УДК 550.426+550.46



# ВАЖКІ МЕТАЛИ У ПОВЕРХНЕВИХ ВІДКЛАДАХ КИЇВСЬКОГО МЕГАПОЛІСУ

**К.В. Вовк[1], А.І. Самчук[1], Е.С. Попенко[1], Т.В. Огар[1] , В.Й. Манічев[2]**
*1 – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України*
*03680, просп. Паладіна, 34, Київ, Україна*
*2 – Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України*
*03680 просп. Паладіна, 34, а Київ, Україна*

Представлені результати дослідження розподілу важких металів у поверхневих відкладах Київського мегаполісу. Встановлені підвищення концентрації важких металів у промислових районах порівняно з лісопарковими зонами. Визначені пріоритетні забруднювачі заводу "Радикал", мг/кг; Hg – 70, Pb – 80 і Cr – 59, підприємства "Захід": Pb – 160, Cr – 100 і Hg – 0,3, прилеглих зон автомагістралей: Zn – 212 і Pb – 58. Оцінено інтенсивність забруднення досліджуваних територій.
*Ключові слова:* важкі метали, поверхневі відклади, техногенні об'єкти.

**Вступ.** Проблема забруднення довкілля важкими металами постійно загострювалася і нині набула загрозливих розмірів. Постійне надходження цих елементів у довкілля призводить до формування зон підвищеного екологічного ризику.

Аналіз вітчизняної та зарубіжної літератури свідчить, що в геохімії все більше уваги приділяється дослідженню розподілу важких металів, берилію і селену в ґрунтах. Це пояснюється тим, що ґрунти є головним регулятором геохімічних процесів, оскільки мають здатність поглинати елементи, що надходять із антропогенних джерел, зв'язувати і закріплювати їх різними компонентами. Саме тому ґрунти є індикаторами еколого-геохімічного стану та стійкості ландшафтів до техногенного впливу. Зростаючі темпи урбанізації, концентрації населення, промислових і транспортних об'єктів на невеликих територіях у поєднанні з великим обсягом викидів шкідливих речовин виводять на перший план проблеми забруднення міст. Адже саме у них в наш час мешкає та працює більша частина населення. Головними джерелами забруднення міських територій є автотранспорт і промислові підприємства.

В Київському мегаполісі проблема міграції важких металів та оцінка екологічного стану довкілля є надзвичайно актуальною – навколишнє середовище тут зазнає суттєвих змін під впливом техногенезу. На погіршення екологічного стану довкілля в Київському мегаполісі впливають відходи промислових підприємств, будівельні та інші роботи, пов'язані з переміщенням ґрунтових мас, тепло- та енергогенерувальні об'єкти, побутові відходи, автотранспорт, а також невиправдана забудова водоохоронних територій, що супроводжується вирубкою дерев на схилах Дніпра. Кількість населення міста постійно зростає, а отже підвищується і антропогенне навантаження на навколишнє середовище. Все це може призводити і призводить до збільшення кількості шкідливих речовин у довкіллі та погіршення стану здоров'я людей, які мешкають на даній території. За таких умов на перший план виходять проблеми визначення ступеня безпечності території для проживання людини та розробка заходів реабілітації об'єктів довкілля, підданих техногенному навантаженню.

© Вовк К.В., Самчук А.І,, Попенко Е.С., Огар Т.В., Манічев В.Й., 2014

**Метою** цього дослідження була оцінка рівня забруднення важкими металами поверхневих відкладів поблизу промислових підприємств і вздовж автошляхів у межах Київського мегаполісу.

**Об'єкти і методи дослідження.** Для дослідження було відібрано проби поверхневих відкладів лісопаркових зон Київського мегаполісу (Пуща Водиця, Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України) та ґрунти, що зазнають інтенсивного техногенного впливу, а саме – з території заводу "Радикал", розташованого в Деснянському районі, підприємства "Захід" (Святошинський район) та уздовж автомагістралей Києва.

Пробопідготовку виконано згідно з ГОСТ 17.4.4.02-84 [1], проаналізовано валовий вміст хімічних елементів.

Для розчинення проб використано концентровані кислоти HF, HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ (ос. ч.), які додатково очищували за допомогою системи *Subboiling* [4]. Для побудови градуювальних графіків застосовували стандартні розчини елементів *Fluka* (фірми *SIGMA-OLORICH*, Швейцарія).

