

## ВАЖКІ МЕТАЛИ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ СВИДОВЕЦЬКОГО МАСИВУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

**Е.Я. Жовинський<sup>1</sup>, Н.О. Крюченко<sup>1</sup>, П.С. Папарига<sup>2</sup>**

1. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка, Київ

2. Карпатський біосферний заповідник, Рахів

Розглянуто особливості розподілу хімічних елементів у ґрунтах, грибах та рослинності Свидовецького масиву. Встановлено, що накопичення хімічних елементів у грибах залежить від їх виду та ландшафтно-геохімічних умов. Визначений вміст хімічних елементів в об'єктах довкілля може бути прийнятий за фоновий для Українських Карпат. Одержані дані можуть слугувати основою для встановлення походження аномального вмісту важких металів в об'єктах довкілля під час проведення різноцільового геохімічного картування території досліджень.

**Вступ.** Заповідні території потребують підвищеної уваги, оскільки виділені з метою збереження біорізноманіття. Тому в якості заповідних найчастіше виділяють території, де мало відчутний вплив техногенезу, отже спостерігається природний рівень вмісту хімічних елементів у об'єктах довкілля.

Досліджувана нами територія урочища Цукрівка входить до Свидовецького масиву, значна частина якого віднесена до Карпатського біосферного заповідника (КБЗ). Проведення робіт з встановлення фонового та аномального вмісту хімічних елементів у компонентах його середовища може надати нову цінну інформацію щодо стану цієї території.

**Об'єкти досліджень** – ґрунт, гриби та частини смереки (глиця та гілки).

**Мета дослідження** – визначити вміст хімічних елементів у ґрунтах, грибах і рослинності (фоновий і аномальний), встановити особливості розподілу елементів в об'єктах довкілля.

**Методика та методи досліджень.** На території КБЗ опробовано ґрунти, гриби та рослинність з дев'яти місць, розташованих на різній висоті – від 900 м до 1500 м над рівнем моря. Відібрано проби методом конверту – біля кожної точки по 5 зразків.

Для визначення вмісту рухомих форм елементів (Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Li, Pb) в досліджуваних

об'єктах використано атомно-абсорбційний метод з розбавленням 1 г концентрату у 0,1 н розчині HCl; вміст фтору визначали за допомогою фторометричного методу, pH, Eh – іоно-потенціометричного.

Для дослідження за допомогою методу ICP-MS гриби були висушені та розтерті на порошок, потім 0,5 г сухої речовини розбавляли в 50 мл HNO<sub>3</sub>; рослини (глиця та гілки смереки) висушено, 1 г біоматеріалу розчинено в 50 мл HNO<sub>3</sub>; ґрунти висушено, розтерто, 0,1 г проби розкладено у 50 мл HNO<sub>3</sub>.

**Характеристика району досліджень.** Територія досліджень розташована в Рахівському районі, в 5 км поблизу с. Чорна Тиса на південно-західному схилі урочища Цукрівка Свидовецького масиву Карпат (рис. 1).

На цій території розвинуті флішові породи (аргиліти, алевроліти, піщаники, гравеліти тощо) крейдяного і палеогенового віку, на них залягають породи міоцен – голоценового віку. Рельєф високірів'я носить сліди давнього зледеніння з характерними льодовиковими формами – карами та троговими долинами [3].

В умовах м'якого і вологого клімату під буковими лісами сформувались світло-бурі гірсько-лісові ґрунти. У субальпійському та альпійському рослинних поясах під криволіссям та полонинними луками сформовані торфово-гірсько-підзо-

