

О. О. Калініченко, зав. лабораторії;

А. Ю. Мельников, наук. співр.;

С. П. Буштець, наук. співр.;

С. В. Нікітіна, наук. співр.;

О. В. Черба, наук. співр.;

І. М. Смаровидло, інженер I кат.

(УКРНДІЕП, м. Харків)

ДОСЛІДЖЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ТА ҐРУНТІВ ПІВДНЯ ХЕРСОНСЬКОЇ ОБЛАСТІ У ЗОНІ ВПЛИВУ ПрАТ «КРИМСЬКИЙ ТИТАН»

Проведено дослідження вмісту хімічних сполук та елементів у об'єктах довкілля в зоні впливу ПрАТ «Кримський ТИТАН» на території Херсонської області. Визначено масову частку сполук сірки, фосфору, азоту, металів, хлоридів, бромідів, водневий показник у пробах атмосферних опадів (роси) та ґрунтів, відібраних у вересні 2018 року. За результатами виявлено перевищення фонових значень у пробах, зокрема за масовою часткою водорозчинних форм сульфатів. Проведені дослідження вказують на кислотний характер атмосферних опадів на початку вересня 2018 р. і зв'язок їх складу з виробничою діяльністю ПрАТ «Кримський ТИТАН». Встановлено кислотне й сульфатне забруднення ґрунтів південних районів Херсонської області та його зв'язок зі складом атмосферних опадів і виробничою діяльністю ПрАТ «Кримський ТИТАН». Вказано на необхідність систематичного контролю складу атмосферних опадів.

Ключові слова: *Забруднення, атмосферні опади, ґрунт, ПрАТ «Кримський ТИТАН», сполук сірки, сполук фосфору, сполук азоту, метали, водневий показник.*

Калініченко Е. А., Мельников А. Ю., Буштець С. П., Никитина С. В., Черба О. В., Смаровидло И. М. ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВЫ ЮГА ХЕРСОНСКОЙ ОБЛАСТИ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ЗАО «КРЫМСКИЙ ТИТАН»

Проведено исследование содержания химических соединений и элементов в объектах окружающей среды в зоне влияния ЧАО «Крымский ТИТАН» на территории Херсонской области. Определены массовые доли соединений серы, фосфора, азота, металлов, хлоридов, бромидов,

водородного показателя в пробах атмосферных осадков (росы) и почв, отобранных в сентябре 2018 года. По результатам установлено превышение фоновых значений в пробах, в частности по массовой доле водорастворимых форм сульфатов. Проведенные исследования указывают на кислотный характер атмосферных осадков в начале сентября 2018 г. и связь их состав с производственной деятельностью ЗАО «Крымский ТИТАН». Установлено кислотное и сульфатное загрязнения почв южных районов Херсонской области и его связь с составом атмосферных осадков и производственной деятельностью ЗАО «Крымский ТИТАН». Указано на необходимость систематического контроля состава атмосферных осадков.

Ключевые слова: *Загрязнение, атмосферные осадки, почва, ЗАО «Крымский ТИТАН», соединения серы, соединения фосфора, соединения азота, металлы, водородный показатель.*

Вступ

У серпні 2018 р. було зареєстровано чисельні скарги мешканців Каланчацького та Чаплинського районів Херсонської області, прилеглих до північної частини нині окупованої АР Крим, щодо викидів токсичних речовин розташованим на цій території ПрАТ «Кримський ТИТАН». Основними забруднюючими речовинами ПрАТ «Кримський ТИТАН» є сірчистий ангідрид, сірчана кислота, фтористий водень, хлористий водень, аміак, пил (сірки, ільменіту, залізооксидних пігментів, сірчанокислового алюмінію, фосфорита/апатита, амофоса, соди, піску).

Херсонською обласною державною адміністрацією було організоване обстеження природного середовища південних районів області. Відбір проб атмосферного повітря та їх дослідження проводились силами пересувних лабораторій Департаменту екології та природних ресурсів Донецької облдержадміністрації та Кременчуцької міської ради Полтавської області, лабораторій Херсонського ЦГМ, УКРНДІЕП. Визначали вміст оксидів азоту, сірчистого ангідриду, сірчаного ангідриду (сульфатів, сірчаної кислоти), фосфорного ангідриду (фосфатів), сірководню, хлористого водню, фтористого водню, аміаку, пилу. Перевищення ГДК_{м.р.} не виявлено, за виключенням сірководню, вміст якого 12.09.2018 р. на КПВВ "Каланчак" у 1,8 рази перевищив ГДК_{м.р.}