Розчинення проб проводили в мікрохвильовій печі *ETNOS* фірми *MILISTONE* (Італія).

Розклад проб виконано за наступною аналітичною схемою [4]: наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в тефлоновий автоклав та промивали 10 мл азотної кислоти (густина 1,4 г/см$^3$). Ротор встановлювали в МХ-піч, пробу прогрівали за 200 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава розчин переводили в платинові чашки і випаровували до вологих солей. Солі розчиняли, нагріваючи в 5 % азотній кислоті. Розчин переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5 % розчином тієї ж кислоти.

Вміст важких металів визначали за допомогою мас-спектрометра з індукційно зв'язаною плазмою (*ICP-MS*) аналізатора *Element*-2 (Німеччина). В якості внутрішнього стандарту використовували індій ($^{115}$In), зовнішнього – стандарт базальт ІВ-3 (Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН).

Ступінь забруднення території визначався за сумарним показником забруднення [5]:

$$Z_c = \sum_1^n K_c - (n-1), \quad \text{де} \quad K_c = \frac{C_i}{C_\text{ф}}$$

$Z_c$ – сумарний показник забруднення; $K_c$ – коефіцієнт концентрації; $n$ – число хімічних елементів, що входять в досліджувану асоціацію; $C_i$ – валовий вміст хімічного елементу у досліджуваному ґрунті; $C_ф$ – фонова концентрація хімічного елементу. При цьому вважають, за [5], що якщо $Z_c$ <16 – допустиме забруднення; 16–32 – помірно-небезпечне забруднення; 32–100 – сильне забруднення; $Z_c$ > 130 – надзвичайно небезпечне забруднення.

**Результати та обговорення.** Київський мегаполіс розташований у зоні зчленування Придніпровської височини, Поліської моренно-зандрової рівнини та Придніпровської лівобережної низовини, розчленованих річкою Дніпро та його притоками. Ґрунти цих областей, що залягають на алювії Дніпра та його приток, водно-льодовикових, делювіальних, болотних утвореннях, лесових суглинках тощо, які розрізняються головним чином за характеристиками порід, що їх підстеляють. У межах Придніпровської височини наявні темно-сірі опідзолені та сірі лісові ґрунти та лесові утворення, що залягають переважно на лесовидних суглинках. Ґрунти Поліської моренно-зандрової рівнини (дерново-середньопідзолисті супіщані і торфово-болотні ґрунти) розвинуті на слабогумусових піщаних відкладах з уламками гірських порід та кременю. Ґрунти Придніпровської лівобережної низовини (дерново-оглеєні, дерново-слабопідзолисті піщані та глинисто-піщані ґрунти, слабогумусові піски, торфово-болотні ґрунти та торфовики низинні) залягають на алювіально-піщаних та глинисто-піщаних відкладах [6]. У межах Київського мегаполісу виділено три орографічні області з характерними для них ґрунтами: алювіальні, моренно-зандрові та лесові. Але значна частина природного ґрунтового покриву порушена в ході будівельних робіт, великі площі зайняті намивними ґрунтами, покриті привізними лучними та чорноземними ґрунтами [2].

Техногенне навантаження на ґрунти Київського мегаполісу проявляється головним чином у різкому накопиченні в них, порівняно з ґрунтами відносно чистих поліських ландшафтів, Pb, Zn, Cu, Cr і, менше – Ni, Co, V, Be, Nb [6]. Це вказує на геохімічну специфіку території, що сформувалася під впливом промислових об'єктів, автотранспорту та життєдіяльності людей.

Нами було проведено дослідження вмісту важких металів у поверхневих відкладах умовно чистих ділянок Київського мегаполісу (Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України, Пуща Водиця) та в антропогенно забруднених (автомагістралі, промзони заводу "Радикал" і підприємства "Захід"). Для антропогенних

