

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В КОНТЕКСТІ ЗАКОНОДАВСТВА ЄВРОПЕЙСЬКОГО СОЮЗУ

Калініченко О.О., Мельников А.Ю., Нікітіна С.В., Волков Ю.В.

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем»

вул. Єніна Євгенія, 6, 61165, м. Харків,

ecolog525@ukr.net

У роботі досліджується методи вимірювання різних форм вмісту важких металів у ґрунті, зокрема, запроваджених в ЄС екологічно доступних форм та нормованих в Україні рухомих форм. Обґрунтовано нагальну потребу у порівнянні вмісту різних форм важких металів у ґрунті, а саме валового вмісту, рухомих форм та екологічно доступних форм, визначенні необхідності розроблення нових нормативів ГДК при переході до визначення екологічно доступних форм згідно з ISO 17586:2016. У ході дослідження вперше проведено співставлення валового вмісту та масових часток рухомих форм (вилучених амонійно-ацетатним буферним розчином) і екологічно доступних форм (вилучених розведеною азотною кислотою згідно з ISO 17586:2016) у пробах ґрунту, відібраних на території та у межах санітарно-захисної зони місця видалення відходів. За результатами дослідження середній вміст важких металів для різних форм у досліджених пробах складає наступні ряди: валовий вміст: Zn (79,6 мг/кг) > Cu (28,8 мг/кг) > Ni (20,8 мг/кг) > Co (8,34 мг/кг) > Cd (0,24 мг/кг); рухомі форми: Zn (19,9 мг/кг) > Cu (1,412 мг/кг) > Ni (1,094 мг/кг) > Co (0,033 мг/кг) > Cd (0,0622 мг/кг); Екологічно доступні форми: Zn (39,6 мг/кг) > Cu (20 мг/кг) > Ni (6,4 мг/кг) > Co (2,98 мг/кг) > Cd (0,1396 мг/кг). В результаті дослідження встановлено, що найменшим є вміст рухомих форм, в середньому, він виявився в 60 разів менше від валового вмісту та в 23 рази менше вмісту екологічно доступних форм. У досліджуваних пробах вміст рухомих форм переважно слабо корелює з валовим вмістом та вмістом екологічно доступних форм. За простотою дослідження та задіяними реактивами визначення екологічно доступних форм є кращим та більш економічним, але потребує попередньої інформації про вміст CaCO_3 у ґрунті. Перехід на визначення екологічно доступних форм під час дослідження проб ґрунтів потребує розроблення відповідних нормативів ГДК. *Ключові слова:* ґрунт, важкі метали, валовий вміст, рухомі форми, екологічно доступні форми, законодавство Європейського Союзу, місце видалення відходів.

Research on forms of heavy metal content in the context of European Union legislation. Kalinichenko O., Melnykov A., Nikitina S., Volkov Yu.

The paper examines methods for measuring various forms of heavy metals content in soil, in particular, environmentally accessible forms introduced in the EU and mobile forms standardized in Ukraine. The urgent need for comparison of the content of different forms of heavy metals in the soil, namely gross content, mobile forms and environmentally available forms, determination of the need to develop new MPC standards in the transition to the definition of environmentally available forms in accordance with ISO 17586:2016 has been substantiated. In the course of the study, for the first time, a comparison of the gross content and mass fractions of mobile forms (extracted with ammonium-acetate buffer solution) and environmentally available forms (extracted with dilute nitric acid according to ISO 17586:2016) in soil samples taken on the territory and within the sanitary protection zone of the waste disposal site was carried out. According to the results of the study, the average content of heavy metals for different forms in the samples studied is as follows: gross content: Zn (79.6 mg/kg) > Cu (28.8 mg/kg) > Ni (20.8 mg/kg) > Co (8.34 mg/kg) > Cd (0.24 mg/kg); mobile forms: Zn (19.9 mg/kg) > Cu (1.412 mg/kg) > Ni (1.094 mg/kg) > Co (0.033 mg/kg) > Cd (0.0622 mg/kg); Ecologically available forms: Zn (39.6 mg/kg) > Cu (20 mg/kg) > Ni (6.4 mg/kg) > Co (2.98 mg/kg) > Cd (0.1396 mg/kg). As a result of the study, it was found that the content of mobile forms is the smallest, on average, it turned out to be 60 times less than the gross content and 23 times less than the content of environmentally available forms. In the studied samples, the content of mobile forms is mostly weakly correlated with the gross content and the content of environmentally available forms. Due to the simplicity of the study and the reagents involved, the determination of ecologically available forms is preferable and more economical, but requires preliminary information about the content of CaCO_3 in the soil. The transition to the determination of ecologically accessible forms during the study of soil samples requires the development of appropriate MPC standards. *Key words:* soil, heavy metals, gross content, movable forms, environmentally accessible forms, European Union legislation, place of waste disposal.