Як відомо, забруднюючі речовини, перш за все кислотного характеру (оксиди сірки, хлористий і фтористий водень), у разі синергитичної дії підвищеної вологості повітря, знижених до точки роси температур (наприклад, у нічний, ранковий час), відсутності вітру, зниження рельєфу тощо переводяться у атмосферні опади (роса, дощ, сніг, туман). Видалення

разом з атмосферною вологою забруднюючих речовин, а також їх розсіювання, призводять до природного очищення повітря, яке за сприятливих умов може відбуватись дуже швидко. Ця динамічність і мінливість складу повітря може бути причиною невиявлення перевищень ГДК під час лабораторних досліджень. За відсутності поблизу діючого джерела викиду сприятливих для утворення атмосферних опадів метеорологічних та інших чинників забруднюючі речовини можуть переноситись на значні відстані. Таким чином, визначення концентрацій речовин в атмосферних опадах дозволяє опосередковано оцінити забруднення атмосферного повітря.

УКРНДІЕП було досліджено склад атмосферних опадів, а саме роси (пробу відібрано представниками Державної екологічної інспекції у Херсонській області 05.09.2018 р. у с. Преображенка). Встановлено, що проба атмосферного опадів у своєму складі містить переважно сульфати ~ 208 г/кг, а також сульфати ~ 28 г/кг, хлориди ~ 47 г/кг, амоній ~ 1,3 г/кг тощо. Загальний вміст розчинених мінеральних речовин в опаді становить ~ 436 г/кг. Проба атмосферного опадів має сильно кисле середовище (рН ~ 2 одиниць рН).

Сульфати атмосферного опадів є продуктом розчинення в атмосферній волозі сірчистого ангідриду. Сірчистий ангідрид утворюється на підприємстві в технологічному процесі випалення комової сірки і потрапляє в повітря з викидами цеху з виробництва сірчаної кислоти.

Сульфати атмосферного опадів є продуктом розчинення в атмосферній волозі газоподібного сірчаного ангідриду та/або пари кислоти сірчаної та/або сульфатного пилу. Сірчаний ангідрид утворюється на технологічному етапі доокислення сірчистого газу і може потрапляти в атмосферне повітря внаслідок неповної абсорбції водою у разі нестачі води та недотримання відповідних технологічних нормативів в процесі виробництва сірчаної кислоти. Пара кислоти сірчаної може потрапляти в атмосферне повітря з викидами цехів з виробництва диоксиду титану і сірчаноокислого алюмінію, а також з пересохлого кислотонакопичувача. Джерелом сульфатного пилу на підприємстві є фосфогіпсо- та огарконакопичувачі.

Хлориди є продуктом розчинення в атмосферній волозі хлористого водню, який може утворюватись у кислотонакопичувачі при концентруванні його вмісту внаслідок випаровування вологи, та/або пилу твердих хлоридів, переважно хлористого амонію та хлористого кальцію з накопичувачів.

Амоній в атмосферному опаді визначається за рахунок розчинення аміаку та/або пилу амофосу, хлористого амонію, які можуть потрапляють у повітря з викидами цеху з виробництва мінеральних добрив. Хоча, за

заявами керівництва ПрАТ «Кримський ТИТАН» виробництво мінеральних добрив було призупинено ще у 2014 р.

Кисла реакція атмосферного опадів (рН ~ 2 одиниць рН) утворена за рахунок розчинення в атмосферній волозі кислотних оксидів (сірчастого та сірчаного газів) та, можливо, хлористого водню.

Така ситуація свідчить про необхідність систематичного контролю не тільки атмосферного повітря в зоні впливу ПрАТ «Кримський ТИТАН», але й атмосферних опадів. Кислотні атмосферні опади потрапляють до води водойм та водотоків, ґрунту, на рослини, змінюючи їх якість. Зокрема, кислотні опади призводять до зниження родючості ґрунту, до просочування у водоносні горизонти токсичних металів, до загибелі врожаїв і рослинності, руйнування будівель, шляхо- і трубопроводів, автомобілів.

Також, у зоні потенційного впливу ПрАТ «Кримський ТИТАН» (Каланчацькому та Чаплинському районах Херсонської області) нами було відібрано проби ґрунту і проведено їх лабораторні дослідження. Дослідження проб ґрунту дозволяє оцінити довготривалий вплив джерела викидів, адже значне збільшення вмісту окремих сполук у ґрунті спостерігається лише через певний час.

