

## РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПО ПРОФІЛЮ ҐРУНТІВ НАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДНОГО ПАРКУ «ЗАЧАРОВАНИЙ КРАЙ»

Проведено визначення вмісту сполук важких металів у ґрунтах лісових екосистем Національного природного парку (НПП) «Зачарований край». Встановлено закономірності розподілу важких металів у ґрунтових горизонтах, а також за територією досліджуваного НПП, на основі чого запропоновані нормативи вмісту цих сполук у ґрунтах даного регіону.

**Ключові слова:** ґрунт, важкі метали, ґрунтові горизонти, гори.

Проведено определение содержания соединений тяжелых металлов в почвах лесных экосистем Национального природного парка (НПП) «Зачарованный край». Установлены закономерности распределения тяжелых металлов в почвенных горизонтах, а также по территории исследуемого НПП, на основе чего предложены нормативы содержания этих соединений в почвах данного региона.

**Ключевые слова:** почва, тяжелые металлы, почвенные горизонты, горы.

A determination of compounds of heavy metals in soils of forest ecosystems of the National Park «acharovany kray». The regularities of distribution of heavy metals in soil horizons, and by area studied national parks, on the basis of which set standards of content of these compounds in soils of the region.

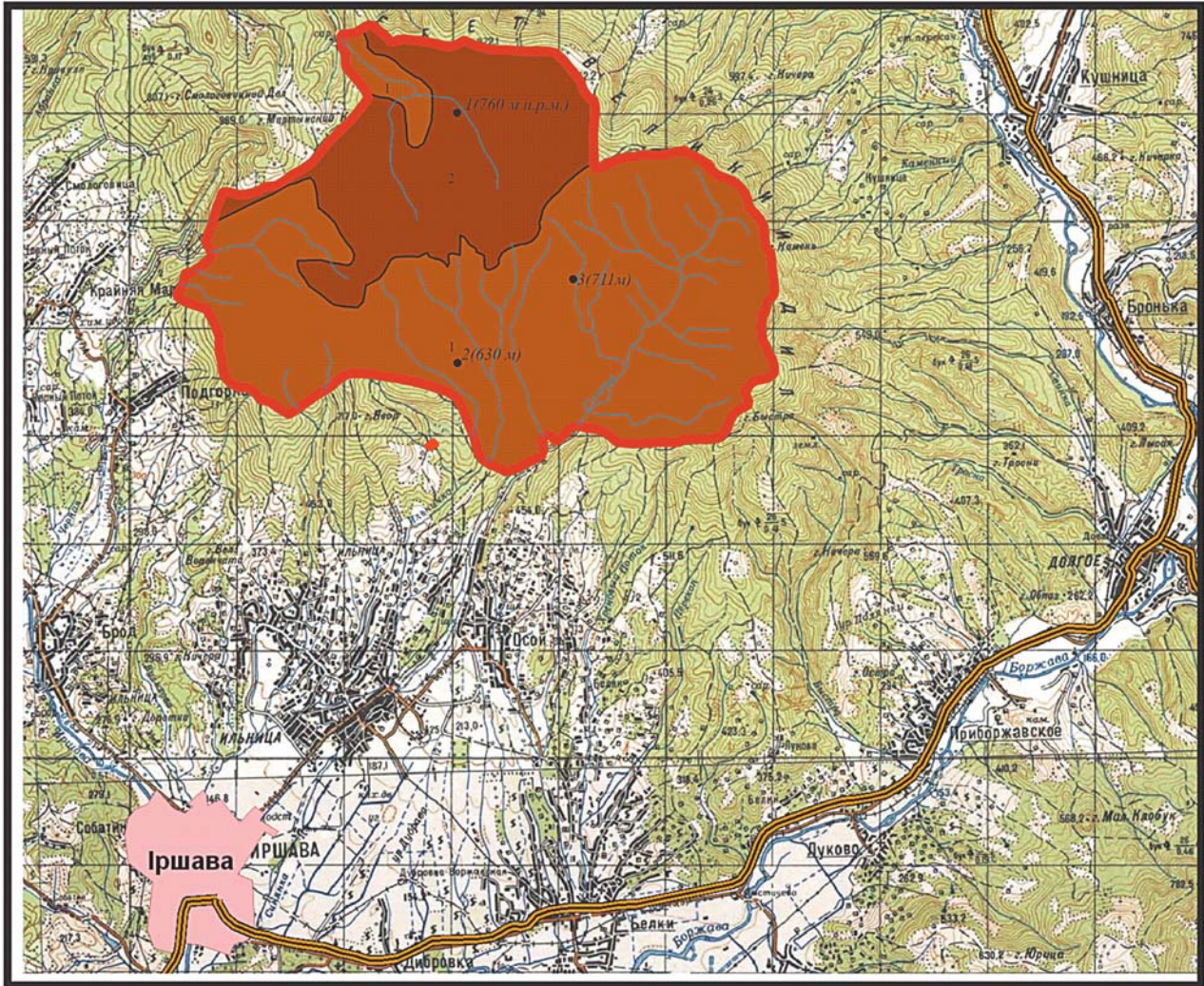
**Key words:** soil, heavy metals, soil horizons, mountains.