## Важкі метали в об'єктах довкілля Свидовецького масиву Українських Карпат

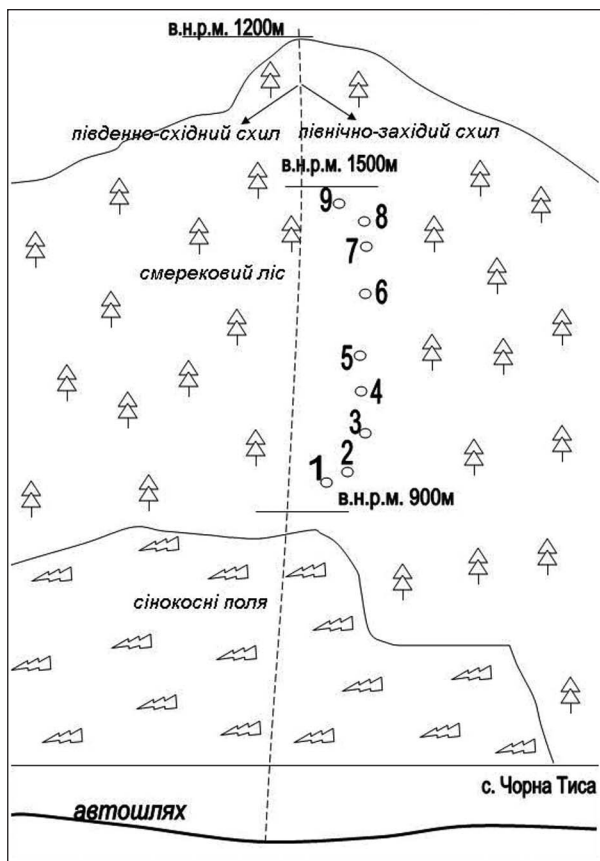


Рис. 1. Схема відбору проб

листі та гірсько-лучні буроземні малопотужні щербенисті ґрунти [5].

Тут поширені смереково-ялицево-букові (*Piceeto-Abieto-Fagetum*), а вище – буково-ялицево-смерекові ліси (*Fageto-Abieto-Piceetum*), поширені до висоти 1200 м. Вище, в умовах холодного і евгумідного клімату домінують смереки (*Piceetum abietis*) [3].

**Розподіл хімічних елементів у об'єктах довкілля.** Встановлено вміст Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Li, Pb у ґрунтах, грибах, глиці та гілках смереки (таблиця). Визначено фоновий, найбільший і найменший вміст в об'єктах довкілля кожного з цих елементів (рис. 2). Наприклад, для Zn і Li найбільший фоновий вміст фіксується у грибах, для Cu і Fe – у ґрунтах.

**Визначення вмісту хімічних елементів у ґрунтах.** Ґрунти належать до гірсько-лісових ( $pH$  4,5 – 6,5). Проведено визначення вмісту рухомих форм (які переходять у рослинність) хімічних елементів у ґрунтах поблизу тих місць, де відібрано зразки грибів (таблиця). З комплексу визначених елементів – Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Li, Pb, F виміри нижче чутливості приладів встановлені для Ni, Co, Pb, F.

З метою визначення впливу форм рельєфу, зокрема силових, на розподіл хімічних елементів у ґрунтах здійснено відповідні графічні побудови (рис. 3). Визначено деяке збільшення вмісту вниз за профілем заліза та нікелю, вміст міді та цинку практично однаковий на різній висоті. Це може бути пов'язане з гравітаційним зносом ґрунтів і акумуляцією в них елементів, але такий невеликий перепад значень не може мати істотного впливу на накопичення елементів у грибах чи рослинності ділянки.

**Визначення вмісту хімічних елементів у грибах.** Гриби, на відміну від зелених рослин, не містять хлорофілу, не можуть засвоювати вуглець і тому живляться певними органічними речовинами [2]. Ми досліджували вміст хімічних елементів у плодовому тілі шапинкових грибів, оскільки саме у ньому найбільше накопичуються політантини, характерні для місцевості їх зростання. Особливо легко концентруються в грибах важкі метали: цинк, ртуть, кадмій, свинець. Гриби здатні адсорбувати радіоактивні ізотопи і важкі метали у своїх плодових тілах [4].

На різній висоті нами відібрано різні види грибів (пластинчасті та трубчасті): пластинчасті – сиріжка їстівна (*Russulaceae*), рижик ялиновий (*Lactarius deterrimus*), лисичка (*Cantharellus cibarius*), рогатик гроновидний (щітка) (*Romaria botrytis*), мухомор (*Amanita*); трубчасті – підберезник звичайний (*Leccinum scabrum*), підосичник жовтобурий (*Leccinum versipelle*), білий гриб (*Boletus edulis*), моховик зелений (*Xerocomus subtomentosus*) (рис. 4). У цих грибах визначено вміст деяких хімічних елементів (таблиця).

