

ОСОБЛИВОСТІ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД

Мельников А.Ю.

НДУ «Український науково дослідний інститут екологічних проблем»
вул. Бакуліна, 6, 61166, м. Харків
atlonpc@ukr.net

Проведено оцінку даних щодо вмісту важких металів у воді р. Дунай у межах України. За допомогою кореляційного аналізу встановлено значний вплив високих концентрацій завислих речовин у воді на результати визначення валового вмісту деяких металів. Отримано сильну кореляцію між валовим вмістом міді та концентрацією її розчинених форм. При цьому частка розчинених форм міді щодо валового вмісту в середньому сягає 81%. Для інші досліджених важких металів середня частка розчинених форм щодо валового вмісту була менше 60%, і сильних кореляцій не спостерігалось. Оцінка даних Danube River Basin Water Quality Database за 2001–2016 рр. по досліджуваній ділянці свідчить, що вміст розчинених форм металів не корелює з вмістом завислих речовин, на відміну від валового вмісту цих елементів. Зроблено висновки про те, що використання результатів визначення розчинених форм для оцінки забруднення води важкими металами є більш об'єктивним у тому разі, коли у воді містяться значні кількості завислих речовин. Сформульовано рекомендації щодо проведення відбору проб води для визначення в ній розчинених форм металів. Розглянуто результати використання біомоніторингу важких металів у поверхневих водах. Як досліджувані організми обрано водні макрофіти та гіллястовусі ракоподібні, на основі проведених досліджень сформульовано особливості використання водних рослин для пасивного біомоніторингу та гіллястовусих ракоподібних для активного біомоніторингу. У підсумку зазначено, що проведення екологічного моніторингу відповідно до Водної рамкової директиви Європейського Союзу та супутніх директив і керівництв, зокрема дослідження вмісту розчинених форм важких металів у воді та визначення масової частки металів у біоті, дають змогу покращити об'єктивність даних щодо забруднення важкими металами поверхневих вод. *Ключові слова:* важкі метали, р. Дунай, розчинені форми, валовий вміст, біомоніторинг, макрофіти, гіллястовусі ракоподібні.

Features of monitoring a surface water contamination by heavy metals. Melnikov A.

The heavy metals content in the water of the Danube within Ukraine data was estimated. The significant effect of suspended solids high concentrations in water on total content of some metals has been established by correlation analysis. The strong correlation between the total copper content and the concentration of its dissolved forms was obtained. Moreover, the proportion of dissolved forms of copper relative to the average total content reaches 81%. For other heavy metals studied, the average proportion of dissolved forms relative to the total content was less than 60% and no strong correlations were observed. Assessment of Danube River Basin Water Quality Database data for 2001–2016 in the study area indicates that the content of dissolved forms of metals does not correlate with the content of suspended solids, in contrast to the total content of these elements. It is concluded that the use dissolved form results for assessing water contamination by heavy metals is more objective when significant amounts of suspended solids are contained in water. Recommendations are formulated for conducting water sampling. The results of the heavy metals in surface waters biomonitoring use are considered. As the studied organisms, aquatic macrophytes and Cladocera were selected. Based on the conducted studies, the features of using aquatic plants for passive biomonitoring and Cladocera for active biomonitoring are formulated. As a result, it was indicated that environmental monitoring in accordance with the Water Framework Directive of the European Union and related directives and guidelines, in particular, studies of the content of dissolved forms of heavy metals in water and determination of the metals amount in biota, can improve the objectivity of surface water pollution by heavy metals data. *Key words:* heavy metals, Danube River, dissolved forms total content, biomonitoring, macrophytes, Cladocera.

Постановка проблеми. Важкі метали (далі – ВМ) в поверхневих водах містяться в незначних кількостях, зазвичай менше 1 мг/дм³. Їхній вплив на живі організми різниться залежно від токсичності елемента, виду та фізіологічного стану живого організму, концентрації металу в навколишньому середовищі. Деякі ВМ є незамінними мікроелементами, тоді як інші чинять переважно токсичну дію на живі організми. Небезпека, яку створює забруднення ВМ, пов'язана з тим, що метали не розкладаються ні біологічно, ні хімічно та можуть акумулюватися біотою у великих кількостях [1].