**Актуальність теми.** Ґрунти, на відміну від інших лабільних середовищ, таких як повітря та вода, є відносно інертною системою і процеси розсіювання та міграції хімічних інгредієнтів в них протікають повільно. Тому хімічні речовини, в тому числі екотоксиканти, серед яких особливу роль відіграють сполуки важких металів (ВМ), можуть зберігатися в них тривалий час, і залучатися в трофічні ланцюги, що обумовлює довготривалу дію токсикантів. ВМ, окрім високої токсичності, володіють здатністю до біокумуляції та рухливості в об'єктах довкілля, що зумовлює особливу небезпеку їх потрапляння в ґрунти [2,7,9]. Це підвищує ризик виникнення хронічних інтоксикацій в живих організмах, в тому числі в людини. Оцінка медиків і гігієністів та їх висновки щодо підвищеної кількості хворих людей, які проживають в регіонах з високим вмістом сполук ВМ у ґрунтах, у порівнянні з умовно чистими регіонами, за рахунок накопичення сполук ВМ в органах та тканинах з наступною інтоксикацією організму, підтверджує ці дані [10, 12]. Саме тому ґрунти потребують тривалого екологічного моніторингу. Сучасне одержання інформації щодо вмісту ВМ в природних об'єктах є запорукою екологічної безпеки і дозволяє своєчасно та ефективно вжити заходи по попередженню та ліквідації забруднення довкілля екотоксикантами [4].

**Об'єктом дослідження** є моніторинг стану ґрунтів території Національного природного парку (НПП) «Зачарований край» (рис. 1), який знаходиться в Іршавському районі Закарпатської області. Він є найбільшим природно-заповідним об'єктом району і відображає особливості природних умов району в цілому. Тому проведення фонових моніторингу вмісту важких металів території НПП «Зачарований край» є актуальним завданням сьогодення, що дозволить вирішити кілька проблем реалізації ефективного управління в природоохоронній сфері Іршавського району. Дослідження даного об'єкту за даними показниками проводилося вперше, внаслідок того, що статус НПП цей об'єкт набув лише у 2009 р. [19].

Метою даної роботи є оцінка динаміки забруднення сполуками ВМ, розподіл та іммобілізації ВМ у ґрунтах Національного природного парку НПП «Зачарований край».

**Експериментальна частина.** Відбір проб ґрунтів, транспортування та зберігання здійснювалось у відповідності з ГОСТ 17.4.3.01 – 83 [5], а підготовка їх до аналізу – згідно методики [13]. Ґрунти



Умовні позначення

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #e67e22; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></span> 1. Бурі гірсько-лісові неглибокі щебенувато-кам'яністі середньосуглинкові ґрунти</li> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #c0392b; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></span> 2. Бурі гірсько-лісові середньоглибокі та глибокі опідзолені оглеєні щебенувато-кам'яністі важкосуглинкові ґрунти</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: #e67e22; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></span> Межа НПП «Зачарований край»</li> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></span> ● 1(760 м н.р.м.)- точки відбору ґрунтів</li> </ul> |
|---|--|

Рис. 1. Картохсхема ґрунтів НПП «Зачарований край»

для аналізу відбиралися як на вершинах гір, так і вздовж схилів, пошарово. Глибина відбору становила 0–20 см (верхній шар), 20–50 см (середній шар), >50 см (нижній шар). Це дозволяє визначити, як міграційні процеси ВМ в ґрунтових горизонтах, так і їх міграцію в поверхневому шарі по території об'єкту. На рис. 1 представлено із зазначенням типу ґрунту ділянки пробовідбору. Як видно з рис. 1, відстані між точками складають декілька кілометрів, охоплені основні типи ґрунту досліджуваного заповідника, зокрема, 1 – бурі гірсько-лісові неглибокі щебенувато-кам'яністі середньосуглинкові, та 2 – бурі гірсько-лісові, середньо глибокі опідзолені оглеєні щебенувато-кам'яністі, важко суглинкові. Таким чином результати є презентабельні, тобто відображають загальний стан даної території за показниками вмісту ВМ.

