

УДК 550.4 : 550.84 : 502.175 (477-25)

Самчук А.І., Огар Т.В., Вовк К.В., Стадник В.О., Манічев В.Й.

## ГЕОХІМІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ В ЗОНАХ РИЗИКУ АГЛОМЕРАЦІЇ КИЇВСЬКОГО МЕГАПОЛІСУ

*Наведені результати еколого-геохімічної оцінки забруднення ґрунтів Київського мегаполісу. Показано, що в зонах промислових об'єктів воно в 10-300 раз вище порівняно з лісопарковими та заповідними зонами. Проаналізовані дані геохімічного моніторингу сезонного накопичення важких металів у ґрунтах, одержані з використанням розробленої авторами методики.*

**Вступ.** Надзвичайно важливе значення при еколого-геохімічній оцінці та прогнозуванні змін стану навколишнього середовища набуває геохімічний моніторинг. Протягом останнього часу його організація розглядається як одне з актуальних завдань охорони навколишнього середовища. Серед численних забруднювачів довкілля до найбільш небезпечних відносяться важкі метали: ртуть, свинець, кадмій, миш'як, цинк, нікель. Їх особливість полягає в тому, що вони не руйнуються, не розпадаються, а існують протягом тривалого часу, змінюючи форми існування (оксиди, солі, металоорганічні сполуки та ін.). Аналіз літератури свідчить, що в геохімії все більше уваги приділяється дослідженню важких металів та селену у складі ґрунтів – головного регулятора геохімічних процесів та індикатора еколого-геохімічного стану та стійкості ландшафтів до техногенного впливу. Як ґрунти, так і сніг, мули, рослини є чутливими індикаторами забруднення довкілля, але всі природні сорбенти мають низку недоліків, перш за все низьку сорбційну ємність, стійкість і неоднорідність хімічного складу. Це ускладнює їх використання для моніторингу екологічного стану довкілля. З метою підвищення його ефективності при моніторингу сезонного накопичення рухомих форм важких металів в умовах агломе-

рації Київського мегаполісу ми використали композиційні сорбенти та ІСР-MS аналіз. Раніше нами було встановлено, що вміст мікроелементів у штучних геохімічних бар'єрах-сорбентах, що насичувались біля джерел забруднення в природних умовах, більш контрастний у порівнянні із їх фоном вмістом у ґрунтах [3, 4].

**Метою** роботи була еколого-геохімічна оцінка ступеню забруднення ґрунтів агломерації Київського мегаполісу; розробка методики геохімічного моніторингу з використанням композиційних сорбентів у якості геохімічних бар'єрів для визначення сезонного забруднення важкими металами ґрунтів у зонах ризику агломерації Київського мегаполісу.

**Об'єктами** досліджень були ґрунти міської агломерації Київського мегаполісу. Досліджувались полігони з високим рівнем екологічного ризику: автомагістралі, промислові зони ТЕЦ та підприємств «Захід», «Радикал», сміттєспалювального заводу «Енергія».

**Вихідний матеріал.** Суть використаного методу полягає у створенні штучного геохімічного сорбційного бар'єру, накопичення елемента на якому пропорційне його концентрації в певному середовищі, в нашій роботі – в ґрунті. Відбувається фіксація рухомої частини хімічних елементів сорбційним матеріалом

внаслідок іонного обміну та комплексоутворення. Вперше застосування такого методу, в тому числі для контролю міграції забруднюючих речовин та охорони навколишнього природного середовища, запропонували К.І.Лукашов та Б.Ф.Міцкевич [1, 2].

Композиційний сорбент (КВЦ) був виготовлений у відповідності з опублікованими методиками [1, 3]. Основні стадії виготовлення: обробка вихідного целюлозного матеріалу (марля, тканини, волокна, гранули) у водному розчині фосфорної кислоти і сечовини; відтиснення надлишку розчину з матеріалу, висушування матеріалу до постійної маси при 80-90°C; термообробка матеріалу при 140-150°C протягом 30-60 хвилин; промивання матеріалу дистильованою водою; висушування готового продукту. Фосфат целюлози, синтезований за наведеною технологічною схемою, є поліфункціональним іонітом, що містить сильно- та слабокислі групи. Сорбція полівалентних іонів металів відбувається як за механізмом катіонного обміну, так і комплексоутворення. У випадку комплексоутворення вона може перевищувати обмінну ємність.

