

УДК 504.05/064+550.424.6 (477.83)

В. В. Карабин¹, А. С. Войціховська², В. Д. Погребенник²

¹ Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів, Україна

² Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Форми знаходження міді у ґрунтах в зоні техногенезу сміттєзвалищ

У статті здійснено аналіз закономірностей поширення різних форм міді у ґрунтах в зоні техногенезу сміттєзвалищ Львова, Трускавця, Борислава та Дрогобича. Усі об'єкти адміністративно знаходяться у Львівській області України. Встановлено, що в ґрунтах Львівського сміттєзвалища купрум (валова форма) присутній у кількості від 3,04 до 124,05 мг/кг за середнього значення 7,2 мг/кг. Концентрація рухомих форм міді в усіх досліджених зразках ґрунтів не перевищує ГДК, а середній вміст близький до фонових значень. Найвищою концентрацією купруму в ацетатно-амонійній витяжці характеризуються ґрунти Львівського та Дрогобицького сміттєзвалищ, причиною цього є природні особливості ґрунтів. Найбільший коефіцієнт концентрації рухомих форм міді зафіксовано у ґрунтах у зоні впливу Трускавецького сміттєзвалища.

Ключові слова: мідь, форми знаходження міді, сміттєзвалище, ґрунт, гранично допустима концентрація, техногенний вплив, Львів, Трускавець, Борислав, Дрогобич.

У населених пунктах України щороку накопичується близько 35 млн м³ твердих побутових відходів, які захоронюють на 770 полігонах загальною площею майже 3 тис. гектарів. У загальному обсязі побутових відходів міститься: 10,3 – 26,4 відсотка паперу, 20 – 40 % – харчових відходів, 0,75 – 3,7 % – деревини, 0,2 – 8 % – текстилю, 1 – 5,8 % – металів, 1,1 – 9 % – скла, 0,6 – 6 % – полімерних відходів та інших речовин [1]. Окрім цих складників, на комунальних сміттєзвалищах України розміщують небезпечні відходи III класу у кількості понад 890 тис. т в рік. Всього відходів III класу небезпеки у звалищах захоронено понад 18 млн т [2].

Внаслідок розміщення твердих промислово-побутових відходів на сміттєзвалищах значні площі земель, часто родючих, відчужуються і виключаються з активного господарського використання. При розміщенні відходів негативний вплив на природне середовище полягає у порушенні ландшафтів, забрудненні ґрунтів, повітряного басейну, поверхневих і підземних вод, що призводить до деградації природних екосистем, зміни умов проживання й стану здоров'я людей. Особливо небезпечне забруднення вод та ґрунтів важкими металами у формах доступних для поглинання рослинами. Одним з таких металів є мідь, яка широко використовується промисловістю і, відповідно, в значній кількості присутня на сміттєзвалищах.

Метою роботи є аналіз закономірностей поширення різних форм міді у ґрунтах в зоні техногенезу сміттєзвалищ.

Об'єктом досліджень є ґрунти в зоні впливу сміттєзвалищ Львова, Трускавця, Борислава та Дрогобича, які адміністративно знаходяться в Львівській області України.

Львівський полігон твердих побутових відходів знаходиться в 3 км на північ від меж міста. Сумарна його площа становить 33,6 га, об'єм – понад 10 млн. тонн. До 1990 року на полігоні складувалися не лише побутові, але й токсичні промислові відходи. Їх кількість за орієнтовними оцінками сягає 2 млн. тонн. З 1990 р. на полігон вивозяться лише промислові відходи 3 та 4 класів небезпеки.

Навколо сміттєзвалища влаштовано обвідну дренажну каналу, яка збирає і транспортує дренажні й дощові води до двох ґрунтових збірників фільтрату сумарним об'ємом приблизно 5000 м³, облаштованих біля його південно-східного підніжжя. На території сміттєзвалища розташовано 3 накопичувачі загальною площею близько 6 га, які містять понад 200 тис. тонн кислих гудронів.