Актуальну кислотність (рН) у шарах ґрунту визначали потенціометрично на рН метрі ОР-210/1 у водній витяжці [18].

Вміст ВМ у зразках ґрунту (крім вмісту Меркурію) визначали методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) з комп'ютерною реєстрацією та корекцією фону (дейтерієва лам-



па) на комплексі атомно-абсорбційному КАС-120.1 [1]. Вибір методу базувався на селективності, чутливості та достовірності отриманих результатів щодо визначення ВМ [10]. При виборі параметрів роботи комплексу КАС-120.1 враховували рекомендації [11, 17]. Вимірювання проводили з використанням звичайних графітових кювет. Висушування проби в графітовій кюветі та піроліз (при 550°C протягом 15 с) проводили в потоці аргону, а атомізацію – у режимі «газ–стоп». Визначення металів проводили в таких умовах (довжина хвилі, нм. / ширина щілини, нм.): Cu – (324,8/0,4); Cd – (228,8/0,7); Pb – (283,3/0,4); Zn – (213,9/0,7). Температура атомізації для Кадмію – 2300°C, для Купруму, Плюмбуму та Цинку – 2400°C. Визначення Меркурію проводили методом «холодного пару» на атомно-абсорбційному спектрометрі «С-115М» з використанням приставки «Юлія». Використовували індуктивну лампу, а вимірювання поглинання проводили при довжині хвилі 253,7 нм. Параметри визначення Меркурію аналогічні [6].

**Результати та їх обговорення.** Результати визначення валового вмісту, рухомих форм ВМ та розрахунок відношення рухомої форми ВМ до їх валового вмісту в зразках досліджуваних ґрунтів, відібраних на території НПП «Зачарований край», наведено в табл. 1-2.

Джерелом важких металів у ґрунтах заповідних територій можуть бути гірські породи, на продуктах вивітрювання яких сформувався ґрунтовий покрив. При оцінці валового вмісту важких металів у ґрунтах Національного природного парку «Зачарований край», потрібно виходити з того, що хімічний склад літосфери даної території формується за незначних літологічних та геохімічних відмінностей.

Дані таблиць свідчать, що рівень забруднення різними елементами є різним, а ВМ переважно накопичуються в гумусовому та ілювіальному горизонтах, які насичені коренями рослин. Тому за умов незначного антропогенного чинника, слід очікувати рівномірного розподілу вмісту ВМ у ґрунтах у всіх ділянках пробовідбору. Порівнюючи валовий вміст Cu, Zn, Cd та Pb, можна сказати, що зміни їх концентрацій залежно від горизонту залягання є не рівномірним, що очевидно зумовлено природою даних металів. Так, Cu, Zn, Cd – найкраще акумулюється в ілювіальній частині профілю (20–50 см). Більшість сполук Zn надходить у ґрунти у вигляді важкорозчинних сполук, тоді як сполуки Cu – у формі хімічно активних речовин, здатних взаємодіяти з гумусовими кислотами [13]. Це зумовлено тим, що дані елементи надходять у даний горизонт переважно за рахунок поступової трансформації гірської породи, про що свідчить співвідношення рухомих форм ВМ до їх валового вмісту. Отже, профільний розподіл вмісту даних металів у досліджуваних ґрунтах носить, в основному, рівномірно-акумулятивний характер. Зона мінімального вмісту валової форми Cu, Zn, та Cd локалізується на карбонатному геохімічному бар'єрі. Такий розподіл ВМ можна пояснити будовою профілю, типом ґрунту та біохімічним формуванням цих металів із використанням біохімічної сировини. Залишкова кількість сполук Zn та Cu в ґрунтах має пригнічуючу дію на ріст мікроорганізмів, зменшує ферментативну активність ґрунтів, знижує врожаї сільськогосподарських культур [8]. Накопичення надлишкової кількості сполук Zn негативно впливає на більшість ґрунтових процесів: викликає змінення фізичних та фізико-хімічних властивостей ґрунту, зменшує біологічну діяльність. Сполуки Zn пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів, внаслідок чого порушуються процеси утворення органічної речовини в ґрунтах. Надлишок Zn у ґрунтового шарі утруднює ферментацію розкладання целюлози, дихання, дії уреаз.