Сорбенти вагою 5 г закладались на полігонах у межах типових ландшафтних комплексів по катені у верхній гумусний горизонт ґрунту. Після насичення сорбентів мігруючими іонами металів – їх аналізували. Попередньо визначався вміст елементів у складі ґрунту в точках закладення сорбенту.

**Методика досліджень.** Визначення вмісту важких металів і селену проводилось методом ICP-MS аналізу. Використовувалась концентрована азотна кислота (ос. ч.). Воду опором 18,2 Мом одержували за допомогою системи Direct-3 фірми Millipore. Для побудови калібрувальних графіків застосовувалися стандартні розчини елементів Fluka фірми Sigma Oldrich (Швейцарія). Розчинення проб ґрунтів і сорбентів виконувалось у мікрохвильовій (МХ) печі фірми ETHOS Milistone (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання 2450 МГц, максимальна потужність 1600 Вт. Значення температури і часу розкладу під час проходження реакцій у автоклаві встановлювалось і контролювалось за допомогою маспектрометра ICP-MS Element-2 (Німеччина).

Похибка вимірювання  $\delta \pm 3-10\%$  у відповідності з Додатком до свідоцтва про атестацію №ПТ-0347/01. Як внутрішній стандарт, використовували  $^{115}\text{In}$ , а в якості зовнішніх – стандартні зразки ґрунтів.

*Аналітична схема розкладу ґрунтів та сорбентів.* Метод базується на розкладі проб у суміші азотної та хлористої кислот (5:1) в МХ-печі. Наважки 0,1 г матеріалу поміщали до тefлонового автоклаву, приливали 6 мл азотної кислоти, 1 мл хлорної кислоти. Ротор вставляли в МХ-піч і нагрівали при 100°C за програмою, операцію розкладу речовини повторювали. Після охолодження автоклаву розчин випарювали до вологих солей. Солі розчиняли в 5%-й азотній кислоті. Розчин переливали до мірної колби об'ємом 50 мл і проводили ICP-MS аналіз.

**Аналіз одержаних результатів.** В табл. 1 наведені показники середнього вмісту важких металів у складі типових ґрунтів агломерації Київського мегаполісу. Для оцінки забруднення ґрунтів використовували методику Л.Хокансона [5] визначення коефіцієнту та ступеню забруднення. Коефіцієнт забруднення ( $C_f$ ) розраховували як частку від ділення концентрації елементу в ґрунті точки відбору до її фонового значення. Ступінь забруднення ( $C_d$ ) розраховували як суму коефіцієнтів забруднення ( $C_f$ ) в точках відбору.

У відповідності з одержаними даними, найбільш помітні аномалії забруднення важкими металами спостерігаються біля промислових об'єктів: заводу «Радикал», сміттєспалювального заводу «Енергія», теплових електростанцій, автомагістралей. Для них значення коефіцієнтів забруднення та ступеню забруднення перевищують у 10-300 разів відповідні показники лісопаркової та заповідних зон (табл. 2).

За даними моніторингу сезонних накопичень рухомих форм важких металів, було встановлено, що штучний фосфат-целюлозний сорбент здатний фіксувати важкі метали, зокрема, Cu, Cr, Hg, Pb, які присутні в складі ґрунтів у різні пори року. Виявилось, що вміст елементів у штучних сорбційних бар'єрах, що насичувались біля джерел забруднення в природних умовах, більш контрастний у порівнянні з їх фоном вмістом у складі ґрунтів.

Особливо помітні аномалії забруднення спостерігаються біля промислових об'єктів: заводу «Радикал», сміттєспалювального заводу «Енергія».