Сучасні фізико-хімічні методи дослідження дають змогу визначати вміст металів у компонентах довкілля з високою точністю та на рівні концентрації в декілька мікрограмів металу на дм³ підготовленої

проби та навіть нижче. Методи та засоби, що використовують для відбирання проб, пробопідготовки, теж добре стандартизовані. При цьому основною невизначеністю під час проведення досліджень є неоднорідність складу компонентів водних об'єктів, що використовуються для визначення в них вмісту ВМ. Отже, забезпечення якісних даних, на основі яких можливо встановити факт забруднення водного об'єкта важкими металами, може вимагати значної кількості досліджень.

Актуальність дослідження. Використання альтернативних методів дослідження забруднення поверхневих вод, заснованих на методах біомоніторингу, є актуальним, бо дає змогу отримувати додаткову інформацію щодо забруднення поверхневих вод [2].

Впровадження в положеннях Директив Європейського Союзу (ЄС) [3–5] екологічного нормування вмісту розчинених форм металів у воді потребує дослідження правильності такого підходу. Провести таке співставлення актуально з використанням даних вмісту ВМ у воді р. Дунай в межах України [1; 6; 7], де спостерігається значний вміст завислих речовин і постійно фіксуються значні перевищення граничнодопустимих концентрацій ВМ [8].

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями. Дослідження особливостей моніторингу забруднення ВМ з урахування положень Водної рамкової Директиви ЄС (далі – ВРД) [3] та оцінка методів дослідження вмісту металів із використанням організмів-біомоніторів є важливим науковим завданням [1; 2; 7; 9].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження забруднення ВМ поверхневих вод згідно з положеннями ВРД передбачають визначення концентрації розчинених форм металів у воді, масової частки у донних відкладах і в завислих речовинах [10]. В Україні під час дослідження забруднення поверхневих вод ВМ зазвичай визначають валовий вміст металів у воді та донних відкладах. Під час дослідження вод із невисоким вмістом незабруднених важкими металами завислих речовин (< 20 мг/кг) значення концентрації розчинених форм збігається з валовим вмістом, але за значного вмісту металів у суспендованому стані ця різниця може сягати високих значень [1; 7]. Отримані результати [1; 7; 11] свідчать про значний вплив концентрації завислих речовин на валовий вміст металів у воді р. Дунай. Отже, якщо спиратися на дані тільки щодо валового вмісту ВМ, то можна отримати хибний результат під час оцінки забруднення водного об'єкта, оскільки локальні зміни вмісту завислих

речовин у воді під час відбору проб призводять до отримання завищених результатів.

Методи біомоніторингу засновано на дослідженні накопичення стійких забруднюючих речовин біотою, зокрема важких металів. Процедура пасивного біомоніторингу складається з досліджень біоти, екосистеми забруднення якої оцінюють. Активний біомоніторинг, на відміну від пасивного, полягає у внесенні організму-біомонітора до досліджуваного водного об'єкта з наступним визначенням накопичення забруднюючих речовин. Для оцінки забруднення деякими стійкими забруднюючими речовинами відповідно до Директиви 2008/105/ЄС [5] рекомендується обирати риб, молюсків або ракоподібних. Використання для цих цілей макрофітів має значну кількість недоліків [12], при цьому вони мають низку переваг, такі як простота відбору, транспортування, пробопідготовки. Результати досліджень [2; 7; 13; 14] свідчать про можливість використання водних макрофітів для оцінювання забруднення ВМ поверхневих вод. Методи активного біомоніторингу дають можливість проводити оцінку забруднення ВМ за необхідний період [9]. Значним недоліком біомоніторингу є висока похибка, зумовлена різноманітністю характеристик досліджуваних організмів.

