

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО СТАНУ ЯКОСТІ ВОД БАСЕЙНУ РІЧКИ СІВЕРСЬКИЙ ДОНЕЦЬ ЧЕРЕЗ ВИЗНАЧЕННЯ ПР ВРД

Рацлав В. В.

ВСТУП

Басейн річки Сіверський Донець знаходиться в найбільш індустріалізованому районі країни та є важливішою й головною водною артерією сходу України. Він забезпечує потреби у воді не лише населення, але й сільського господарства та промислового комплексу Луганської, Донецької та Харківської областей. Значна частина річки межує з лінією зіткнення та зазнає екологічних порушень і катаклізмів від безпосереднього впливу військових дій. Окрім впливу військової техніки, використання боєприпасів загрозу довкіллю спричиняють аварії та забруднення промислових підприємств регіону. Військовий конфлікт на сході України призвів до цілої низки таких небезпечних подій та наслідків:

- забруднення довкілля та впливи на ґрунти та ландшафти;
- погіршення стану поверхневих і підземних вод;
- шкода рослинному й тваринному світу.

Отже, на замовлення Управління ООН із координації гуманітарних питань (УКГП ООН) швейцарські фахівці провели польову оперативну експрес-оцінку небезпеки можливих подій та аварій уздовж лінії зіткнення та комплексний аналіз стану діяльності компанії «Води Донбасу» щодо джерел ризику водопостачання регіону¹.

Особливо гострою проблемою водних запасів є забруднення підземних водоносних горизонтів викидами вугільного виробництва, яке відбувається через закриття та затоплення шахт, що не працюють. Унаслідок цього виснажується поверховий водотік, який гідравлічно зв'язаний із водоносним горизонтом. Отже, відбувається забруднення та зневоднення всієї території

¹ Оцінка екологічної шкоди та пріоритети відновлення довкілля на сході України. Київ : ВАІТЕ. 2017. С. 87–88.

Донбасу. Польові дослідження довели, що останнім часом за вмістом значної частки мінералізації та іонів важких металів такі води непридатні для питного та технічного водопостачання². Для попередження масштабної катастрофи, на нашу думку, необхідно ввести екологічний, економічний, політичний та інші принципи регулювання щодо охорони та відтворення водних запасів. Досягнення мети дослідження, можливо, приведе до поліпшення екологічної ситуації в басейні річки Сіверський Донець та сприятиме прийняттю екологічно зважених оперативних і стратегічних рішень, які покращать екологічну ситуацію в країні.

Екологічний стан водних ресурсів Донбасу не є «добрим», попередні дослідження підтвердили, що майже чотири роки у всі сезони води Сіверського Дінця не очищувались повністю та мали незадовільну прозорість, яка не перевищувала більше 0,5 м, а це насамперед залежить від їх здатності до самоочищення. Дослідження та аналіз стану поверхневих вод проводилися відповідно до водних стандартів згідно з Директивою про стандарти якості довкілля (ДСЯД 2013/39/ЄС)³, дослідження з моніторингу екологічних стандартів якості біоти та донних відкладів із низки різних пріоритетних забруднювачів і речовин з різними фізико-хімічними властивостями відповідно до Директиви про стандарти якості довкілля (ДСЯД 2013/39/ЄС) і спільною стратегією впровадження водної рамкової Директиви (2000/60/ЄС). Під час занурювання в різних точках відбору проб (ТВП) було помічено, що донні відклади досягли майже 0,3–0,5 м за останні чотири роки, найбільше замулюються зимовалі ями (1–1,5 м), всюди на дні ріки лежить шар мулу. Відповідно до Директиви 2013/39/ЄС, у біоті було знайдено високу концентрацію хімічної речовини бензойна кислота (продукт розпаду пестицидів карбофуран та пластифікатор диетилфталат), у донних відкладах найвищу концентрацію має аденін.

Значний внесок у розвиток гідрохімії здійснили відомі вчені-гідрохіміки, зокрема українські, такі як В. Пелешенко й В. Хільчевський, які створили перший в Україні базовий підручник «Загальна гідрохімія» (1997 рік); російські, такі як О. Алєкіна (1970 рік), А. Ніканорова (1989, 2001 роки), а також інші автори навчальних видань із гідрохімії, опублікованих у різні роки.