На відміну від елементів, які розглядалися вище, вміст сполук Pb зосереджений переважно у верхньому горизонті, причому для цього елемента спостерігається найбільше значення відношення рухомої форми до валового вмісту. Залишкова кількість рухомих форм Pb може мати пригнічуючу дію. Це свідчить про зовнішнє надходження сполук Pb на дану територію, тобто його вміст може бути зумовлений антропогенним надходженням [14], що також підтверджується високим валовим вмістом сполук Pb у верхньому (0–20 см) шарі. Отже, гумусові та ілювіальні горизонти ґрунту виконують роль відповідного бар'єру на шляху потоку шкідливих речовин. Важкорозчинні сполуки Pb переходять в розчинні форми за рахунок кислотності ґрунтів (буде пояснено далі). Джерелом забруднення ґрунтів сполуками цього металу є переважно автотранспорт, який в минулі роки використовував етиленовий бензин, а також пил з підприємств з переробки поліметалевих руд у Румунії. Пил Pb, який знаходиться переважно в оксидній формі в атмосфері, осідає на поверхню ґрунту, сорбується органічними речовинами, мігрує за профілем з ґрунтовими розчинами, але за межі ґрунтового профілю виноситься в

Таблиця 1

Результати визначення валового вмісту рухомих форм ВМ (Zn, Cu, Cd) у ґрунтах Національного природного парку «Зачарований край» (n=6; P=0,95)

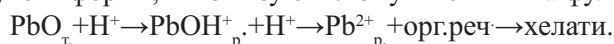
Точки та висоти над рівнем моря	Шар ґрунту	Вміст важких металів в мг/кг												рН
		Zn мг/кг			Cu мг/кг			Cd мг/кг						
		Р.Ф.	В.В.	Р./В.	Р.Ф.	В.В.	Р./В.	Р.Ф.	В.В.	Р./В.				
760-1	Верхній	13,71±0,32	31,22±0,61	0,44	0,29±0,01	15,18±0,32	0,02	0,83±0,03	1,94±0,05	0,43	4,1			
	Середній	15,12±0,33	34,31±0,65	0,44	0,51±0,02	16,03±0,35	0,03	0,44±0,02	2,24±0,05	0,20	3,9			
	Нижній	12,49±0,27	26,28±0,52	0,48	0,22±0,02	13,10±0,28	0,02	0,33±0,01	2,07±0,05	0,16	4,1			
630-2	Верхній	12,17±0,29	27,72±0,51	0,44	0,26±0,01	13,48±0,29	0,02	0,74±0,03	1,72±0,04	0,43	4,7			
	Середній	13,42±0,31	30,47±0,59	0,44	0,46±0,02	14,23±0,32	0,03	0,39±0,02	1,99±0,05	0,20	4,2			
	Нижній	11,09±0,26	23,33±0,46	0,48	0,20±0,01	11,63±0,27	0,02	0,29±0,01	1,83±0,05	0,16	4,2			
711-3	Верхній	12,81±0,28	29,18±0,49	0,44	0,27±0,01	14,19±0,33	0,02	0,78±0,03	1,81±0,05	0,43	4,4			
	Середній	14,13±0,31	32,07±0,61	0,44	0,48±0,02	14,98±0,31	0,03	0,41±0,02	2,09±0,05	0,20	4,2			
	Нижній	11,67±0,29	24,56±0,48	0,48	0,21±0,01	12,24±0,29	0,02	0,31±0,01	1,93±0,04	0,16	3,9			

Примітка: Р./В. – співвідношення рухомої форми до валового вмісту (мг/кг), Р.Ф. – рухома форма, В.В. – валовий вміст

невеликій кількості [18]. У працях [11] також було встановлено, що переміщення Рb за профілем ґрунту відбувається у вигляді хелатних сполук.