Львівський полігон твердих побутових відходів розташований у складних геоморфологічних, геологічних та гідрогеологічних умовах. Ділянка розміщення полігону приурочена до зони зчленування горбистої височини Розточчя та Малехівського лесового пасма Малого Полісся. У межах цієї території поширені сірі опідзолні, меншою мірою ясно – сірі лісові ґрунти на Малехівському лесовому пасмі й Розточчі та лучні, лучно-болотні, торфувато-болотні

грунти в долинах річок і потоків. За механічним складом вони супіщані, крупнопилувато-легкосуглинкові, піщано-середньосуглинкові. Практично усі вони характеризуються кислою реакцією середовища, що сприяє формуванню рухомих форм багатьох важких металів і їх засвоєнню рослинами.

Територія Дрогобицького, Трускавецького, Бориславського сміттєзвалищ знаходяться в Бориславсько-Покутський зоні Передкарпатського прогину і характеризується значною строкатістю геологічної будови, наявністю багатьох диз'юнктивних порушень, складними геодинамічними і гідрогеологічними умовами, широким розвитком небезпечних екзогенних процесів тощо. На ділянках досліджень домінують дерново-середньо і сильнопідзолисті поверхнево-оглеєні ґрунти на суглинках терас Передкарпаття. Особливістю цих ґрунтів є оглеєність їхнього профілю внаслідок поверхневого перезволоження, низький ступінь насиченості основами, висока кислотність, дуже низький вміст рухомих фосфатів, незадовільний азотний режим і значна концентрація рухомого алюмінію [3].

Площа Дрогобицького сміттєзвалища складає 4,9 га, об'єм відходів – близько 468 тис. тонн, щорічний ліміт надходження відходів – 32 тис. тонн. Бориславське сміттєзвалище займає площу 3 га та об'єм твердих побутових відходів – 427 тис. тонн з лімітом 31 тис. тонн щорічного розміщення відходів. Сміттєзвалище м. Трускавця не функціонує, оскільки Державна екологічна інспекція в Львівській області в 2009 році ухвалила рішення про його зупинення. Площа об'єкта становить 2,7 га, об'єм – 414 тис. тонн.

Методика досліджень. Відбір проб ґрунту проводився згідно ГОСТ 17.4.4.02–84 в 5–15 м. від меж сміттєзвалищ. Відібрано точкові та об'єднані проби.

Визначення рухомих, кислорозчинних та нерозчинних форм важких металів виконано [4] з допомогою методу атомної абсорбції з використанням спектрофотометра С–115–М1. Кислоторозчинні форми важких металів визначали у витяжці з 1М розчином HNO_3 , рухомі форми – з ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8, нерозчинні форми – з 50 % HNO_3 та концентрованим H_2O_2 (аналітик А. С. Войціховська).

Закономірності розподілу купруму в природному середовищі. За даними А. П. Виноградова кларк купруму в осадових породах рівний 57 мг/кг. К. Таркян і К. Ведеполь наводять дещо інші дані, за якими середній вміст купруму в глинах 45 мг/кг, а у карбонатних породах і пісковиках – на порядок менше – 4 мг/кг. За даними А.П. Виноградова і Д.П. Малюги в ґрунтах цього елемента менше ніж в осадових породах, і його середній вміст складає 20 мг/кг [5].

Загалом, вміст купруму в ґрунтах залежить від кількості гумусу, глини [6], ступеня їхньої опідзоленості і вилуговування [7]. Вміст міді в гумусовому шарі ґрунтів Західноукраїнської лісостепової провінції на відносно незабруднених територіях коливається в межах від 120 до 180 мг/кг за середнього значення 145 мг/кг [8]. Найнижчий вміст купруму зафіксовано в темно-сірих опідзолених легкосуглинкових ґрунтах, найвищий – у ясно-сірих середньосуглинкових. Вміст цього елемента в торфовищах та болотних ґрунтах в середньому становить 48 мг/кг. Таким чином, вміст міді в ґрунтах Західноукраїнської лісостепової провінції дуже високий в порівнянні з ґрунтами інших природних зон України. Зокрема, концентрація міді в ґрунтах Українського Полісся коливається від 12 до 18 мг/кг, а сірі лісові ґрунти природних ландшафтів поблизу м. Ірпінь містять лише 4,0 мг/кг міді.

У зоні гіпергенезу цей метал переважно знаходиться в сульфідах і оксиді (куприт) в одновалентному стані. Всі солі одновалентного купруму є сильними відновниками і важко розчинні у воді. Однак за присутності вологи та сірчаного ангідриду (SO_2) мідь окиснюється і покривається зеленовато-сірою плівкою сірчаної кислоти солі, яка вступає в реакцію з хлором утворюючи CuCl_2 . У розчинах хлоридів калію та натрію, а також в аміаку купрум утворює комплексні сполуки типу $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, які здатні поглинати оксиди карбону, утворюючи комплексну сполуку CuCl [9].