Новизна полягає у вдосконаленні методологічних аспектів дослідження забруднення ВМ водних масивів – як на основі їхнього вмісту металів у воді, так і з використанням методів біомоніторингу.

Виклад основного матеріалу. Для порівняння інформаційної цінності результатів визначення валового вмісту та розчинених форм ВМ у воді використовували результати досліджень, що проводилися у 2016–2018 рр. на р. Дунай в межах України, зокрема опубліковані в [1]. Для перевірки залежностей між формами вмісту металів розраховано коефіцієнти кореляції Пірсона для відповідних величин (таблиця 1). Отримані результати вказують

Таблиця 1

Кореляція між валовим вмістом і концентрацією розчинених форм ВМ у воді р. Дунай у межах України

Коефіцієнт кореляції	Елемент								
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Co	Cd
	0,30	0,52	0,40	0,77	0,19	0,42	0,38	0,17	0,19
Кількість спостережень	52	56	22	78	70	80	50	54	48
Частка розчиненої форми щодо валового вмісту, %	41	58	60	81	56	65	46	42	50

Таблиця 2

Кореляція між валовим вмістом і концентрацією розчинених форм ВМ та вмістом завислих речовин у воді р. Дунай на транскордонних між Україною та Румунією ділянках

Коефіцієнт кореляції	Елемент								
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd	Hg
Валовий вміст – завислі речовини	0,31	0,35	-0,06	0,14	0,46	0,16	0,28	0,04	-0,02
Розчинені форми – завислі речовини	0,02	0	-0,03	0,19	0,08	-0,06	0,14	-0,05	-0,06
Валовий вміст – розчинені форми	-0,11	0,53	0,31	0,44	0,32	0,46	0,38	0,77	0,96

на відсутність сильного зв'язку між валовим вмістом і розчиненими формами досліджуваних ВМ, окрім міді, частка якої в суспендованому вигляді низька (у середньому 19%). Встановлено, що форми вмісту металів у воді р. Дунай слабо пов'язані між собою для кобальту, нікелю, кадмію.

Для розгляду кореляцій між валовим вмістом, концентрацією розчинних форм ВМ та концентрацією завислих речовин проведено з використанням даних Danube River Basin Water Quality Database [6], обрано значення для пунктів спостережень, розташованих на транскордонній ділянці р. Дунай між Україною та Румунією, а саме в районі м. Рені та м. Вилкове [11].

Розраховано коефіцієнти кореляції Пірсона, для проб в яких визначали валовий вміст, концентрацію розчинених форм ВМ та вміст завислих речовин. Кількість пар спостережень для побудови кореляційних залежностей становила більше 100. Отримані дані представлено в таблиці 2.

Отримані результати вказують на помірну кореляцію між валовим вмістом заліза, марганцю, нікелю та вмістом завислих речовин. При цьому зв'язку між концентрацією розчинених форм ВМ та вмістом завислих речовин у воді не спостерігається. Найбільший взаємозв'язок між концентрацією розчинених форм і валовим вмістом металів спостерігається для тих елементів, у яких відсутній зв'язок між валовим вмістом і концентрацією завислих речовин.

Отже, використання даних про валовий вміст ВМ може призвести до хибної оцінки забруднення ділянок водного об'єкта. При цьому під час екологічного моніторингу водних об'єктів доцільним є використання процедур, запроваджених ВРД, зокрема дослідження масових концентрацій розчинених форм і масової частки металів у завислих речовинах замість визначення валового вмісту. Основною перешкодою для такого підходу є відсутність розроблених і затверджених стандартів якості доквілля для вмісту більшості ВМ у водних масивах, наразі в Україні затверджено лише нормативи для вмісту розчинених форм нікелю, кадмію, ртуті, свинцю.