Відбір проб ґрунту проведено з органогенного генетичного горизонту (0 – 25 см) з урахуванням вимог діючих нормативних документів [1, 2, 3]. Проби відібрано 06.09.2018 р.; місця відбору: №1 (46.1435406N, 33.63686108E) Каланчацький район біля вишки КПВВ; №2 (46.16228177N, 33.59088034E) Каланчацький район біля вітряків; №3 (46.18093734N, 33.61756209E)

с. Преображенка Каланчацького району; №4 (46.117940362N, 33.60756288E акт) с. Преображенка Каланчацького району біля 4-ої позиції КВПІ; №6 (46.20349639N, 33.61056134E) Каланчацький район біля технічної водойми ПрАТ «Кримський ТИТАН»; №7 (46.22987883N, 33.62244574E) Чаплинський район біля КВПІ; №8 (46.27586788N, 33.27887954E) на виїзді з м. Каланчак; №9 (фонова) клумба біля автовокзалу смт. Чаплинка. Результати досліджень проб ґрунтів наведено у таблиці 1.

Результати досліджень свідчать про кислотне забруднення ґрунтів на територіях, прилеглих до промайданчика ПрАТ «Кримський ТИТАН». Так, концентрація обмінного алюмінію місцями дванадцятикратно перевищує відповідне фонове значення ($12 \cdot C_{\phi}$). Порівняно з фоном також спостерігається зміщення значення водневого показника у бік більшої кислотності. Закислення відбувається попри те, що досліджувані ґрунти є вапняковими, вапняк відіграє роль природного буфера, який «нейтралізує» надлишкову кислотність.

Таблиця 1 – Результати досліджень проб ґрунтів, відібраних у Каланчацькому та Чаплинському районах Херсонської області

Показники контролю	Вимірювана величина, одиниці	Результати вимірювань проб								ГДК[4-8]
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9 фон	
рН (водна витяжка)	Водневий показник, од. рН	7,83	7,83	7,57	7,70	7,92	8,20	8,09	8,17	Не норм. *)
Хлориди (водна витяжка)	Масова частка, мг/кг	521,5	159	333	377	174	72,4	43,5	29	Не норм.
	С/С _ф	18	5,5	11,5	13,0	6,0	2,5	1,5	1,0	
Броміди (водна витяжка)	Масова частка, мг/кг	30	7,2	2,0	3,1	1,7	1,0	0,27	< 0,20	Не норм.
	С/С _ф	150	36	10	15	8,5	5,0	1,4	1,0	
Фториди (водна витяжка)	Масова частка, мг/кг	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	Не норм.
Сульфати (водна витяжка)	Масова частка, мг/кг	281	81	81	325	2650	61	61	61	160
	С/ГДК	1,8	0,5	0,5	2,1	16,6	0,4	0,4	0,4	
Сульфіти (водна витяжка)	Масова частка, мг/кг	4,2	56,8	< 2,0	4,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	Не норм.
	С/С _ф	2,1	284	1,0	2,1	1,0	1,0	1,0	1,0	
Сульфати (кислотна витяжка)	Масова частка, мг/кг	2120	1950	2530	3020	13240	3760	2960	3280	Не норм.
	С/С _ф	0,65	0,60	0,77	0,92	4,0	1,1	0,91	1,0	
Фосфор заг. (P ₂ O ₅)	Масова частка, мг/кг	1100	3790	2260	5390	1500	1320	810	1700	200
	С/ГДК	5,5	19,0	11,3	27,0	7,5	6,6	4,1	8,5	
Нітрати (сольова витяжка)	Масова частка, мг/кг	1052	189	193	165	59	89	30	16	130
	С/ГДК	8,1	1,5	1,5	1,3	0,45	0,68	0,23	0,12	
Амоній обмінний (сольова витяжка)	Масова частка, мг/кг	11,3	10,7	6,7	17,6	5,41	1,33	3,8	3,7	Не норм.
	С/С _ф	3,1	2,9	1,8	4,8	1,5	0,36	1,03	1,00	
Алюміній обмін. (сольова витяжка)	Масова частка, мг/кг	0,007	0,009	0,018	0,013	0,003	0,006	0,024	< 0,002	Не норм.
	С/С _ф	3,65	4,65	9,0	6,5	1,7	2,8	12,0	1,00	
Залізо вал.	Масова частка, мг/кг	22000	23000	12000	16000	17000	17000	15000	16000	Не норм.
	С/С _ф	1,38	1,44	0,75	1,00	1,06	1,06	0,94	1,00	