Гідроксид-, сульфід міді (II) є нерозчинні у воді, тобто перебувають в недоступних для рослин формах. Нітрат-, сульфат-, ацетат-, фтори-, хлорид-, бромід Cu (II) розчинні солі, які здатні мігрувати в навколишнє природне середовище.

Рухливість міді прямо залежить від вмісту гумусу, фізичної глини, обмінного кальцію [7] і становить від 4,5 до 8,5 % її валового вмісту [6]. Фонова концентрація рухомих форм міді в гумусовому шарі ґрунтів Західноукраїнської лісостепової провінції за даними [8] коливається від 1,7 до 2,8 мг/кг за середнього значення 2,1 мг/кг. Вміст рухомих форм цього металу в гумусовому шарі чорнозему (2,8 мг/кг) в півтора рази перевищує його вміст в опідзолених (1,8 мг/кг) та ясно-сірих ґрунтах (1,7 мг/кг). У торфовищах та болотних ґрунтах концентрація рухомих форм купруму становить 2,2 мг/кг.

Фонова концентрація рухомих форм міді в ґрунтах у районі Львівського сміттєзвалища – 1,39 мг/кг, Дрогобицького – 1,1 мг/кг, Бориславського – 0,35 мг/кг, Трускавецького – 0,62 мг/кг.

Біофіліяльність купруму. В живій речовині кларк міді становить 2 мг/кг [5]. М'язова тканина людини містить $1 \cdot 10^{-3}\%$ купруму, кісткова тканина – $(1-26) \cdot 10^{-4} \%$, у крові є 1,01 мг/л цього металу. Всього організм людини містить в середньому 72 мг міді.

Купрум не концентрується більшістю живих організмів, але присутній в значній кількості біохімічних і фізіологічних процесів, пов'язаних з синтезом білків, вуглеводневим обміном, фотосинтезом тощо. Важлива роль міді – участь у ферментативному каталізі. Цей метал слугує активатором низки реакцій і входить до складу каталізаторів реакцій біологічного окиснення.

Гранично допустима концентрація (ГДК) рухомих форм купруму в ґрунтах – 3,0 мг/кг, орієнтовно допустима концентрація (ОДК) валового вмісту міді в ґрунтах – 55,0 мг/кг [10]. Забруднення валовими формами міді в Російській Федерації рекомендовано оцінювати відносно орієнтовно допустимих концентрацій, які прийняті для різних типів ґрунтів, і коливаються від 33 мг/кг до 132 мг/кг [11].

Токсичність металів загалом та купруму зокрема суттєво залежить від сполук в яких метал присутній. Зокрема, доведено, що присутність гумінових кислот у природних водах забруднених іонами Cu^{2+} , призводить до суттєвого зниження токсичності міді (II) у зв'язку з утворенням комплексних сполук міді з гуміновими кислотами [12]. Але низькою токсичністю характеризуються лише великі за розміром і заряджені комплексні сполуки. Гідроксокомплекси міді, наприклад $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, характеризується високою токсичністю внаслідок здатності легко проникати через мембрану клітин живих організмів унаслідок невеликого розміру і відсутності заряду [13]. За даними [14] купрум у поверхневих водах Дніпра, Дністра і Дунаю знаходиться переважно в лабільних (включаючи вільні гідратовані іони) формах, відсоток яких коливається від 75 до 83 %, відповідно 17–25 % припадає на комплексні сполуки. Серед останніх домінують аніонні комплекси (55–75%).

Технофіліяльність купруму (відношення маси щорічного видобутку елемента до його кларку в літосфері) оцінюють в 10^8 [15]. Мідь входить до сплавів з оловом (бронза), цинком (латунь), нікелем (мельхіор) та широко використовується в електротехніці і транспорті. Природно, що цей метал буде в значних кількостях присутній у місцях складування твердих відходів.