Різні гриби і різні частини плодового тіла гриба по-різному здатні накопичувати в собі

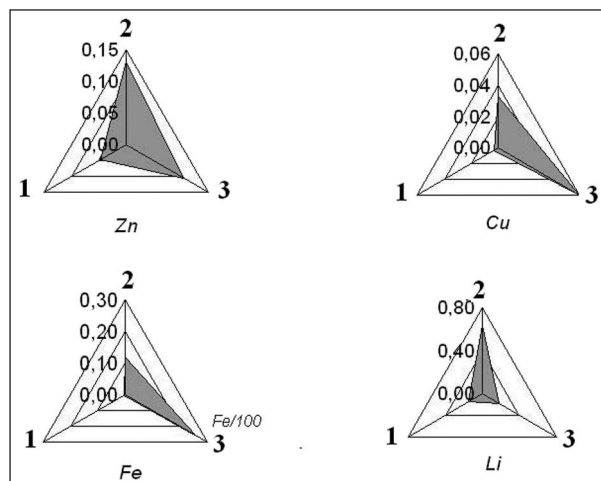


Рис. 2. Вміст рухомих форм хімічних елементів (фоновий) у об'єктах довкілля, мг/г: 1 – смерека європейська, 2 – гриби, 3 – ґрунт

Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С.

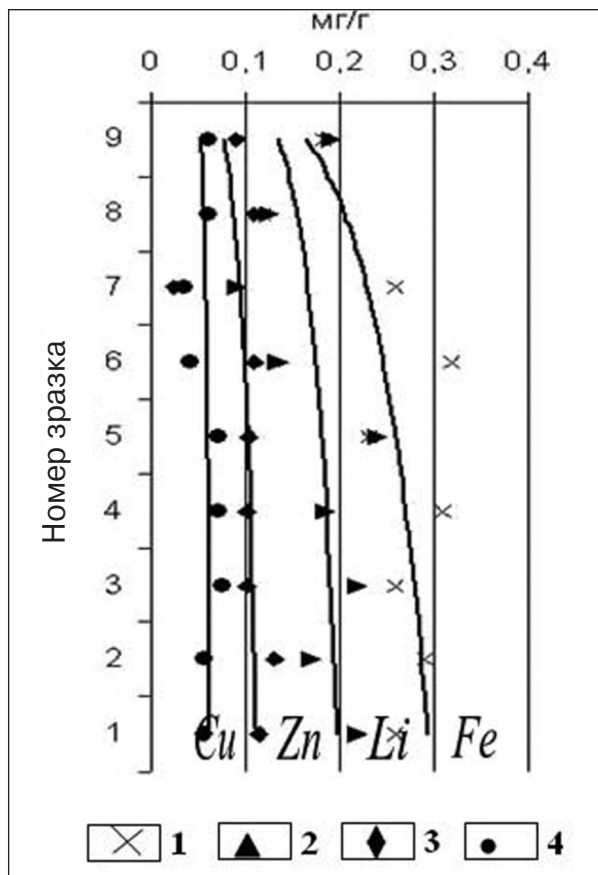


Рис. 3. Графік розподілу вмісту рухомих форм у ґрунтах, мг/г: 1 – Cu, 2 – Zn, 3 – Li, 4 – Fe /100

шкідливі елементи. Наприклад, у шапці гриба шкідливих речовин буде більше, ніж у ніжках. Зафіксовано також здатність до вибіркового накопичення окремими грибами важких металів: наприклад, ртуть накопичується в білих грибах і печерицях (може бути до 500 разів більше, ніж у ґрунті). Радіоактивний цезій (його в грибах буде більше, ніж у ґрунті, приблизно, в 20 разів) поглинають моховики, масляки, свинушки, сиріжки.

Високу здатність грибів до біоадсорбції дослідники використовують для оцінки ступеня забрудненості території на різній відстані від небезпечного об'єкта – чим далі від небезпечних об'єктів, тим менше шкідливих речовин накопичено в грибах.

Здатність живих організмів до вибіркового поглинання хімічних речовин характеризується за допомогою коефіцієнту біологічного поглинання  $A_x$ , який показує, у скільки разів вміст елемента  $X$  у золі рослини більший, ніж у ґрунті [2]. Елементи,  $A_x$  яких  $>1$ , "накопичуються" живою речовиною; елементи,  $A_x$  яких  $<1$  організмами лише "захоплюються".