Ефективне визначення вмісту масових концентрацій розчинених форм і масової частки металів у завислих речовинах потребує використання автоматичних пробовідбірників, що дають змогу фільтрувати пробу під час відбору. Водночас використання стандартної процедури з фільтруванням на місці відбору [15] в польових умовах займає більше часу та з більшою вірогідністю може призвести до забруднення проби.

Проведення під час екологічного моніторингу досліджень із біомоніторингу для визначення хімічного забруднення запроваджено ВРД [16]. Такі спостереження зазвичай проводять для визначення забруднення речовинами та елементами, визначення яких у воді або донних відкладах є неефективним, тобто необхідно контролювати дуже малі концентра-

ції, що відповідно призводить до високої похибки вимірювання. Наприклад, визначення вмісту ртуті в біоті є найбільш доцільним [16]. Для досліджень із біомоніторингу рекомендовано використовувати рибу та двостулкових моллюсків [16], відбір проб яких зазвичай потребує спеціальних засобів. Використання макрофітів для цих потреб також досить часто застосовується, але здебільшого в наукових дослідженнях [2; 12–14]. Це насамперед пов'язано зі значною невизначеністю отриманих результатів. Відбір проб макрофітів, який дає змогу охопити всю досліджувану ділянку водного об'єкта, та гомогенізація отриманих зразків окремих видів рослин перед аналізуванням дають можливість отримувати якісніші дані. Проведені дослідження вмісту кадмію у пробах зануреної вищої водної рослини *Ceratophyllum demersum L.* у 2016–2017 рр. показали, що рослини, відібрані на українській частині р. Дунай, містять у середньому 2,5 мг кадмію на кг сухої маси, а проби, відібрані з р. Сіверський Донець, – 6 мг/кг, при цьому під час дослідження води р. Сіверський Донець вміст кадмію залишався на рівні менше 0,0002 мг/дм³. Лише під час проведення дослідження у 2019 р. на ділянці значно вищий за течією місця відбору проб рослин під час відбору проб із періодичністю раз у тиждень отримано разове перевищення гранично-допустимих концентрацій за кадмієм у воді р. Сіверський Донець [17].

Підсумовуючи практичні аспекти використання макрофітів для біомоніторингу [2; 13; 14], треба вказати на основні особливості таких досліджень:

Проби макрофітів повинні бути відібрані так, щоб охоплювати досліджувану ділянку та для кожного виду рослин включати представників різного розміру відібраних із різних за гідроморфологічними характеристиками частин досліджуваної ділянки.

Більше накопичення металів спостерігається у занурених вищих водних рослин та водних мохів.

Рослини перед транспортуванням і довгим зберіганням необхідно розділяти по видах, відділяти кореневу частину, промивати від залишків завислих речовин і висушувати.

Важливим етапом пробопідготовки є гомогенізація проб, при цьому вміст ВМ необхідно визначати окремо для кожного виду і частини рослини.

Біомоніторинг занурених вищих водних рослин дає гарний результат під час оцінки забруднення ВМ, які проявляють переважно токсичні властивості, – свинець, кадмій тощо.

Дослідження з активного біомоніторингу представлені в роботі [9]. Метод дає можливість оцінювати забруднення ВМ поверхневих вод за короткі періоди (упродовж декількох днів). Основними перевагами є малі габарити устаткування для внесення гіллястовусих ракоподібних у досліджуване середовище та їхнього розведення в лабораторних умовах. До недоліків треба віднести відносно трудомістку процедуру вимірювання, низьку точність

отриманих результатів. Значно покращити метрологічні характеристики методу можливо, якщо використовувати під час дослідження один вид гіллястовусих ракоподібних, при цьому досліджувані організми повинні бути досить стійкими до характеристик випробуваного середовища. При цьому результат визначення вмісту ВМ в гіллястовусому ракоподібному краще наводити не в абсолютному значенні вмісту металу в ракоподібному, а відносно до маси або розміру ракоподібного.