Показники контролю	Вимірювана величина, одиниці	Результати вимірювань проб								ГДК[4-8]
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9 фон	
Марганець вал.	Масова частка, мг/кг	460	590	390	570	410	380	460	670	1500
	C/C _ф	0,69	0,88	0,58	0,85	0,61	0,57	0,69	1,00	
	C/ГДК	0,31	0,39	0,26	0,38	0,27	0,25	0,31	0,45	
Цинк вал.	Масова частка, мг/кг	45	56	49	47	45	37	39	51	100
	C/C _ф	0,88	1,10	0,96	0,92	0,88	0,73	0,76	1,00	
	C/ГДК	0,45	0,56	0,49	0,47	0,45	0,37	0,39	0,51	
Свинець вал.	Масова частка, мг/кг	11	15	14	14	11	13	12	16	30
	C/C _ф	0,69	0,94	0,88	0,88	0,69	0,81	0,75	1,00	
	C/ГДК	0,37	0,50	0,47	0,47	0,37	0,43	0,40	0,53	
Хром вал.	Масова частка, мг/кг	11	28	22	27	7,9	10	21	21	100
	C/C _ф	0,52	1,33	1,05	1,29	0,38	0,48	1,00	1,00	
	C/ГДК	0,11	0,28	0,22	0,27	0,08	0,10	0,21	0,21	
Ванадій вал.	Масова частка, мг/кг	53	53	25	43	49	39	34	41	150
	C/C _ф	1,29	1,29	0,61	1,05	1,20	0,95	0,83	1,00	
	C/ГДК	0,35	0,35	0,17	0,29	0,33	0,26	0,23	0,27	
Титан вал.	Масова частка, мг/кг	120	190	80	160	180	120	100	190	Не норм.
	C/C _ф	0,63	1,00	0,42	0,84	0,95	0,63	0,53	1,00	

*) Не норм. – не нормується.

Отримані результати корелюють із встановленим кислотним характером атмосферних опадів і свідчать про хронічний їх вплив на якість ґрунту, зокрема його буферну ємність.

На рахунок виробничої діяльності ПрАТ «Кримський ТИТАН» можна віднести забруднення досліджених проб ґрунтів сульфатами до 16,6 ГДК, а також сульфітами, хлоридами, бромідами, амонієм обмінним порівняно з фоновими значеннями.

Перевищення у деяких пробах фонового значення концентрації нестабільних сульфідів свідчить про «свіже» забруднення ґрунту атмосферними опадами, що містять розчинений сірчистий газ (з часом відбувається доокислення сульфідів до сульфатів).

З урахуванням, що на півдні Каланчацького району 31,3 га зайнято під відходи фосфогіпсу, забруднення прилеглих територій фосфатами до 19 ГДК

можна теж, з високою ймовірністю, віднести на рахунок ПрАТ «Кримський ТИТАН».

У досліджених ґрунтах спостерігається підвищений вміст нітратів (8,1 ГДК), що, ймовірно, є результатом нераціональної сільськогосподарської діяльності.

Концентрації важких металів не перевищують ГДК і, як правило, не перевищують відповідні фонові значення.

Проведені дослідження свідчать про суттєвий вплив виробничої діяльності ПрАТ «Кримський ТИТАН» на екосистему ґрунту в прилеглих районах Херсонської області.

Висновки

1. Встановлено кислотний характер атмосферних опадів на початку вересня 2018 р. і зв'язок їх складу з виробничою діяльністю ПрАТ «Кримський ТИТАН». Вказано на необхідність систематичного контролю складу атмосферних опадів.

2. Встановлено кислотне й сульфатне забруднення ґрунтів південних районів Херсонської області та його зв'язок зі складом атмосферних опадів і виробничою діяльністю ПрАТ «Кримський ТИТАН».

Література

1. ДСТУ ISO 10381-1:2004 Якість ґрунту. Відбір проб. Ч. 1. Настанови щодо складання програм відбору (ISO 10381-1:2002, IDT). [Чинний від 30-11-2004]. Київ, 2004.

2. ДСТУ ISO 10381-2:2004 Якість ґрунту. Відбір проб. Ч.2 Настанови з методів відбирання проб (ISO 10381-2:2002, IDT). [Чинний від 30-11-2004]. Київ, 2004.