Постановка проблеми. Забруднення ґрунтів важкими металами є одним з основних чинників погіршення їх стану та зниження родючості. Важкі метали з забрудненого ґрунту надходять в рослини та включаються у трофічні ланцюги екосистем, що може призвести до їх деградації.

Важкі метали є невід'ємними мікрокомпонентами будь-якого ґрунту. Фонові концентрації багатьох елементів в різних ґрунтах можуть відрізнятися на десятки або навіть сотні мг/кг ґрунту. Наприклад валовий вміст міді у легко суглинкових ґрунтах зони

лісостепу у середньому становить 4,2 мг/кг, в той час як для важко суглиннистих та глинистих цей показник у середньому становить 19,0 мг/кг [1]. Значна розбіжність фонових показників створює необхідність розроблення підходу, який би враховував саме ту частку загальної концентрації металу, яка чинить негативну дію на біоту. Такий підхід реалізовано в Україні за рахунок вимірювання вмісту рухомих форм важких металів, які вилучаються з ґрунту амонійно-ацетатним буферним розчином з $\text{pH} = 4,8$ од. pH . Нормування вмісту рухомих форм важким металів

у ґрунті закріплено постановою Кабінету Міністрів України від 15 грудня 2021 р. № 1325 [2].

Євроінтеграція України потребує гармонізації національного законодавства з європейським, зокрема з додатком 1 Пропозиції до Директиви Європейського Парламенту та Ради про моніторинг та стійкість ґрунтів (Закону про моніторинг ґрунтів) [3] щодо дескрипторів ґрунту – критеріїв здорового стану ґрунту, встановлених на рівні держав-членів. До дескрипторів забруднення ґрунту віднесено концентрації важких металів: миш'яку, сурми, кадмію, хрому (загального), хрому (VI), міді, ртуті, свинцю, нікелю, талію, ванадію, цинку. У додатку 2 зазначених Пропозицій встановлено вимоги щодо відповідних методів вимірювань. Ці методи мають передбачати вимірювання вмісту потенційно екологічно доступних форм важких металів, які вилучаються з ґрунту розбавленою азотною кислотою згідно з ISO 17586:2016 [4].

Актуальність дослідження. Відмінність вимірюваних форм важких металів у ґрунті, запровадження в ЄС, від нормованих в Україні рухомих форм потребує нагального вивчення, оскільки імплементація положень [3] може вимагати розроблення нової методологічної та нормативної бази для контролю забруднення ґрунтів важкими металами.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Реалізація основних засад (стратегії) державної екологічної політики України на період до 2030 року [5] передбачає мінімізацію забруднення ґрунтів небезпечними забруднюючими речовинами. Але без актуальної нормативно-методичної бази щодо контролю забруднення ґрунтів важкими металами неможливо встановити факт забруднення ґрунтів і неможливо проводити співставлення результатів вимірювань, отриманих в Україні та ЄС.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В Україні, зважаючи на проведення нормування вмісту рухомих форм важких металів у ґрунті, під час моніторингових досліджень визначають переважно саме ці форми [6-8].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Таким чином, постає нагальна потреба у порівнянні вмісту різних форм важких металів у ґрунті (які вилучаються різними екстрагентами), а саме валового вмісту, рухомих форм та екологічно доступних форм; визначенні переваг та недоліків методів вимірювання вмісту рухомих та екологічно доступних форм у ґрунтах; визначенні необхідності розроблення нових нормативів ГДК при переході до визначення екологічно доступних форм згідно з ISO 17586:2016 [4].