Мінливість вмісту купруму в ґрунтах ділянок досліджень. У ґрунтах Львівського сміттєзвалища купрум присутній в кількостях від 3,04 мг/кг до 124,05 мг/кг. Максимальні вмісти купруму зафіксовані поблизу гудронових озер. У ґрунтах прилеглих до сміттєзвалища сіл (Дубляни, Грибовичі, Малехів, Збиранка), за даними Львівського обласного державного проектно-технологічного центру охорони родючості ґрунтів і якості продукції, вміст купруму варіює від 4,8 мг/кг до 8,15 мг/кг, за середнього значення 7,2 мг/кг.

У ґрунтах поблизу сміттєзвалищ Дрогобича, Трускавця і Борислава купрум присутній у дещо меншій кількості (табл. 1).

Таблиця 1. Мінливість валового вмісту купруму в ґрунтах в зоні техногенного впливу сміттєзвалищ

Об'єкт	Вміст Cu у ґрунтах, мг/кг			
	середнє	мін.	макс.	дисперсія
Львівське сміттєзвалище	14,7	3,04	124,05	630,6
поблизу озер гудронів **	54,4	8,85	124,05	3753,4
поблизу спостережних свердловин*	8,21	3,04	9,95	8,47
Села прилегли до Львівського сміттєзвалища**	7,2	4,8	13,5	5,59
Збиранка**	7,6	7,0	8,15	
Малехів**	7,3	7,0	7,6	
Грибовичі**	7,4	4,8	13,5	
Дубляни**	7,5	7,3	7,7	
Бориславське сміттєзвалище*	3,1			
Дрогобицьке сміттєзвалище*	6,6	4,8	8,4	
Трускавецьке сміттєзвалище*	5,2	3,3	7,2	

Примітка: * – дані Державного управління охорони навколишнього природного середовища в Львівській області (аналітик А.С. Войціховська); ** – дані Львівського обласного державного проектно-технологічного центру охорони родючості ґрунтів і якості продукції, с. Оборощино.

Концентрація купруму в азотнокислотній, ацетатно-амонійній та водній витяжках переважно закономірно зменшується відповідно до дії розчинника (табл. 2).

Таблиця 2. Мінливість вмісту різних форм купруму в ґрунтах в зоні техногенного впливу сміттєзвалищ

Об'єкт (сміттєзвалище)	Вміст Cu у витяжці з ґрунтів*, мг/кг					
	азотнокислий		ацетат-амонійний		водний	
	мін. – макс.	Середнє	мін. – макс.	Середнє	мін. – макс.	середнє
Львівське	2,96–5,21	4,43	0,46–1,62	1,16	0,19–0,47	0,34
Бориславське		2,15		0,28		0,09
Дрогобицьке	5,14–5,81	5,48	0,77–1,57	1,17	0,35–0,41	0,38
Трускавецьке	2,82–4,03	3,43	0,56–1,18	0,87	0,21–0,27	0,24

Примітка: * – дані Державного управління охорони навколишнього природного середовища в Львівській області (аналітик А. С. Войціховська).

Найвищими концентраціями усіх форм міграції купруму характеризуються ґрунти в зоні впливу Львівського сміттєзвалища (рис. 1).