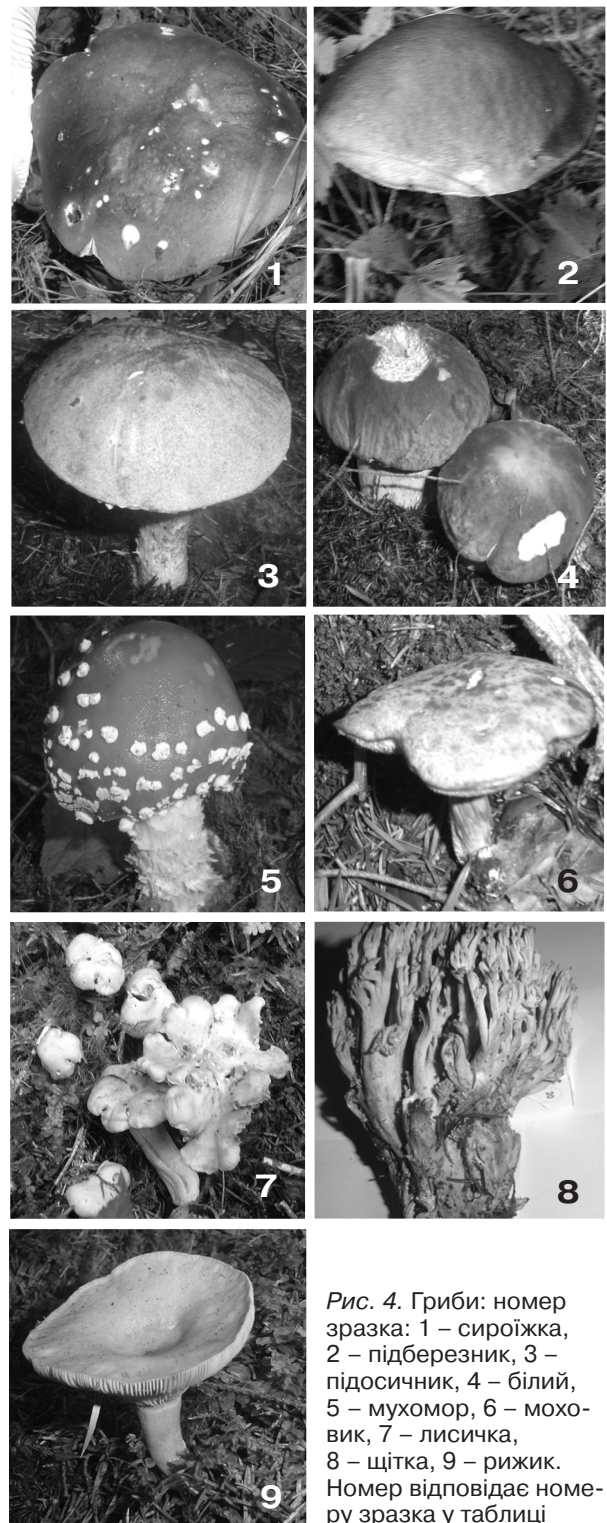


Рис. 4. Гриби: номер зразка: 1 – сиріжка, 2 – підберезник, 3 – підосичник, 4 – білий, 5 – мухомор, 6 – моховик, 7 – лисичка, 8 – щітка, 9 – рижик. Номер відповідає номеру зразка у таблиці

Для різних типів грибів ми розрахували коефіцієнт біологічного поглинання (рис. 5).

Аналіз біологічного поглинання дозволяє побудувати відповідні ряди інтенсивного поглинання елементів. Сиріжка: Li (2) – Zn (0,8) – Cu (0,7) – Co (0,2). Підберезник: Li (3,5) – Zn (0,8) – Ni (0,8) – Cu (0,3). Підосичник: Li