Новизна. У ході дослідження вперше порівняно валовий вміст та масові частки рухомих форм (вилучених амонійно-ацетатним буферним розчином) і екологічно доступних форм (вилучених розведе-

ною азотною кислотою згідно з ISO 17586:2016 [4]) у пробах ґрунту, відібраних на території та у межах санітарно-захисної зони місця видалення відходів.

Методологічне або загальнонаукове значення. Отримані результати дозволять оцінити необхідність розроблення нових нормативів ГДК при переході на методи вимірювання екологічно доступних форм важких металів згідно з ISO 17586:2016 [4].

Викладення основного матеріалу. Дослідження проведено на 5 пробах ґрунту, відібраних з території місця видалення відходів та в його санітарно захисній зоні за сторонами горизонту: проба 1 – територія місця видалення відходів; проба 2 – на схід в межах санітарно захисної зони, проба 3 – на північ в межах санітарно захисної зони, проба 4 – на захід в межах санітарно захисної зони, проба 5 – на південь в межах санітарно захисної зони.

Вимірювання валового вмісту металів проведено з використанням мікрохвильової підготовки проб згідно з ISO 16729:2013 [9].

Підготовку проб до вимірювання вмісту рухомих форм проводили відповідно до пункту 8.6 MBV № 081/12-0787-11 [10].

Для вимірювання вмісту екологічно доступних форм металів проводили підготовку проб згідно з ISO 17586:2016 [4].

Вимірювання вмісту важких металів, а саме міді, нікелю, кобальту, кадмію, цинку проводили методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивною плазмою на приладі PlasmaQuant PQ 9000 Elite виробництва Analytik Jena (Німеччина).

Результати дослідження проб ґрунту наведені в таблицях 1–3.

Результати дослідження валового вмісту демонструють низькі значення вмісту для всіх елементів, окрім цинку в пробі, відібраній на території місця видалення відходів. За вмістом цинку спостерігається досить високе значення, яке може вказувати на забруднення ділянки цим елементом, хоча ГДК для валового вмісту цинку в ґрунті не встановлено.

Як бачимо, масова частка рухомих форм значно нижча від валового вмісту, при цьому перевищення ГДК фіксується лише по цинку у пробі 1.

Середній вміст важких металів для різних форм складає наступні ряди:

Валовий вміст: $Zn (79,6 \text{ мг/кг}) > Cu (28,8 \text{ мг/кг}) > Ni (20,8 \text{ мг/кг}) > Co (8,34 \text{ мг/кг}) > Cd (0,24 \text{ мг/кг})$

Рухомі форми: $Zn (19,9 \text{ мг/кг}) > Cu (1,412 \text{ мг/кг}) > Ni (1,094 \text{ мг/кг}) > Co (0,033 \text{ мг/кг}) > Cd (0,0622 \text{ мг/кг})$

Екологічно доступні форми: $Zn (39,6 \text{ мг/кг}) > Cu (20 \text{ мг/кг}) > Ni (6,4 \text{ мг/кг}) > Co (2,98 \text{ мг/кг}) > Cd (0,1396 \text{ мг/кг})$.

Треба відмітити, що для всіх досліджених металів у всіх пробах ефективність вилучення кислотною витяжкою $pH \sim 0,5$ од. pH набагато більша, ніж у разі використання амонійно-ацетатного буферного розчину $pH = 4,8$ од. pH . Для міді, зокрема, ефективність вилучення екологічно доступних форм важких

Таблиця 1

Валовий вміст важких металів у досліджених пробах

Номер проби	Масова частка, мг/кг				
	Мідь	Нікель	Кобальт	Кадмій	Цинк
1	18	17	6,3	0,14	190
2	34	22	9,3	0,25	47
3	29	20	9	0,22	52
4	31	22	8,5	0,31	53
5	32	23	8,6	0,28	56
ГДК за [2]	-	-	-	3	-

Таблиця 2

Масова частка рухомих форм важких металів у досліджених пробах

Номер проби	Масова частка, мг/кг				
	Мідь	Нікель	Кобальт	Кадмій	Цинк
1	1,2	0,77	0,039	0,047	85
2	1,7	1,5	0,036	0,065	3,9
3	1,6	1,1	0,03	0,056	4,2
4	1,8	1,4	0,044	0,089	3,8
5	0,76	0,7	0,016	0,054	2,6
ГДК за [2]	3	4	5	0,7	23

Таблиця 3

Масова частка екологічно доступних форм металів у досліджених пробах

Номер проби	Масова частка, мг/кг				
	Мідь	Нікель	Кобальт	Кадмій	Цинк
1	11	4,3	2,4	0,078	140
2	23	6,9	2,4	0,14	12
3	19	5,8	3,3	0,12	15
4	25	6,7	3,5	0,19	16
5	22	8,3	3,3	0,17	15

металів згідно з ISO 17586:2016 [4] у 10 разів перевищує ефективність вилучення рухомих форм.