Таблиця 1. **Середній вміст важких металів в ґрунтах міської агломерації Київського мегаполісу, мг/кг**

| Місце відбору (Київ) | Елементи | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Pb | Zn | Ni | V | Cr | Hg | Be |
| *Лісопаркові зони* | | | | | | | | |
| Пуща Водиця, лісопаркова зона | 18 | 12 | 42 | 10 | 30 | 3 | 0,03 | 0,25 |
| Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України | 20 | 12 | 44 | 12 | 20 | 15 | 0,03 | – |
| *Техногенні утворення* | | | | | | | | |
| Автомагістральна зона | 24 | 58 | 212 | 20 | 17 | 12 | 0,08 | – |
| Промзона заводу "Радикал" | 65 | 78 | 150 | 8 | 26 | 52 | 60 | – |
| Промзона підприємства "Захід" | 112 | 160 | 190 | ~ | 58 | 100 | 0,3 | 1,12 |

Примітка.Тут і в табл. 2: " – " – елемент не визначався, " ~ " – вміст елементу знаходиться за межами визначення методики.

Таблиця 2. **Коефіцієнти концентрації (Кк) важких металів у ґрунтах техногенних об'єктів Київського мегаполісу**

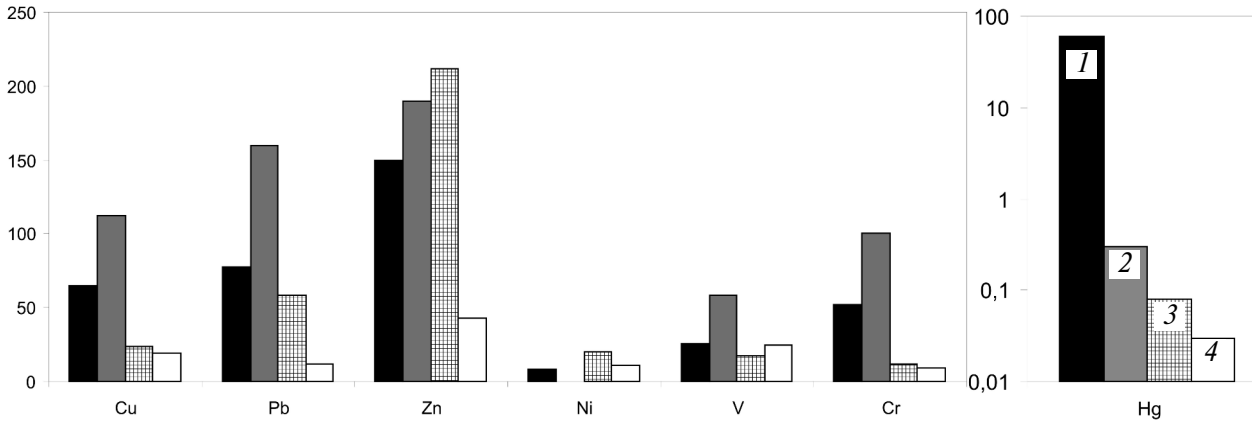
| Техногенні об'єкти | Cu | Pb | Zn | Ni | V | Cr | Hg | Be | $Z_c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Автомагістральна зона | 1,26 | 4,83 | 4,93 | 1,82 | 0,68 | 1,33 | 2,67 | – | 12 |
| Промзона заводу "Радикал" | 3,42 | 6,5 | 3,49 | 0,73 | 1,04 | 5,78 | 318 | – | 339 |
| Промзона підприємства "Захід" | 5,89 | 13,33 | 4,42 | ~ | 2,32 | 11,11 | 10 | 4,48 | 41 |

ґрунтів виявлено суттєві підвищення вмісту головних забруднювачів (Cu, Pb, Zn, Ni, Hg,) (табл. 1). Розглянемо детальніше характер забруднення кожної з виділених територій.

Колишній завод "Радикал" розташований у межах Деснянського району поблизу станції метро Лісова. Цей завод виготовляв хлор і каустичну соду шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію з ртутним катодом, сірчану і соляну кислоти, бертолетову сіль. Завод працював з 1954 до 1996 рр. Зараз частина корпусів зруйнована, а інша розпродана чи здана в оренду під офіси і склади. Попередніми дослідженнями [6] на території "Радикалу" виявлений підвищений вміст ртуті. Ця ртуть може потрапляти в природний кругообіг, оскільки даний район внаслідок високого покриву площі твердим покриттям має досить обмежені можливості до самоочищення.