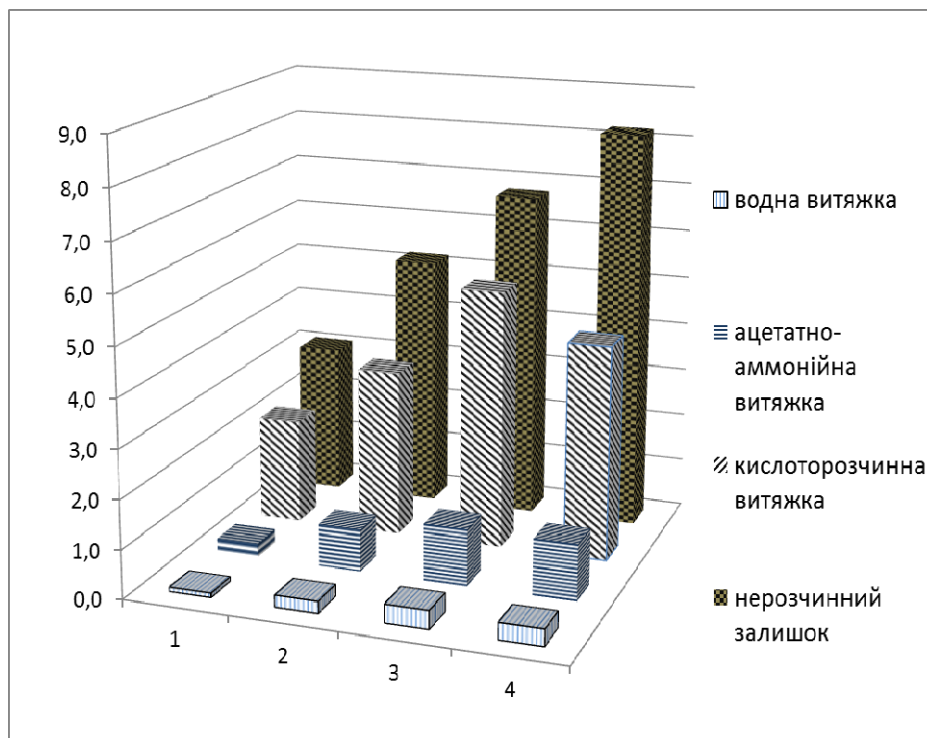


Рис. 1. Мінливість вмісту різних форм купруму у ґрунтах в зоні техногенезу сміттєзвалищ, мг/кг (сміттєзвалища: 1 – Бориславське, 2 – Трускавецьке, 3 – Дрогобицьке, 4 – Львівське).

В усіх досліджених зразках ґрунтів концентрація рухомих форм міді не перевищувала ГДК, але в низці зразків ґрунту у зоні впливу Львівського, Дрогобицького та Трускавецького сміттєзвалищ перевищувала фонові значення. Середній вміст рухомих форм міді на ділянках техногенного впливу сміттєзвалищ близький до фонових значень. Найвищою концентрацією купруму в ацетатно-амонійній витяжці характеризуються ґрунти Львівського та Дрогобицького сміттєзвалищ. Причиною цього є природні особливості ґрунтів, що підтверджують високий вміст рухомих форм міді на незабруднених ділянках. Найбільший коефіцієнт концентрації рухомих форм купруму зафіксовано в ґрунтах у зоні впливу Трускавецького сміттєзвалища – 1,4. Коефіцієнт концентрації міді у ацетатно-амонійній витяжці ґрунтів у зоні впливу Львівського сміттєзвалища становить 0,8, тобто вміст металу на ділянках техногенного впливу є меншим, ніж на незабруднених ділянках.

Таким чином, ґрунти у зоні техногенезу сміттєзвалищ Львова, Борислава і Дрогобича, за нашими даними, перебувають в задовільному стані щодо вмісту валових та рухомих форм міді. Стосовно ґрунтів поблизу Трускавецького сміттєзвалища, то занепокоєння спричинює підвищена концентрація рухомих форм купруму відносно її фонових значень. На цій ділянці доцільно продовжити та деталізувати моніторингові дослідження.

Висновки

1. Вміст валових форм міді в гумусовому шарі ґрунтів фонових ділянок Західноукраїнської лісостепової провінції коливається від 120 до 180 мг/кг за середнього значення 145 мг/кг. Фонова концентрація рухомих форм міді у ґрунтах в районі Львівського сміттєзвалища становить 1,39 мг/кг, Дрогобицького – 1,1 мг/кг, Бориславського – 0,35 мг/кг, Трускавецького – 0,62 мг/кг.
2. У ґрунтах Львівського сміттєзвалища купрум присутній в кількості від 3,04 до 124,05 мг/кг за середнього значення 7,2 мг/кг.
3. В усіх досліджених зразках ґрунтів концентрація рухомих форм міді не перевищує ГДК, але в низці зразків ґрунту у зоні впливу Львівського, Дрогобицького та Трускавецького сміттєзвалищ перевищувала фонові значення. Середній вміст рухомих форм міді на ділянках техногенного впливу сміттєзвалищ близький до фонових значень. Найвищою концентрацією купруму в ацетатно-амонійній витяжці характеризуються ґрунти Львівського та Дрогобицького сміттєзвалищ, що пояснюється природними особливостями ґрунтів. Найбільший коефіцієнт концентрації рухомих форм міді зафіксовано в ґрунтах у зоні впливу Трускавецького сміттєзвалища.