² Сіверський Донець: Басейн Здоров'я – людям життя! Київ, ВАІТЕ, 2018. С. 30.

³ Водний Кодекс України / ВВР України. 1995. № 213/95.

Проблеми ефективного державного управління водними ресурсами, природокористуванням та охороною природного середовища досліджувались у наукових працях Б. Барановського, В. Голяна, Б. Данилишина, І. Драгана, Т. Клауссена, Т. Іванової, В. Шашука, М. Хвесика, А. Яцка, О. Яроцької та інших науковців. Більшість цих праць присвячено питанням оцінки екологічного стану водних ресурсів за допомогою гідробіологічних методів дослідження.

Новизна. Відповідно до методики проведення хімічного аналізу та згідно з водним законодавством виконано моніторинг та екологічну оцінку стану поверхневих і підземних вод, донних відкладів і біоти в річці Сіверський Донець.

Методологічне або загальнонаукове значення. Визначення екологічного стану басейну річки та оцінки якості водних об'єктів має вагоме значення для наукових досліджень і практичних потреб. Розв'язання задач дослідження, можливо, приведе до поліпшення екологічної ситуації в басейні річки Сіверський Донець.

Так, за час конфлікту на сході країни неодноразово відбувалося порушення водопостачання та водовідведення на території Донбасу, які супроводжувалися скидами забруднювальних речовин у басейні річок та водосховищ. Результати проведених досліджень Сіверсько-Донецьким басейновим управлінням водних ресурсів (БУВР) показали підвищення концентрації азоту й фосфору у воді річок Сіверський Донець, Клебан-Бик, Бахмутка і Кальміус⁴.

1. Моніторинг і хімічний аналіз проб поверхневих і підземних вод басейну річки Сіверський Донець

Моніторинг проб поверхневих вод басейну було зосереджено на визначенні пріоритетних речовин Водної рамкової директиви (ПР ВРД) для оцінки хімічного стану досліджуваних вод Сіверського Дінця через визначення відповідних граничних значень, установлених відповідно до Директиви 2013/39/ЄС. Вісім проб поверхневих вод було піддано цільовому аналізу для вибраних пріоритетних речовин Водної рамкової директиви (ПР ВРД). Цільовий скринінг (>2 400 речовин), скринінг щодо підозрюваних речовин (>40 000 речовин) та нецільовий скринінг проводилися методами LC-HR-MS, LC-MS/MS, GC-HR-MS та GC-MS.

⁴ Білоцерківська Н., Сидоренко І. Якісний аналіз вод басейну р. Сіверський Донець за гідрохімічними показниками. *Водне господарство*. 2018. № 5. С. 50.

Аналізи LC-ESI-QTOF-MS проводилися з використанням ультрависокої ефективної рідинної хроматографічної системи (UHPLC) з насосом HPG-3400 разом з мас-спектрометром QTOF, GC-EI-MS (SIM), виконувалися на “Agilent HP-7890 GC”, обладнаному багаторежимним входом, під’єднаним до одноквадрупольного мас-спектрометра “Agilent-5975C”.

Опис ділянок відбору проб, а також методику, що використовувалася для визначення ПР ВРД для оцінки хімічного стану досліджуваних вод, наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Ділянки відбору проб поверхневих вод

Ділянки для аналізу стану підземних вод	Дата відбору проби	Координати ШИР, ДОВГ	Місто
1-р. Сів. Донець, 944 км, с. Огурцово, кордон із Російською Федерацією	26 вересня 2018 року	50.297632,36.859019	Огурцово
2-р. Уди, 3 км, гирло, с. Есхар	26 вересня 2018 року	49.788775,36.437593	Есхар
3-р. Оскіл, 9 км, с. Червоний Оскіл	26 вересня 2018 року	49.170724,37.437593	Оскіл
4-р. Сів. Донець, 522 км, Райгородська гребля	24 вересня 2018 року	48.914543,37.752196	Райгородок
5-р. Казений Торець, 1 км, гирло, с. Райгородок	25 вересня 2018 року	48.899642,37.745823	Райгородок
6-р. Кривий Торець, гирло Карлівська гребля (притока р. Казенний Торець)	24 вересня 2018 року	48.602686,37.561002	Дружківка
7-р. Бахмутка	25 вересня 2018 року	48.924505,38.042517	Дронівка
8-р. Сів. Донець, 428 км, униз від Лисичанська	25 вересня 2018 року	48.916650,38.453686	Лисичанськ