Вивчення вмісту і поведінки ртуті на території заводу "Радикал" потребує виключної уваги. По-перше, через її надзвичайно високу концентрацію. По-друге, ртуть у процесі перетворення в ґрунті може утворювати особливо дуже токсичні форми – метил- і диметилртуть. Метилування ртуті здійснюється в основному ферментативним шляхом в результаті життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів, головним чином бактерій. На цей процес значно впливають зовнішні умови: температура, реакція середовища, окисно-віднов-на обстановка. Для метилованої ртуті характерна стабільність і в той же час висока мобільність у ґрунті.

Ртуть у цій формі майже повністю засвоюється організмами, на відміну від неорганічної форми, що призводить до збільшення її небезпечного впливу [3].




Вміст важких металів в поверхневих утвореннях Київського мегаполісу, мг/кг: *1* – завод "Радикал", *2* – підприємство "Захід", *3* – автомобільні шляхи, *4* – лісопаркові зони

Разом з тим, метилування ртуті дуже слабо досліджено у природних умовах, тому впевнено говорити про масштаби процесу неможливо. При цьому за наявності умов для окиснення ртуть може мігрувати в широкому діапазоні значень pH, на відміну від більшості металів, що переходять у рухому форму лише в кислих середовищах.

Державне підприємство "Захід" знаходиться на бульварі Академіка Вернадського в районі станції метро Академмістечко. Підприємство працювало з 1970-х років, виготовляючи оптичні прилади для підводних човнів та космічних апаратів. Для шліфування оптики використовували сполуки берилію. 1989 року підприємство було закрите, але промислові відходи берилію ще досі зберігаються на його території, створюючи зону потенційного ризику забруднення. На прилеглих територіях розташовані різні установи та підприємства, школи, магазини, житлова забудова тощо.

Вплив берилію на довкілля пов'язаний з його високою біологічною активністю, передовсім у іону $Be^{2+}$, що має загальну токсичну, алергічну, канцерогенну та ембріотоксичну дію. Токсичний вплив берилію на біооб'єкти полягає у тому, що він є конкурентом (інколи антагоністом) іонів біологічно важливих двовалентних металів ( Mg, Ca, Mn та ін.) – природних активаторів ферментів.

Автомобільні дороги з прилеглою смугою також представляють собою особливий техногенний ландшафт, в якому за рахунок вихлопних газів автомобілів та інших впливів змінюється склад атмосфери, ґрунтів, рослин і тварин. Головними забруднювачами тут є Pb, Zn, Ni, Cd. Цинк потрапляє у ґрунт при згоранні моторного масла, свинець – з бензину (разом з вихлопними газами), кадмій – з шин, нікель – з бензину та масла. Але в Києві на вміст важких металів у поверхневих утвореннях прилеглої до автостради смуги впливають не тільки транспортні засоби. У зв'язку зі щільністю забудови міста, в багатьох районах житлові масиви підходять впритул до автострад, отже з'являється побутовий вплив на хімічний склад придорожних ґрунтів.

Для оцінки інтенсивності забруднення досліджуваних територій важкими металами було використано порівняння із відомостями про вміст важких металів у поверхневих відкладах лісопаркових зон Пущі Водиці. Звичайно, ці території теж зазнають певного аерозольного впливу об'єктів-забруднювачів м. Київ, але вони знаходяться на значній відстані від промислових підприємств, тож можуть бути визнані фоновими геохімічними

Таблиця 3. **Кореляційна матриця важких металів проб ґрунту на об'єкті "Радикал"**

| | Cu | Pb | Zn | Ni | As | Se | Cd | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 1 | | | | | | | |
| Pb | **0,999** | 1 | | | | | | |
| Zn | **0,99** | **0,99** | 1 | | | | | |
| Ni | 0,329 | 0,327 | 0,424 | 1 | | | | |
| As | 0,036 | 0,032 | **0,074** | **0,59** | 1 | | | |
| Se | **0,773** | **0,771** | **0,785** | **0,567** | 0,456 | 1 | | |
| Cd | **0,834** | **0,833** | **0,885** | **0,779** | 0,376 | **0,852** | 1 | |
| Hg | **0,996** | **0,996** | **0,996** | 0,347 | 0,02 | **0,763** | **0,844** | 1 |