## Важкі метали в об'єктах довкілля Свидовецького масиву Українських Карпат

Вміст рухомих форм хімічних елементів у об'єктах довкілля, мг/г

Номер зразка	Хімічні елементи								
	Zn			Cu			Ni		
	ґрунт	гриби	смерека	ґрунт	гриби	смерека	ґрунт	гриби	смерека
1	0,115	0,09	0,029	0,055	0,038	0,003	0,013		0,004
2	0,13	0,086	0,047	0,055	0,021	0,002	0,013		0,003
3	0,102	0,185	0,053	0,075	0,038	0,005	0,013		0,008
4	0,102	0,16	0,045	0,07	0,019	0,003			0,002
5	0,104	0,31	0,038	0,07	0,033	0,005			0,004
6	0,11	0,132	0,09	0,04	0,015	0,003			0,005
7	0,025	0,084	0,042	0,035	0,048	0,001			0,004
8	0,11	0,056	0,047	0,06	0,054	0,001			0,004
9	0,09	0,165	0,066	0,06	0,008	0,002			0,004
Фоновий вміст	0,104	0,132	0,047	0,06	0,033	0,003			0,004
Номер зразка	Хімічні елементи								
	Co			Fe			Li		
	ґрунт	гриби	смерека	ґрунт	гриби	смерека	ґрунт	гриби	смерека
1	0,03	0,004	0,001	29	0,105	0,04	0,22	0,5	0,21
2	0,01	0,007	0,003	26	0,08	0,095	0,17	0,64	0,135
3	0,03	0,01	0,001	31	0,08	0,045	0,22	0,75	0,158
4		0,002	0,001	23	0,118	0,043	0,185	0,56	0,143
5		0,001	0,001	32	0,264	0,03	0,24	0,63	0,158
6		0,004	0,001	26	0,118	0,035	0,135	0,68	0,165
7		0,002	0,002	12	0,206	0,02	0,09	0,72	0,143
8		0,002	0,001	18,3	0,132	0,053	0,125	0,5	0,15
9	0,03	0,006	0,001	26	0,05	0,155	0,19	0,58	0,15
Фоновий вміст		0,004	0,001	26	0,118	0,155	0,185	0,63	0,15

Примітка. Гриби: номер зразка – вид гриба: 1 – сиріжка, 2 – підберезник, 3 – підосичник, 4 – білий, 5 – мухомор, 6 – моховик, 7 – лисичка, 8 – щітка, 9 – рижик; відсутні данні – значення нижче чутливості приладу.

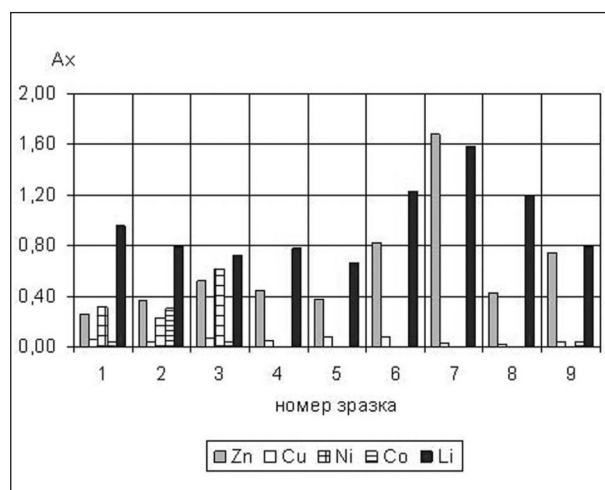


Рис. 6. Гістограма за коефіцієнтом біологічного поглинання хімічних елементів (Ax) смерекою європейською з ґрунтів

(3,3) – Zn (1,8) – Ni (0,8) – Cu (0,3). Білий гриб: Li (3) – Zn (1,5) – Co (0,2). Мухомор: Li (2,8) – Zn (3) – Cu (0,3). Моховик: Li (5) – Zn (1,2) – Co (0,8). Лисичка: Li (8) – Zn (3,2) – Cu (1,3). Щітка: Li (4) – Zn (0,5) – Cu (0,7). Рижик: Li (3) – Zn (1,8) – Cu (0,3) – Co (0,2).

Тобто, гриби найбільше акумулюють літій, цинк і мідь, а нікель та кобальт є елементами "захоплення" –  $Ax < 1$ .

Лисичка найінтенсивніше накопичує Zn, Cu, Li. Слабке захоплення елементів (окрім Li) притаманне сиріжці, підберезнику та щітці.

Визначення вмісту хімічних елементів у рослинності. Нами досліджено смереку європейську. Вона належить до могутніх і довговічних дерев і за сприятливих умов досягає висоти 40–50 м. Старі велетенські екземпляри можуть мати 1,5 м в ді-

Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С.