Бібліографічний список

1. Постанова КМУ “Про затвердження Програми поводження з твердими побутовими відходами” від 4 березня 2004 р. – № 265.
2. Статистичний щорічник України за 2009 рік ; ред. О. Г. Осауленка. – К. : Державний комітет статистики України, 2010. – С. 566 // режим доступу: www.ukrstat.gov.ua
3. Природа Львівської області ; ред. Геренчука К. І. – Львів: Видавництво Львівського університету, 1972. – 150 с.
4. Определение содержания тяжелых металлов в пробах почвы. Сборник "Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства." (издание 2-е, перераб. и доп.). – М., 1992. – 238 с.
5. Краткий справочник по геохимии ; ред. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. – М. : Недра, 1970. – 280 с.
6. Воробьева А.К. Распространение меди в почвах Левобережной лесостепи УССР : Автореф. дис. канд. с.-х. наук Укр. н.-и. ин-т почвоведения и агрохимии им. А. Н. Соколовского. – Харьков, 1967. – 26 с.
7. Геохимические особенности и плодородие почв УССР: Сб. статей. – К. : Урожай, 1969. – 200 с.
8. Жовинский Э. Я., Кураева И. В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. – К. : Наукова думка, 2002. – 213 с.
9. Лукашев К. И. Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграции. – Минск : Наука и техника, 1964. – 463 с.
10. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), утв. МЗ СССР от 01.02.85. – № 3210–85.
11. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020–94 "Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах" (Дополнение N 1 к перечню ПДК и ОДК N 6229–91) (утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 27 декабря 1994 г. N 13)
12. Линник П. Н., Щербань Э. П. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминесцентным определением концентрации свободных ионов Cu²⁺ // Экол. химия. – 1999. – Т. 8. – № 3. – С. 168–176.
13. Wagemann R., Barica J. Speciation and rate of loss copper from lake water with implications to toxicity. Water Res. – Vol. 13.. – № 6. – P. 515–523.
14. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции. Линник П. Н., Васильчук Т. А., Линник Р. П. и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 130–145.
15. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М. : Высш. шк., 1988. – 328 с.

Надійшла до редколегії 22.12.11.

В. В. Карабын¹, А. С. Войциховская², В. Д. Погребенный²

¹ Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, Львов, Украина

² Национальный университет "Львовская политехника", Львов, Украина

Формы нахождения меди в грунтах в зоне техногенеза свалок отходов коммунальных предприятий

В статье осуществлен анализ закономерностей распространения различных форм меди в почвах в зоне техногенеза полигонов захоронения коммунальных отходов Львова, Трускавца, Борислава и Дрогобыча. Все объекты административно находятся в Львовской области Украины. Установлено, что в почвах Львовской свалки купрум (валовая форма) присутствует в количествах от 3,04 до 124,05 мг/кг при среднем значении 7,2 мг/кг. Концентрация подвижных форм меди во всех исследованных образцах почв не превышает ПДК, а среднее содержание близко к фоновым значениям. Наивысшей концентрацией купрума в ацетатно-аммонийной вытяжке характеризуются почвы Львовского и Дрогобычского полигонов захоронения коммунальных отходов, причиной чего есть естественные особенности почв. Наибольший коэффициент концентрации подвижных форм меди зафиксирован в почвах в зоне влияния Трускавецкой свалки отходов коммунальных предприятий.

Ключевые слова: медь, формы нахождения меди, грунт, гранично допустимая концентрация, техногенное влияние, Львов, Трускавец, Борислав, Дрогобыч.

V. V. Karabyn¹, A. S. Voitsikhovska², V. D. Pohrebennyk²

¹ Lviv State University of Vital Activity Safety, Lviv, Ukraine

² Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The forms of copper bedding in dump soils of the man-caused area

This article gives us the analysis of various copper forms expansion in dump soils of the man-caused area in Lviv, Truskavets, Boryslav and Drohobych. All objects are located in Lviv region of Ukraine. It has been established that there is copper in the quantity from 3,04 to 124,05 mg/kg at its average value 7,2 mg/kg in Lviv dump soils. In all soil researched samples the concentration of copper movable forms doesn't exceed MPC. An average content of copper movable forms in dump soils of the man-caused area is close to its background parameter. The highest copper concentration in acetate-ammonium extract has been found in the soils of Lviv and Drohobych dumps, through natural peculiarities of their soils. The highest concentration coefficient of the movable copper forms has been found in Truskavets dump soils.

Keywords: copper, copper forms of occurrence, soil, maximum permissible concentration, the influence of man-made, Lviv, Truskavets, Boryslav, Drohobycz.