Вміст сполук Меркурію є незначний, що й можна було очікувати. Вміст сполук Hg може бути зумовленим, як геохімічною особливістю, так і зовнішнім його надходженням на досліджувану територію, хоча відсутність рухомих форм сполук Hg може свідчити про відсутність останнього. На Закарпатті в Хустському районі біля с. Вишково є поклади кіноварі, яка раніше перероблялася з одержанням ртуті. Тому геохімічна міграція цього елемента можлива. Теоретично сполуки Hg можуть надходити до атмосфери при спаленні кам'яного вугілля, при випаровуванні вод з забруднених водойм, тощо. З повітряними масами сполуки Hg можуть переноситися та відкладатися на ґрунті в окремих районах. Сполуки Hg добре сорбуються у верхніх шарах горизонту різних типів ґрунтів суглинистого механічного складу. Міграція сполук Hg за профілем та вимивання за межі ґрунтового профілю в таких ґрунтах незначна [18].

У роботах [3,15,16] показано, що підвищення кислотності ґрунтового розчину може істотно впливати на рухомість у ґрунті багатьох хімічних елементів, у тому числі токсичних, тим самим активізуючи перехід їх у рослини та міграцію за профілем ґрунту. У кислих ґрунтах (рН<6,5) рухомість таких елементів, як Zn, Cu та ін., значно збільшується. Однак здійснені нами дослідження показують, що актуальна кислотність ґрунтів Національного природного парку «Зачарований край» є високою, тому для компонентів, які мають зовнішнє надходження, зокрема сполук Рb, спостерігається високий вміст рухомих форм. Це можна пояснити тим, що неорганічні сполуки Рb в кислому середовищі переходять у рухомі форми, які зв'язуються з гуміновими та фульвокислотами:



Для інших металів такої суттєвої відмінності не спостерігається, що, очевидно, зумовлено формою перебування цих металів та їх зв'язування в стійкі сполуки. Відмінність висот точок пробовідбору є незначною, а за рахунок охоплення значної площі результати можна перенести на всю територію НПП. Це дозволяє усереднити результати досліджень і прийняти їх за еталонне значення для оцінки стану ґрунтів регіону за показниками стану ВМ. Результати представлені на діаграмі (рис. 2).

Таке усереднення дозволить використати ці результати для паспортизації та картографування даної території, а також при екологічному природоохоронному інспектуванні та екологічному аудиті території району, зокрема при оцінці стану ґрунтів.

**Висновки.** Результати проведення фонових моніторингу вмісту сполук ВМ у ґрунтах НПП «Зачарований край» показали відносну стабільність геохімічної обстановки території, а розподіл металів носить рівномірно-акумулятивний характер. Встановлено, що вміст сполук Zn, Cu, Cd, Hg зумовлений геохімічними особливостями даного регіону, а вміст Рb антропогенним його надходженням.

Усереднені дані по розподілу вмісту ВМ у ґрунтових горизонтах прийняті за еталонні значення при оцінці ґрунтів території району, при природоохоронному інспектуванні та паспортизації даної території.