Таблиця 4. **Кореляційна матриця важких металів проб ґрунту на об'єкті "Захід"**

| | Cu | Pb | Zn | V | Cr | Be |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 1 | | | | | |
| Pb | 0,02 | 1 | | | | |
| Zn | 0,42 | 0,05 | 1 | | | |
| V | **0,71** | 0,11 | 0,26 | 1 | | |
| Cr | **0,9** | 0,04 | 0,32 | **0,88** | 1 | |
| Be | –0,06 | 0,31 | –0,01 | –0,03 | –0,02 | 1 |

Таблиця 5. **Кореляційна матриця важких металів проб ґрунту вздовж автомагістралей**

| | Cu | Pb | Zn | Ni | V | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 1 | | | | | |
| Pb | **0,68** | 1 | | | | |
| Zn | 0,42 | 0,48 | 1 | | | |
| Ni | 0,38 | 0,19 | 0,4 | 1 | | |
| V | 0,29 | 0,16 | 0,47 | **0,94** | 1 | |
| Cr | 0,36 | 0,21 | 0,5 | **0,93** | **0,93** | 1 |

ділянками для дослідження міської території. Для всіх досліджуваних елементів поблизу техногенних об'єктів характерні підвищенні концентрації (рисунок), порівняно з лісопарковими зонами. Виключення становлять концентрація нікелю на об'єкті "Радикал" та ванадію поблизу автомобільних доріг. Для цих елементів тут зафіксовано нижчі значення, ніж у лісопаркових зонах.

Середні кларки концентрації досліджуваних елементів представлені в табл. 2. Як видно з табл. 2, підприємство "Захід" характеризується найбільшим серед досліджуваних територій накопиченням свинцю (Kk = 13,33), хрому (Kk = 11,11), міді (Kk = 5,89), ванадію (Kk = 2,32). Меншу інтенсивність накопичення важких металів виявлено вздовж автомагістралей. Для них найбільшими забруднювачами є свинець, цинк, ртуть і нікель. У ґрунтах території заводу "Радикал" спостерігається надзвичайно інтенсивне накопичення ртуті (Kk = 2000), набагато менше свинцю (Kk = 6,50), хрому (Kk = 5,78), міді

(Kk = 3,42). Згідно з класифікацією, наведеною у [5], забруднення ґрунтового покриву важкими металами поблизу автошляхів має допустимий рівень. Промзона підприємства "Захід" потрапляє до категорії сильно забруднених територій. Для заводу "Радикал" виявлено надзвичайно сильне забруднення, спричинене переважно високою концентрацією ртуті в поверхневих відкладах на його території. Потрібне негайне проведення комплексу заходів зменшення вмісту даного металу в ґрунтах за для безпеки людей, біля цієї інтенсивної техногенної аномалії.

Важкі метали, що потрапили в ґрунт внаслідок діяльності людини, концентруються у верхньому шарі ґрунту. Це пояснюється тим, що їх основна частина надходить у формі важкорозчинних чи нерозчинних сполук. Часто важкі метали, що потрапили у ґрунт у вигляді мобільних форм, піддаються різним трансформаціям, у т. ч закріплюються гумусовою речовиною, яка в найбільшій кількості знаходиться у верхніх горизонтах. У межах досліджуваної території майже для всіх важких металів спостерігається зниження вмісту з глибиною. Максимальні значення валового вмісту спостерігаються у приповерхневому шарі ґрунту 0–10 см. Це вказує на антропогенне забруднення даної ділянки. У природних умовах спостерігається зворотна тенденція, адже головним постачальником важких металів у природних ґрунтах, що не підлягають інтенсивному антропогенному впливу є материнська порода.

Для встановлення взаємозв'язків між елементами-забруднювачами для всіх досліджуваних техногенних об'єктів виконано кореляційний аналіз концентрацій важких металів (табл. 3–5). Для ґрунтів поблизу заводу "Радикал" виявлені значні позитивні зв'язки між значеннями вмісту всіх досліджуваних металів, окрім ванадію і нікелю. Вміст елементів-забруднювачів підвищується в напрямку до колишнього заводу "Радикал", на території якого спостерігаються найвищі значення. Отже, для них найбільш ймовірне надходження з одного промислового об'єкту. В поверхневих відкладах підприємства "Захід" спостерігається кореляційний зв'язок між Cu–V–Cr. Розподіл вмісту берилію в ґрунтах майже не співпадає з розподілом вмісту важких металів. Для ґрунтів зони впливу автомагістралей виявлені суттєві позитивні зв'язки між Ni, V та Cr.