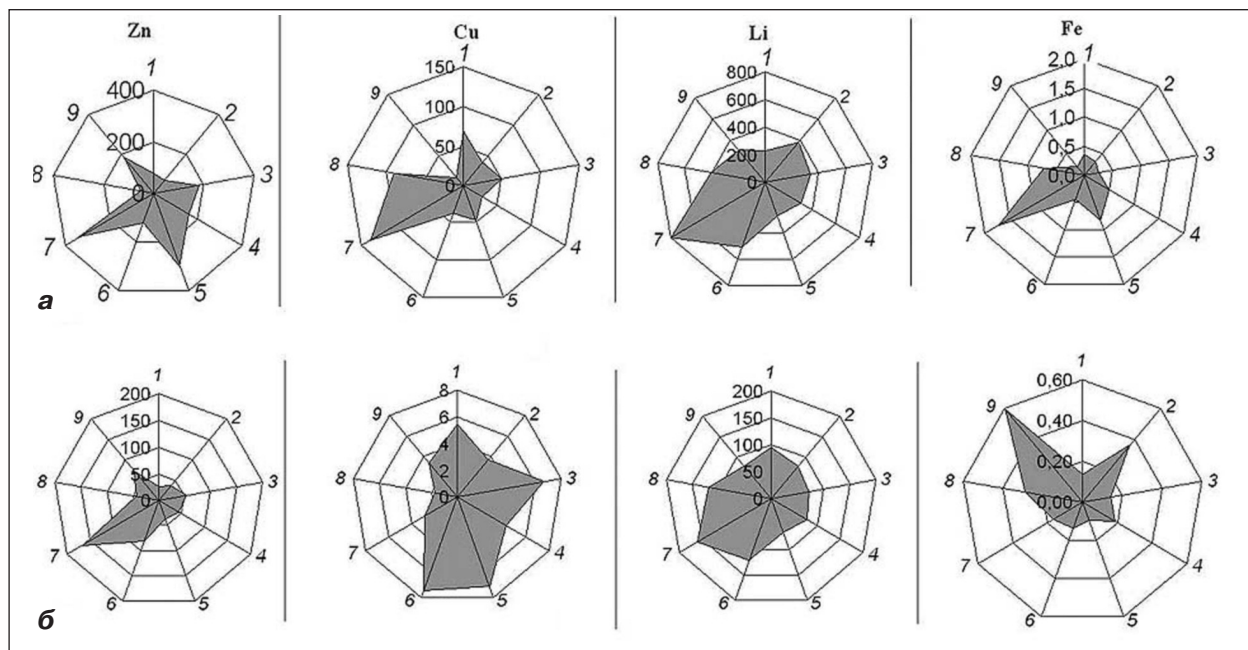


Рис. 7. Вилучення рухомих форм хімічних елементів з ґрунтів, %: а – грибами 1 – сиріжка, 2 – підберезник, 3 – підосичник, 4 – білий, 5 – мухомор, 6 – моховик, 7 – лисичка, 8 – щітка, 9 – рижик; б – смерекою європейською (1–9 – номер зразка)

метрі та вік 300–400 років (щоб виросло дерево висотою 35 м, потрібно 100 років).

Невибагливість смереки до ґрунту вражає – вона міцно вросла у невідкладний багатьом деревам кам'янистий ґрунт, утворюючи щільні лісові масиви, на голих кам'янистих розсипах, скелях, та на багатих на поживні речовини супіщаних та суглинних ґрунтах [5]. Добре розгалужена коренева система проникає у тріщини між камінням, розповзається, скріплюючи ґрунт, далеко по поверхні. Найкращі деревостани вона утворює в середній та нижній частинах схилів (до 1100–1200 м н. р. м.) на суглинках та супіщаниках.

Для аналізу відібрано гілки та глицю там, де ми знайшли і опробували гриби. Після відбору частини дерев висушили й озолули. Результати аналізу вмісту рухомих форм хімічних елементів у них наведено у таблиці.

За результатами аналізу вмісту хімічних елементів у золі розрахований коефіцієнт біологічного поглинання  $A_x$  (рис. 6).

Аналіз інтенсивності біологічного поглинання елементів смерекою європейською дозволив побудувати такі ряди (за зразками, тобто місцем відбору проби): 1: Li (0,9) – Ni (0,3) – Zn (0,2); 2: Li (0,8) – Zn (0,6) – Co (0,3) – Ni (0,2); 3: Li (0,7) – Ni (0,6) – Zn (0,5); 4: Li (0,7) – Zn (0,4); 5: Li (0,6) – Zn (0,4); 6: Li (1,2) – Zn (0,8); 7: Zn (1,7) – Li (1,6); 8: Li (1,2) – Zn (0,4); 9: Li (0,8) – Zn (0,7).