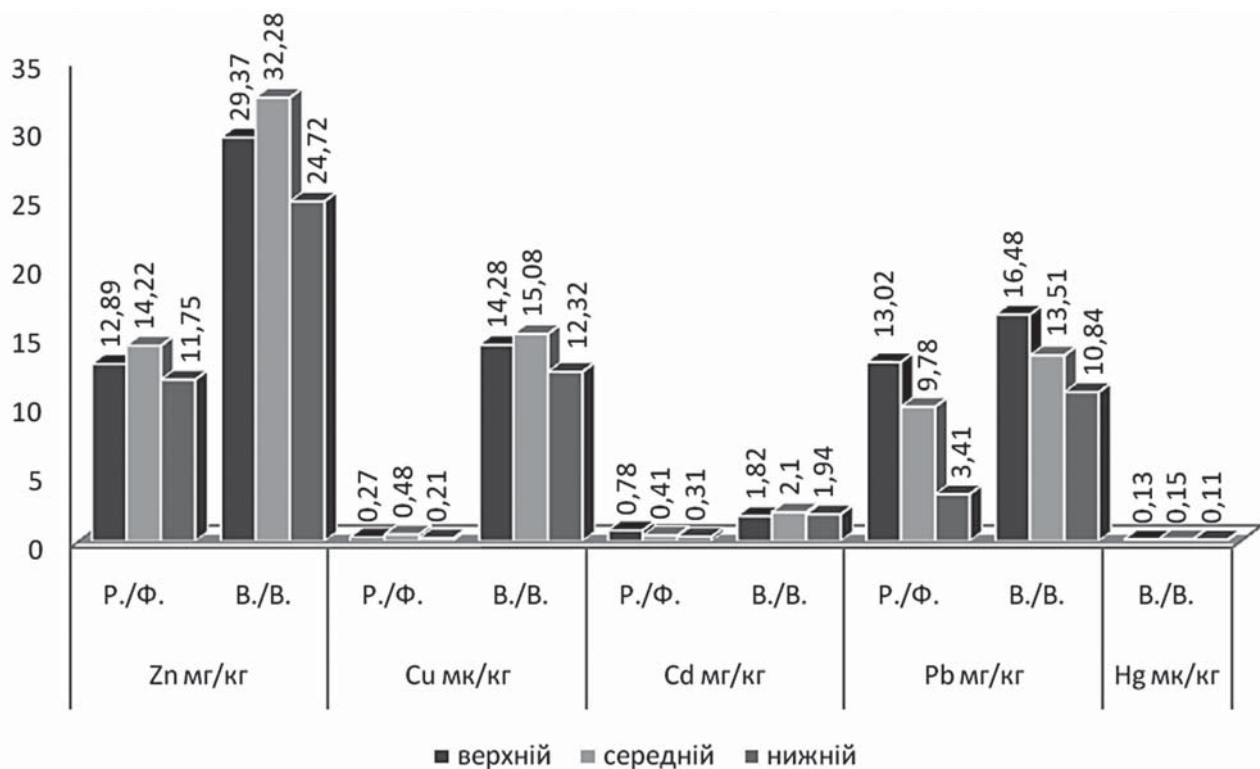
### Література

1. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. – Сумы: АО «Селми», 1997. – 36 с.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / Под ред. В.А.Филова. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
3. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
4. Глазовская М.А. Методические основы эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям / М.А.Глазовская. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 102 с.
5. ГОСТ 17.4.3.01 – 83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. Введен в действие 01.07.1984.
6. ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути. Введен в действие 25.06.1986.
7. Дмитрук Ю. М. Особливості вмісту та розподілу важких металів у ґрунтах / Ю.М. Дмитрук, І.І. Назаренко, М.М. Тураш, П. Г. Назарок // Ґрунтознавство. – 2005. – Т. 6, – № 1–2. – С 53-61.

**Результати визначення валового вмісту, рухомих форм ВМ (Pb, Hg) у ґрунтах  
Національного природного парку «Зачарований край» (n=6; P=0,95)**

Точки та висоти над рівнем моря	Шар ґрунту	Вміст важких металів в мг/кг						рН
		Pb мг/кг			Hg мг/кг			
		Р.Ф.	В.В.	Р./В.	Р.Ф.	В.В.	Р./В.	
760-1	Верхній	13,84±0,28	17,52±0,35	0,79	н/в	0,14±0,01	н/в	4,1
	Середній	10,40±0,23	14,36±0,29	0,72	н/в	0,16±0,01	н/в	3,9
	Нижній	3,63±0,06	11,52±0,26	0,31	н/в	0,12±0,01	н/в	4,1
630-2	Верхній	12,28±0,29	15,55±0,30	0,79	н/в	0,12±0,01	н/в	4,7
	Середній	9,23±0,27	12,75±0,27	0,72	н/в	0,14±0,01	н/в	4,2
	Нижній	3,22±0,07	10,23±0,24	0,31	н/в	0,10±0,01	н/в	4,2
711-3	Верхній	12,93±0,29	16,37±0,33	0,79	н/в	0,13±0,01	н/в	4,4
	Середній	9,72±0,25	13,42±0,28	0,72	н/в	0,15±0,01	н/в	4,2
	Нижній	3,39±0,08	10,77±0,26	0,31	н/в	0,11±0,01	н/в	3,9

Примітка: Р./В. – співвідношення рухомої форми до валового вмісту (мг/кг),  
Р.Ф. – рухома форма (мг/кг), В.В. – валовий вміст (мг/кг), н/в – не виявлено.