Головні висновки. Дослідження забруднення ВМ під час екологічного моніторингу поверхневих вод з врахуванням вимог та рекомендацій ВРД доз-

воляє отримати якісні данні. Під час такого дослідження необхідним є дослідження масової концентрації розчинених форм ВМ у воді, масової частки ВМ у завислих речовинах і донних відкладах, біоті.

Вибір біоти для визначення в ній важких металів може бути різноманітний, але треба враховувати особливості накопичення металів обраними видами.

Перспективи використання результатів дослідження. Представлено рекомендації щодо особливостей проведення біомоніторингу з використанням макрофітів і гіллястовусих ракоподібних, використання яких дасть можливість отримувати об'єктивні результати оцінки забруднення ВМ водотоків.

Література

1. Васенко О.Г., Мельников А.Ю. Дослідження вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України. *Екологічна безпека*. 2017. № 2/2017(24). С. 64–69.
2. Мельников А.Ю. Акумуляція важких металів у біоценозах дельти Дунаю. *Екологічні науки*. 2018. № 2 (21). С. 138–142.
3. Директива 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики» від 23 жовтня 2000 р. *Офіційний вісник Європейського Союзу*. 2000. 21.03.2008.
4. Directive 2013/39/EU of the European parliament and of the council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:EN:PDF> (дата звернення: 24.04.2020).
5. Directive 2008/105/EC of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:EN:PDF> (дата звернення: 24.04.2020).
6. Danube River Basin Water Quality Database. URL: <https://www.icpdr.org/wq-db/home> (дата звернення: 24.04.2020).
7. Мельников А.Ю. Особливості моніторингу забруднення важкими металами складових екосистеми р. Дунай в межах України. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. статей XV Міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 9–13 вересня 2019 р. С. 224–226.
8. Зведений заключний звіт про наукову роботу «Комплексний екологічний моніторинг довкілля підчас експлуатації глибоководного суднового ходу Дунай – Чорне море. Район морського підхідного каналу» з розробкою проекту «Виконання експлуатаційного днопоглиблення на морському підхідному каналі глибоководного суднового ходу (ГСХ) р. Дунай – Чорне море» Харків : УкрНДІЕП, 2015 р.
9. Мельников А.Ю. Биомониторинг загрязнения поверхностных вод свинцом и кадмием с использованием планктонных организмов. *Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences*. 2018. VI (21). Issue: 179. 2018 Sept. P. 59–61.
10. Joint Danube Survey 3 - A comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final scientific report. / Liska I., Wagner F., Sengl M., Deutsch K., Slobodnik J. (ed.) ICPDR, Vienna, Austria, 2015.
11. Мельников А.Ю. Сезонна динаміка вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. статей XIV Міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 10–14 вересня 2018 р. 2018. С. 232–238.
12. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem / Zhou Q., et. al. *Analytica chimica acta*. 2008. № 606. P. 135–150.
13. Мельников А.Ю., Карлюк А.А. Биомониторинг тяжелых металлов в зоне влияния ТЭС. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. ст. XIII Міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 11–15 вересня 2017 р. 2017. С. 304–308.
14. Васенко А.Г. Мельников А.Ю. Оценка содержания тяжелых металлов на разных участках водотока с использованием методов биоиндикации. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. ст. XII Міжнар. наук.-практ. конф., м. Харків, 5–9 вересня 2016 р. 2016. С. 45–47.
15. МВВ № 081/12-0415-07. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза атомно-абсорбційним методом (полуменева атомізація). Мінприроди України. Київ, 2007.
16. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC). Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive. URL: <https://circabc.europa.eu/sd/a/7f47ccd9-ce47-4f4a-b4f0-cc61db518b1c/Guidance No25 - Chemical Monitoring of Sediment and Biota.pdf> (дата звернення: 24.04.2020).
17. Якість води р. Сіверський донець на транскордонній ділянці в межах с. Огурцово. / Калініченко О.О. та ін. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. статей XV Міжнарод. наук.-практ. конфер., м. Харків, 9–13 вересня 2019 р. 2019. С. 175–179.