З чотирьох фіксованих періодів, протягом яких проводились дослідження, найсприятливішими умовами для фіксації латеральної міг-

рації хімічних елементів характеризувався ранньовесняний (рис. 1). Для нього найпомітнішою була тенденція зміни залежності накопичення важких металів на сорбенті від положення точки в ландшафтному комплексі та його стану.

Таблиця 1.

Середній вміст важких металів у типових ґрунтах агломерації Київського мегаполісу

Досліджені зони	Вміст хімічних елементів, мг/кг					
	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Se
Антропогенна зона						
Зона ТЕЦ	<u>113</u> 12,3	<u>280</u> 30,1	<u>68</u> 4,8	<u>0,6</u> 0,4	<u>46</u> 2,1	<u>0,32</u> 0,1
Автомагістральна зона	<u>80</u> 9	<u>70</u> 6,1	<u>90</u> 6,1	<u>0,10</u> 0,05	<u>80</u> 3,0	-*
Промзона підприємства «Радикал»	<u>166</u> 17,1	<u>75</u> 6,4	<u>130</u> 8,1	<u>10</u> 6	<u>52</u> 2,1	<u>0,34</u> 0,2
Промзона Підприємства «Енергія»	<u>125</u> 13	<u>75</u> 8	<u>20</u> 7,1	<u>0,18</u> 0,09	<u>64</u> 2,2	<u>0,26</u> 0,15
Промзона Підприємства «Захід»	<u>112</u> -	<u>190</u> -	<u>150</u> -	<u>0,3</u> 0,15	<u>70</u> 3	<u>0,30</u> 0,15
Профіль по вулиці Оранжерейна та вулиці Амурська	<u>1103</u> 105,1	<u>158</u> 9,1	<u>42</u> 2,2	<u>0,24</u> 0,11	<u>46</u> 4,0	<u>0,36</u> 0,18
Лісопаркова заповідна зона						
Пуща Водиця	<u>18</u> 1,9	<u>42</u> 5,6	<u>12</u> 0,4	<u>0,03</u> 0,01	<u>20</u> 2,0	<u>0,18</u> 0,09
Ботанічний сад ім. Фоміна НАН України	<u>20</u> 2,0	<u>44</u> 5,4	<u>12</u> 0,9	<u>0,03</u> 0,01	<u>24</u> 1,9	<u>0,17</u> 0,06

У чисельнику наведене значення валового вмісту мікроелементів, у знаменнику – їх вмісту в рухомих формах.

Риски означають, що вміст хімічних компонентів не визначався.

Таблиця 2.

Коефіцієнти забруднення ( $C_f$ ) і ступінь забруднення ( $C_d$ ) ґрунтів агломерації Київського мегаполісу важкими металами.

Досліджені зони	$C_f$						$C_d$
	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Se	
Антропогенна зона							
Зона ТЕЦ	7,0	6,8	12,1	20,0	2,6	3,1	50,7
Автомагістральна зона	5,0	9,0	2,3	3,3	4,0	1,9	25,5
Промзона підприємства «Радикал»	10,5	13,0	2,5	333,3	2,1	2,5	363,6
Промзона Підприємства «Енергія»	7,8	12,0	2,5	3,0	3,1	2,1	28,7
Промзона Підприємства «Захід»	6,2	15,0	6,3	10,0	3,3	2,5	43,3
Профіль по вулиці Оранжерейна та вулиці Амурська	68,9	4,2	25,0	6,0	2,3	3,0	109,4
Лісопаркова заповідна зона							
Пуща Водиця	1,1	1,2	1,3	1,0	1,0	1,4	6,7
Ботанічний сад ім. Фоміна НАН України	1,2	1,2	1,4	1,0	1,1	1,3	6,9

Характерним було також незначне, зважаючи на висоту снігу, сходження талих вод, спостерігалось поступове відтанення ґрунтового покриву, ґрунт був досить зволуженим (на час закладання сорбенту – дуже вологим). Відповідно, інтенсивність водних міграційних потоків могла впливати на кількість накопичених елементів на штучних сорбентах, закладених у різних точках. Частково це підтверджують результати досліджень.