3. НД «Охорона навколишнього природного середовища та раціональне використання природних ресурсів. Якість довкілля. Відбір проб ґрунтів та відходів при здійсненні хіміко-аналітичного контролю просторового (загального і локального) забруднення об'єктів навколишнього природного середовища в районах впливу промислових, сільськогосподарських, господарсько-побутових і транспортних джерел забруднення. Інструкція. [Чинний від 01-03-2005]. Київ, 2005.

4. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почве / Мин. Здрав. СССР. Москва, 1974, сб.6

5. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почве / Мин. Здрав. СССР. Москва, 1980

6. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2546 от 30.04.82 / Мин. Здрав. СССР. Москва, 1988
7. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) №3210-85 от 01.02.85 / Мин. Здрав. СССР. Москва, 1985
8. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. САН П и Н 42-28-1433-87 / Мин. Здрав. СССР. Москва, 1988.

UDC 504.3.054 + 332.368

O. O. Kalinichenko, head of the laboratory

A. Yu. Melnikov, researcher

S. P. Bushtets, researcher

S. V. Nikitina, researcher

O. V. Cherba, researcher

I. M. Smarovydlo, engineer of the I category

USRIEP, Kharkiv

INVESTIGATION OF ATMOSPHERIC AIR AND SOIL CONTAMINATION AT THE KHERSON REGION SOUTH IN THE ZONE OF CJSC "CRIME TITAN" INFLUENCE

Environment contamination had been investigated in CJSC "Crimea TITAN" influence zone in Kherson region. The probes had been sampled from 7 places near CJSC "Crimea TITAN" and 2 near Kalanchak city and Chaplinka urban settlement at September 2018. Ground sampling had been provided according of ISO 10381 standard series. Also precipitation dew probe had been analyzed. Investigating of sulfur, nitrogen, phosphorous compound, bromides, chlorides, metals amount were provided by gravimetric, titrimetric, spectrophotometric, atomic-absorption methods. Results had been compared with background values and maximum permissible concentrations normatives. Investigation of precipitation dew probe pH shown strong acidic characteristic of the precipitation dew and were equal 2. Also precipitation dew contains 208 mg per liter of sulfites. Contamination by sulfur compound, bromides, chlorides were up to ten times greater in probes collected in CJSC "Crimea TITAN" influence zone. According to obtained results, acid and sulphate pollution of soils in the southern regions of the Kherson region and its relationship with the composition of precipitation and production activities of CJSC "Crimea TITAN" have been established. Systematic monitoring of pollutants in atmospheric precipitation is needed.

Key words: Contamination, precipitation dew, soil, CJSC "Crimean TITAN", sulfur compounds, phosphorus compounds, nitrogen compounds, metals, pH.

References

1. UKRNDNC (2004). DSTU ISO 10381-1:2004 Soil quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. Kiev.
2. UKRNDNC (2004). DSTU ISO 10381-2:2004 Soil quality – Sampling – Part 2: Guidance on sampling techniques. Kiev.
3. Ministry of Environment and Natural Resources of Ukraine (2005). ND "Oxorona navkolyshnogo pryrodnogo seredovyssha ta racionalne vykorystannya pryrodnykh resursiv. Yakist dovkilliya. Vidbir prob gruntiv ta vidxodiv pry zdijsnenni khimiko-analitychnogo kontrolyu prostorovogo (zagalnoho i lokalnoho) zabrudnennya ob'ektiv navkolyshnogo pryrodnogo seredovyssha v rajonax vplyvu promyslovykh, silskogospodarskykh, gospodarsko-pobutovykh i transportnykh dzherel zabrudnennya. Instrukciya. Kiev.
4. Ministry of Health The USSR (1974). Predelno-dopustymyje koncentracyy xymycheskykh veshhestv v pochve. Moscow.
5. Ministry of Health The USSR (1980). Predelno-dopustymyje koncentracyy xymycheskykh veshhestv v pochve. Moscow.
6. Ministry of Health The USSR (1982). Predelno-dopustymyje koncentracyy xymycheskykh veshhestv v pochve(PDK). Moscow.
7. Ministry of Health The USSR (1985). Predelno-dopustymyje koncentracyy xymycheskykh veshhestv v pochve (PDK). Moscow.
8. Ministry of Health The USSR (1988). Sanytarnyje normy dopustymykh koncentracyy hymycheskykh veshhestv v pochve. SAN P y N 42-28-1433-87. Moscow.

© Калініченко О. О., Мельников А. Ю., Буштець С. П., Нікітіна С. В., Черба О. В., Смаровидло І. М., 2018
e-mail: ecolog525@ukr.net