**Рис. 2. Середньоарифметичні дані по валовому вмісту та рухомих форм ВМ в Національному природному парку «Зачарований край» (мг/кг) (діаграма)**

Примітка: Р./В. – співвідношення рухомої форми до валового вмісту (мг/кг),  
Р.Ф. – рухома форма (мг/кг), В.В. – валовий вміст (мг/кг)

8. Жемела Г.П. Вміст важких металів у ґрунті та зерні ярого ячменю залежно від внесення мінеральних добрив / Г.П. Жемела, Ю.М. Барат // Науково-виробничий, фаховий журнал. - Полтава: РВВ Полтавської державної аграрної академії, 2008. – Вип. 4. – С. 179-183.

9. Забруднювачі та їх впливи на екологічно вразливі екосистеми верхнього Потисся. Під редакцією Н. Бойко, Ш. Балаші. – Ужгород-Ніредьгаза, 2008. – 380 с.

10. Засекін Д.А. Санітарно-гігієнічне значення ґрунту в отруєнні тварин солями важких металів / Д.А. Засекін // Ветеринарна медицина України. – 2005. – №4. – С. 39-42.

11. Затонская В.М. Некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей и внутренней среды свинцом / В.М. Затонская, Ф.И. Лобанов, Н.В. Макаров // Успехи химии. – 1981. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 693–715.

12. Земляний О. А. Особливості накопичення важких металів органами та тканинами мікромамайлій у різних за ступенем забруднення біоценозах / О.А.Земляний // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Медицина. – 2010. – Вип. 1. – Т. 1. – С. 60–65.

13. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М., Введен в действия 10.08.1992. – 61с.

14. Микроэлементы в окружающей среде / Под ред. П.А. Власюка. – Киев: Наукова думка, 1989. – 260 с.

15. Минеев В.Г. Химизация земледелия и природная среда. – М.: Агропромиздат, 1990. – 287 с.

16. Панас Р.М. Ґрунтознавство: навчальний посібник / Р.М. Панас. – Львів: «Новий Світ-2000», 2006. – 372 с.

17. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах / В.И.Симонова. – Новосибирск: Наука, 1986. – 214 с.

18. Сухарева О.Ю. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Аналіз природних об'єктів харчування». Частина 2. / О.Ю. Сухарева, Я.Р. Базель, С.М. Сухарев. – Ужгород, 2006. – 50 с.

19. Указ Президента України № 343/2009 від 21.05.09 року. О создании национального природного парка «Зачарованный край».

*Поступила в редакцію 3 травня 2012 р.*

*Рекомендував до друку д.ф.-м.н. В.Т. Маслюк*

УДК 551.521.2

<sup>1</sup>Парлаг О.О., <sup>1</sup>Маслюк В.Т., <sup>1</sup>Потоки І.С., <sup>2</sup>Коханюк О.І.

<sup>1</sup>Інститут електронної фізики НАН України, м.Ужгород

<sup>2</sup>Обласна державна лабораторія ветеринарної медицини в Закарпатській області, м.Ужгород

## МОНІТОРИНГ ВМІСТУ ПРИРОДНИХ ТА ШТУЧНИХ РАДІОНУКЛІДІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ҐРУНТУ М. УЖГОРОД

Представлено результати моніторингу вмісту <sup>40</sup>K, <sup>228</sup>Ac, <sup>212</sup>Pb, <sup>208</sup>Tl, <sup>226</sup>Ra, <sup>214</sup>Pb, <sup>214</sup>Bi та <sup>137</sup>Cs у поверхневих шарах ґрунту міста Ужгород. Виміряні значення питомої активності свідчать про їх сталість у більшості точок пробовідбору та відсутність техногенного забруднення.

**Ключові слова:** моніторинг, природні та штучні радіонукліди, гамма-спектрометрія, фонові значення питомої активності.

Представлены результаты мониторинга содержания <sup>40</sup>K, <sup>228</sup>Ac, <sup>212</sup>Pb, <sup>208</sup>Tl, <sup>226</sup>Ra, <sup>214</sup>Pb, <sup>214</sup>Bi и <sup>137</sup>Cs в поверхностных слоях почвы города Ужгорода. Измеренные значения удельной активности свидетельствуют об их постоянстве в большинстве точек пробоотбора и отсутствии техногенного загрязнения.

**Ключевые слова:** мониторинг, природные и техногенные радионуклиды, гамма-спектрометрия, фоновые значения удельной активности.

© Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Потоки І.С., Коханюк О.І., 2013