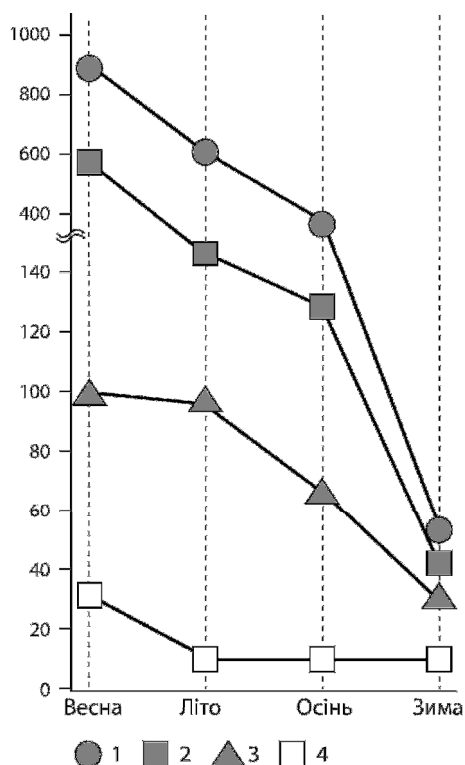


Рис. 1. Результати моніторингу сезонних накопичень важких металів у сорбентах, розміщених у ґрунтах зон ризику агломерації Київського мегаполісу.

Вміст важких металів (мг/кг) та Se (мкг/кг): 1 – Zn, 2 – Cu, 3 – Pb, 4 – Se.

Стосовно інших періодів спостережень, ознаки залежності накопичення важких металів на сорбентах менш очевидні через значну внутрішньосезонну мінливість процесів латеральної міграції елементів та, відповідно, не-

достатню кількість даних послідовного одночасного ряду спостереження на обох катенах.

Влітку і восени в порівнянні з весною відбувається менш активне накопичення важких металів на сорбенті (рис. 1). Як відомо, важкі метали здатні до швидкої мобілізації у кислих дерново-підзолистих ґрунтах – особливо мідь і цинк як найактивніші елементи серед важких металів.

### Висновки

1. Проведена еколого-геохімічна оцінка забруднення важкими металами ґрунтів зон ризику агломерації Київського мегаполісу.

2. Значення коефіцієнтів забруднення ( $C_f$ ) та ступеню забруднення ( $C_d$ ) зон промислових об'єктів (заводу «Радикал», сміттєспалювального заводу «Енергія», теплових електростанцій та підприємства «Захід») в 10-300 разів перевищують відповідні показники лісопаркової та заповідної зон.

3. Розроблено методику геохімічного моніторингу посезонного накопичення важких металів на композиційних сорбентах.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Лукашев В.К., Лукашев К.И. Использование ионообменных смол при геохимических поисках // Доклады АН БССР.– 1978.– Т. 22, №6.– С. 544-546.

2. Мицкевич Б.Ф., Суцник Ю.Я., Самчук А.И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеивания бериллия // Киев: Наукова думка, 1984.– 176 с.

3. Самчук А.І., Огар Т.В., Попенко Е.С., Макаренко Т.І. Використання халатних сорбентів при геохімічному моніторингу довкілля // Пошукова та екологічна геохімія.– 2011.– №1.– С. 13-16.

4. Самчук А.І., Кураєва О.С., Єгоров О.С. та ін. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу / Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України // Київ.– 2006.– 108 с.

5. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach // Water Res.– 1980.– V. 14.– P. 975-1001.

**САМЧУК А.І., ОГАР Т.В., ВОВК К.В., СТАДНИК В.О., МАНІЧЕВ В.Й. Геохімічний моніторинг забруднення доквілля в зонах ризику агломерації Київського мегаполісу.**

*Резюме.* За результатами еколого-геохімічної оцінки ступеню забруднення ґрунтів Київського мегаполісу, значення коефіцієнтів забруднення та ступеню забруднення ґрунтів зон промислових об'єктів м. Києва в 10-300 разів вищі в порівнянні з відповідними показниками ґрунтів лісопаркових та заповідних зон. Розроблена авторами методика геохімічного моніторингу сезонного накопичення важких металів на композиційних сорбентах, закладених у ґрунтах, дала позитивні результати. Одержані дані свідчать про можливість застосування штучних сорбентів для встановлення особливостей міграції важких металів у ґрунтах протягом року.

