виконана у рамках співробітництва за програмою «ДНПРО» між Університетом Бордо (Франція) і Харківською національною академією міського господарства (Україна), що фінансується Міністерством освіти і науки України та Міністерством зовнішніх справ Франції. Автори висловлюють подяку професорам Філіп Ле Кустюм'є та Фредерік Юно Університету Бордо.

1.Виставна Ю.Ю., Вергелес Ю.І. Дослідження мікрозабруднювачів в р.Уди, на території Харківської області, з використанням пасивних методів відбору проб води. – Харьков: ХНАГХ, 2008. – 5 с.

2.Выставная Ю.Ю. и др. Мониторинг биологически активных форм металлов в поверхностных водах. Результат применения пассивных методов отбора проб воды в реках Украины и Франции // Вода: химия и экология. – 2009. – №12. – С.2-9.

3.Виставна Ю.Ю., Серветник М.А. Правові проблеми моніторингу водних ресурсів // Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. «Актуальні питання правового забезпечення екологічної безпеки, використання та охорони природних ресурсів». – Харків: Національна юридична академія України ім. Ярослава Мудрого, 2009. – С.59-61.

4.ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных вод, льда и атмосферных осадков. – М., 1985. – 14 с.

5.Екологічний паспорт м. Севастополь, 2008 р. – МОНПС

6.Иванов В.А., Прусов А.В., Демилев А.Н. Водный баланс Севастопольского региона, водные ресурсы и их увеличение при строительстве водохранилища в балке Черной // Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу. – 2009. – №17. – С.48-60.

7.Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – №2. – С.130-145.

8.Линник П.Н., Линник Р.П., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – №1. – С.4-26.

9.Мажайский Ю.А., Гусева Т.М., Дорохина О.Е., Андриянец С.В. Мониторинг тяжелых металлов в экосистемах малых рек бассейна реки Оки // Материалы междунар. науч.-метод. конф. «Географические информационные системы в аграрных университетах (GISAU)». – Херсон: ХДУ, 2007. – С.69-76.

10.Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-безопасных уровней воздействия вредных веществ (ОБУВ) для воды рыбохозяйственных водоемов / Минрыбхоз СССР. – М., 1990. – 44 с.

11.Предельно-допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые уровни (ОДУ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Минздрав СССР. – М., 1991. – 67 с.

12.Про державну систему моніторингу довкілля: Постанова КМУ від 30.03.98 р. №391 (із змінами від 16.05.01 р. №528).

13.Сагт Ю.Е. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

14.Beck A.J., Sanudo-Wilhelmy S.A. Impact of water temperature and dissolved oxygen on copper cycling in an urban estuary // Environ. Sci. Technol. – 2007. – №41. – P.6103-6108.

15.Guidelines for drinking water quality: Third edition, incorporating the first and second agenda. Volume 1. Recommendations, Geneva, 2008.

16.Reimann C., Caritat P., 1998. Chemical elements in the environment: Factsheets for the Geochemists and Environmental Scientist. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Printed in Germany. – 400 p.

17.Report on state of environment in Balaklava Bay, Sevastopol. Ukrainian Land and Resource Management Center.

18.Seethapathy S., G'orecki T., Li X. Passive sampling in environmental analysis. Journal of Chromatography A, 1184. – 2008. – P.234-253.

*Отримано 20.04.2010*