Проводили розрахунок коефіцієнта Пірсона – коефіцієнта кореляції між вмістом різних форм важких металів, при цьому екстремальні значення відкидалися (лише в одному випадку, а саме у разі цинку було відкинута екстремальне значення, виміряне в пробі 1).

Значення коефіцієнтів кореляції наведено на рис. 1. Як бачимо, майже для всіх досліджених металів значення вмісту рухомих форм слабо корелюють із валовим вмістом, на відміну від вмісту екологічно доступних форм, який для всіх металів, окрім кадмію, значно корельовані з валовим вмістом.

Для повноти порівняння методів підготовки проб для визначення рухомих та екологічно доступних форм, треба відмітити основні характеристики їх практичного використання, а саме необхідність

додаткових досліджень перед проведенням підготовки проб, час, необхідний для підготовки проб, необхідні реагенти, особливості подальшого вимірювання підготовлених проб. Результати такого порівняльного аналізу наведено у таблиці 4.

Головні висновки. В результаті дослідження встановлено:

1. Найменшим є вміст рухомих форм, в середньому, він виявився в 60 разів менше від валового вмісту та в 23 рази менше вмісту екологічно доступних форм.

2. У досліджуваних пробах вміст рухомих форм переважно слабо корелює з валовим вмістом та вмістом екологічно доступних форм.

3. За простотою дослідження та задіяними реактивами визначення екологічно доступних форм є кращим та більш економічним, але потребує попередньої інформації про вміст CaCO_3 у ґрунті.

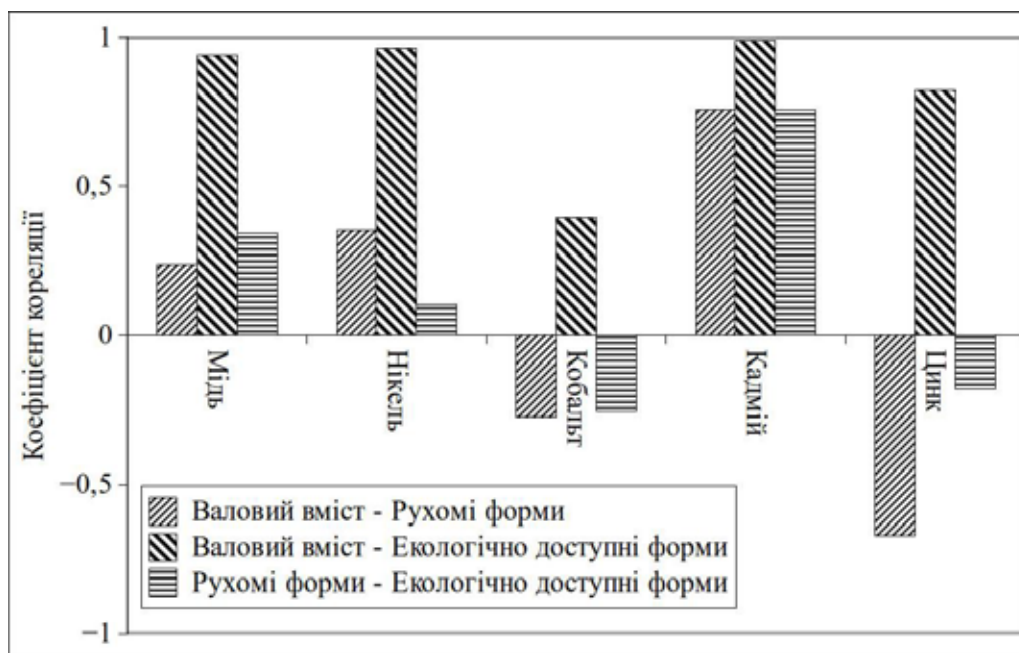


Рис. 1. Значення коефіцієнтів кореляції між формами вмісту важких металів у ґрунті