За біологічним поглинанням хімічних елементів смерекою європейською встановлено, що проби 6, 7, 8 характеризуються накопиченням Li, накопичення Zn відбувається лише в пробі 7 ( $A_x > 1$ ), для решти елементів характерно слабке "захоплення".

Отже, аномальними показниками характеризується точка опробування № 7: найбільший коефіцієнт біологічного поглинання має лисичка та смерека на цій ділянці.

Діаграми вилучення рухомих форм хімічних елементів з ґрунтів грибами та рослинністю (рис. 7) дозволили встановити, що практично весь доступний Li вилучають з ґрунту лисичка (зр. 7), що накопичує також Zn, Cu. Рижик (зр. 9) найбільше акумулює Zn. В цілому, пластинчаті гриби накопичують елементів більше, ніж трубчасті.

Смерека європейська найбільше вилучає з ґрунту Li, що фіксується у зразках 6,7,8; та Zn – зр. 7.

Зразки 6, 7, 8 були відібрані на ділянці з положим рельєфом (загальний ухил 5°), розташованій нижче крутого схилу (35–40°). Встановлене підвищене накопичення елементів пояснюється впливом зносу матеріалу з крутого схилу та його затримкою на більш пологій ділянці, чому сприяє і збільшений тут вміст органічної речовини.

**Висновки.** Детальний аналіз вмісту рухомих форм хімічних елементів у об'єктах довкілля – ґрунті, грибах та рослинності урочища Цукрівка дозволив встановити: вміст елементів у ґрунті змі-

## Важкі метали в об'єктах довкілля Свидовецького масиву Українських Карпат

нюється за профілем рельєфу несуттєво; всі гриби накопичують Li; крім того, найбільше накопичує важкі метали (Zn, Cu, Co) лисичка, – найменше сиріжка; накопичення металів смерекою європейською та грибами істотно залежить від ландшафтно-геохімічних умов території.

Встановлений в результаті нашого дослідження вміст хімічних елементів в об'єктах довкілля може бути прийнятий за фоновий для Українських Карпат.

Одержані дані можуть слугувати основою для встановлення походження аномального вмісту важких металів у об'єктах під час проведення різноцільового геохімічного картування території Карпатського біосферного заповідника та прилеглих ділянок іншого цільового використання.

*Дослідження проведені за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (проект № Ф41.3/006).*

*Надійшла 10.11.2011.*

1. *Беус А.И.* Геохимия окружающей среды / Беус А.И., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. – М. : Недра, 1976. – 248 с.
2. *Временные* рекомендации по ведению лесного хозяйства в условиях радиоактивного загрязнения // Госком. СССР по лесному хозяйству. – М., 1988. – 22 с.
3. *Гофштейн И.Д.* Геоморфологический очерк Украинских Карпат / И.Д. Гофштейн – К. : Наук. думка, 1995. – 84 с.
4. *Рекомендации* по ведению лесного хозяйства в условиях радиоактивного загрязнения (вводятся на период (1990 1996 гг.) / Под ред. В.П. Краснова; Минлесхоз Украины. – К., 1995. – 63 с.
5. *Флора і рослинність* Карпатського заповідника / [С.М. Стойко, Л.О. Тасенкевич, Л.І. Мілкіна та ін.] – К.: Наук. думка, 1982. – 172 с.

**Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О., Папарыга П.С. Тяжелые металлы в объектах окружающей среды Свидовецкого массива Украинских Карпат.** Рассмотрены особенности распределения химических элементов в почвах, грибах и растительности урочища Цукривка Свидовецкого массива. Установлено, что накопление химических элементов в грибах зависит от их вида и ландшафтно-геохимических условий. Установленное содержание химических элементов в объектах окружающей среды может быть принято как фоновое для Украинских Карпат.

**Zhovinsky E.Ya., Kruychenko N.O., Paparyha P.S. Heavy metals in objects of environment of Svydovets massif of Ukrainian Carpathians.** The features of distribution of chemical elements in soils, mushrooms and plants tract Tsukrivka of Svydovets massif are research. Identify that the accumulation of chemical elements in mushrooms depends on the species and landscape-geochemical conditions. Identify content of chemical elements in the environment can be taken as a background for the Ukrainian Carpathians.