**Ключові слова:** Київ, ґрунти, геохімічне забруднення, моніторинг

**САМЧУК А.И., ОГАРЬ Т.В., ВОВК Е.В., СТАДНИК В.А., МАНИЧЕВ В.И. Геохимический мониторинг загрязнения окружающей среды в зонах риска агломерации Киевского мегаполиса.**

*Резюме.* По результатам эколого-геохимической оценки степени загрязнения почв Киевского мегаполиса, значения коэффициентов и степени загрязнения почв зон промышленных объектов г. Киева в 10-300 раз выше по сравнению с соответствующими показателями почв лесопарковых и заповедных зон. Разработанная авторами методика геохимического мониторинга сезонного накопления тяжелых металлов на композиционных сорбентах, заложенных в ґрунтах, дала позитивные результаты. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования искусственных сорбентов для определения особенностей миграции тяжелых металлов в ґрунтах на протяжении года.

**Ключевые слова:** Киев, почвы, геохимическое загрязнение, мониторинг.

**SAMCHUK A.I., OGAR T.V., VOVK K.V., STADNYK V.O., MANICHEV V.I. Geochemical monitoring of environmental pollution at hazard areas of Kyiv metropolitan agglomeration.**

**Summary.** Survey of national and foreign literature confirms the fact that increasing attention is paid to studies of heavy metals and selenium behavior in soils. It results from the fact that soils are major regulator for geochemical processes and indicator for ecological state and stability of landscapes to technogene influence.

Systematicity of monitoring gains vital importance for geochemical and ecological evaluation of environment. There exist many methods for environmental monitoring based on soil, plant, water, rock assaying. But all natural sorbents have disadvantages such as low sorption capacity, insufficient stability, inhomogeneity of chemical composition. In order to increase efficiency of geochemical monitoring of seasonal accumulation of heavy metals moving forms in the context of Kyiv metropolitan agglomeration authors used compositional polyacryl-nitrile and carbonic sorbents modified by aromatic hydroxamic acids and ICP-MS analysis. The principle of the method consists in creating artificial geochemical sorbtion barrier, level of chemical elements accumulation on which is proportionate to their concentration in soil.

It was found that indicators of chemical elements content in artificial sorbtion barrier are more contrast comparing to levels of their content in soils. Geochemical evaluation of Kyiv metropolis soil pollution degree made by the authors using artificial sorbents showed the fact that the biggest concentration of heavy metals comes from sources of technogene contamination (plants, motorways, thermal power

plants). Contamination factors and levels of soil pollution at industrial zones of “Radical” plant, “Energy” waste incineration plant, thermal power plants are 10-300 times higher comparing to the indexes for soils of park belt and preserved areas of Kyiv metropolis.

To analyze changes in concentration of microelements throughout the year the authors carried out monitoring of seasonal accumulations of heavy metals moving forms using sorbents. It was determined that artificial phosphate-cellulose sorbent was able to fix content of Cu, Cr, Hg, Pb and other heavy metals during various seasons in soil. The most favorable conditions for lateral migration of chemical elements fixation are in early spring. For this period dependence of heavy metals accumulation on sorbents from location of the point at landscape complex and its state is the most noticeable. During summer and autumn periods heavy metals accumulation on sorbents is less active.

Results of research confirm high efficiency of artificial sorbents utilization for studying heavy metals migration features at different states of landscapes throughout the year.

**Ключевые слова:** Kyiv, soils, geochemical pollution, monitoring.

*Надійшла до редакції 16 жовтня 2014 р.  
Представив до публікації проф. А.А.Березовський.*