Таблиця 4

Порівняння методів проб підготовки проб для визначення рухомих та екологічно доступних форм

Характеристики	Метод	
	Рухомі форми (МБВ № 081/12-0787-11)	Екологічно доступні форми (ISO 17586:2016)
Необхідність додаткових досліджень перед проведенням пробопідготовки	Ні	Так, необхідно визначити вміст CaCO_3 у ґрунті.
Необхідні реагенти	Оцтова кислота, аміак водний або ацетат амонію	Азотна кислота
Особливості подальшого вимірювання	Для атомно-спектральних методів необхідно готування стандартних розчинів на основі використовуваного буферного розчину. Для спектрофотометричного методу необхідно видалення амонію (аміаку) для елементів, для яких цей заважаючий вплив є критичним	Для атомно-спектральних методів профільований екстракт використовується без необхідності додаткових дій. Для спектрофотометричного методу може знадобитися Нейтралізація проби.

4. Перехід на визначення екологічно доступних форм під час дослідження проб ґрунтів потребує розроблення відповідних нормативів ГДК.

Перспективи використання результатів дослідження. Результати дослідження можуть бути використані у подальшому для розроблення

методичних документів щодо вимірювання вмісту важких металів у пробах ґрунтів з врахуванням рекомендацій, наведених у Пропозиції до Директиви Європейського Парламенту та Ради про моніторинг та стійкість ґрунтів (Закон про моніторинг ґрунтів) ЄС.

Література

1. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / за ред. А.І. Фатєєва і Я.В. Пашенко. Харків, 2003. 71 с.
2. Про затвердження нормативів гранично допустимих концентрацій небезпечних речовин у ґрунтах, а також переліку таких речовин: Постанова Кабінету Міністрів України від 15 грудня 2021 р. № 1325 / Кабінет Міністрів України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1325-2021-%D0%BF#Text> (дата звернення: 27.10.2025)
3. On Soil Monitoring and Resilience (Soil Monitoring Law): Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council 5.7.2023 COM/2023/416 final / European commission. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:52023PC0416> (дата звернення: 27.10.2025)

4. ISO 17586:2016 Soil quality – Extraction of trace elements using dilute nitric acid. Geneva, 2016. 14 p.
5. Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року: Закон України від 28.02.2019 № 2697-VIII / Верховна Рада України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text> (дата звернення: 27.10.2025)
6. Гриценко А.В., Калініченко О.О., Мельников А.Ю., Волков Ю.В., Нікітіна С.В. Проблеми хімічного забруднення ґрунтів півдня України за умов воєнних дій. Ґрунтовий покрив України в умовах воєнних дій: стан, виклики, заходи з відновлення: збірник тез Міжнародної наук.-практ. конф. (Харків, 5 грудня 2023 р.). Харків. 2023. С.36-37. DOI: 10.31073/978-966-540-612-9
7. Андрусишина І.М., Голуб І.О., Демченко В.Ф., Лампека О.Г. Порівняльна оцінка вмісту важких металів у ґрунтах різних міських агломерацій: методологічні підходи до моніторингу довкілля. ENVIRONMENT & HEALTH. 2020. № 4. С. 71-79. <https://doi.org/10.32402/dovkil2020.04.071>
8. Сплодитель А.О., Курасва І.В., Злобіна К.С. Особливості акумуляції важких металів у ґрунтах урбанізованих ландшафтів м. Бровари. Геологічний журнал. 2020. № 2. С. 39-51. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.2.200245>
9. ISO 16729:2013 Soil quality – Digestion of nitric acid soluble fractions of elements. Geneva, 2013. 8 p.
10. МБВ № 081/12-0787-11 Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки рухомих форм свинцю, міді, цинку, кадмію, хрому, кобальту, марганцю із однієї витяжки атомно-абсорбційним методом (полуменева атомізація). Київ, 2012. 20 с.

Дата першого надходження рукопису до видання: 26.10.2025

Дата прийнятого до друку рукопису після рецензування: 28.11.2025

Дата публікації: 15.12.2025