**Висновки.** Результати дослідження дозволили оцінити забрудненість території трьох техногенних об'єктів Київського мегаполісу. Для антропогенних ґрунтів виявлено суттєві підвищення, порівняно з лісопарковими зонами, вмісту головних забруднювачів (Cu, Pb, Zn, Ni, V, Cr, Hg). При дослідженні впливу заводу "Радикал" на вміст важких металів у ґрунтах виділено пріоритетні полютанти – Hg, дещо менше Pb і Cr (їх середній вміст поблизу заводу становить, мг/кг: Pb – 80, Cr – 59, Hg –70). За допомогою кореляційного аналізу визначено, що всі елементи на цій території, окрім Ni, As, походять з одного об'єкту забруднення. Головними забруднювачами ґрунтів з підприємства "Захід" є Pb (160 мг/кг), Cr (100 мг/кг) і Hg (0,3 мг/кг). Встановлено кореляційний зв'язок Cu–V–Cr. У ґрунти поблизу автомагістралей м. Київ потрапляють головним чином Zn (212 мг/кг) і Pb (58 мг/кг) – складники бензину. Для цих об'єктів виявлені суттєвий позитивний зв'язок Ni–V–Cr.

Одержані дані дозволяють зробити висновок, що досліджувані території можна віднести до зон з різним ступенем техногенного забруднення. Автомагістралі є зоною з допустимим рівнем забруднення, підприємство "Захід" потрапляє до категорії сильно забруднених територій, завод "Радикал" виявився зоною надзвичайно небезпечного забруднення.

Важливим є подальше детальне вивчення поведінки токсичних елементів на досліджуваних ділянках і розробка методів ефективного очищення ґрунтів від певних токсикантів та їхніх сполук.

**Література**


1. *ГОСТ 17.4.4.02-84* Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
2. *Жовинский Э.Я., Маничев В.И., Кураева И.В. и др.* Эколого-геохимические исследования природных сред в условиях городской агломерации . Киев, 1991. – 57 с. – (Препр. ИГФМ АН Украины).
3. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение. — Новосибирск : Наука СО РАН, 1991. – 151 с.
4. *Пономаренко О.М., Самчук А.І., Огар Т.В., Попенко Е.С.* Визначення селену в об'єктах довкілля за допомогою методу мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – № 1 (12). – С. 32–37.
5. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М. : Недра, 1990. – 325 с.

6. *Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С. та ін.* Важкі метали в грунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. – К. : Наук. думка, 2006. – 108 с.
7. *Самчук А.И., Долин В.В.* Тяжелые металлы в почвах Украинского Полесья // Минерал. журн. – 1999. – **21**, № 5/6. – С. 40–48.

**Vovk K., Samchuk A., Popenko E., Ogar T., Manichev V.**

*Heavy metals in superficial deposits of the Kiev megalopolis.*

Results of research of distribution of heavy metals in superficial deposits of the Kiev megalopolis are presented. Authors established increasing content of heavy metals in industrial regions in comparison with the green space. Authors also defined priority pollutants of Radikal plant (mg/kg) – Hg (70), Pb (80) and Cr (59), the Zapad – Pb (160), Cr (100) and Hg (0,3), adjacent zones to highways – Zn (212) and Pb (58). Intensity of pollution of studied territories is defined.

*Key words:* heavy metals, superficial deposits, technogenic objects.

**Вовк К.В., Самчук А.И., Попенко Э.С.,Огарь Т.В., Маничев В.И.**

*Тяжелые металлы в поверхностных отложениях Киевского мегаполиса.*

Представлены результаты исследования распределения тяжелых металлов в поверхностных отложениях Киевского мегаполиса. Установлено повышение содержания тяжелых металлов в промышленных районах по сравнению с лесопарковыми зонами. Определены приоритетные загрязнители завода “Радикал”, (мг/кг) – Hg (70), Pb (80) і Cr (59), предприятия “Запад” – Pb (160), Cr (100) і Hg (0,3), прилегающих зон автомагистралей – Zn (212) и Pb (58). Определена интенсивность загрязнения исследуемых территорий.

*Ключевые слова:* тяжелые металлы, поверхностные отложения, техногенные объекты.

***Надійшла 10.09.2014***