Методи, використані для вибраних ПР ВРД

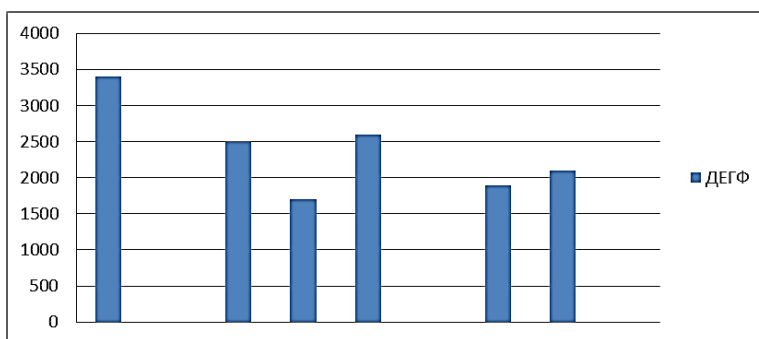
№	Цільові аналіти	Використані методи та прилади
1	2	3
1	Трифлуралін	Зміни: STNENISO 6468_SBSE/LVI-GC-MS (SIM), акредитовано відповідно до ENISO/IES 17025:2005
2	Алахлор	
3	Симазин	
4	Атразин	
5	ГХЦГ-альфа	
6	ГХЦГ-бета	
7	ГХЦГ-гама	
8	ГХЦГ-дельта	
9	Хлорпірифос-етил	
10	Пара-пара-ДДТ	
11	Хлорфенвінфос	
12	Загальний ДДТ (ізомери пп ДДТ, ДДД, ДДЕ)	
13	Алдрин	
14	Діелдрин	
15	Ендрин	
16	Ізодрин	
17	Ендосульфан (два ізомери)	
18	Дикофол	
19	Алконіфен	
20	Біфенокс	
21	Цибурин	
22	Циперметрин	
23	Гептахлор та гептахлорепоксид	
24	Тербутрин	
25	Дихлорвос	
26	Ізопротурон	
27	Діурон	
28	ПФОС	
29	Антрацен	SBSE/LVI-GC-MS (SIM), акредитовано відповідно до ENISO/EC 17025:2005
30	Бензо(а)флуорантен	
31	Бензо(б)флуорантен	
32	Бензо(к)флуорантен	
33	Бензо(g, h, i)перилен	
34	Флуорантен	
35	Індено(1, 2, 3-cd)пирен	

Продовження таблиці 2

36	Нафталін	
37	ДЕГФ	
38	Пентахлорбензол	
39	Пентахлорфенол	
40	Гексахлорбензол	
41	Нонілфеноли	
42	Октилфеноли	
43	ТБТ	
44	1,2-Дихлоретан	Headspace-GC-MS (SIM) акредитовано відповідно до ENISO/IEC 17025:2005
45	Дихлорметан	
46	Трихлоретан	
47	Трихлорметан	
48	Трихлорбензолін	
49	Гексахлорбутадієн	
50	Тетрахлорид вуглецю	
51	Бензол	
52	Pb	ICP-MS акредитовано відповідно до ENISO/EC 17025:2005
53	Cd	
54	Ni	
55	Hg	
56	Fe	
57	Cu	
58	Zn	
59	St	
60	Cr	
61	Ti	
62	V	
63	Ba	
64	Mn	
65	Li	

Дванадцять ПР ВРД було проаналізовано в усіх пробах. У жодній з них не було виявлено значень, які би значно перевищували відповідну НМК. Проби з ділянок відбору проб 1 і 6 містили дихлорметан на рівні концентрацій між МВ (0,03 мкг/л) та НМК (0,1 мкг/л). Ділянка відбору проб 2 містила 1, 2, 3-трихлорбензол в інтервалі між МВ (0,01 мкг/л) та

НМК (0,04 мкг/л). Ці концентрації були нижче АА-EQS дихлорметан (20 мкг/л). Серед проаналізованих 35 сполук хлорпірифос-етил (АА-EQS, 0,03 мкг/л) був виявлений у точці відбору проб 2 з концентрацією 0,01 мкг/л, а також діурон (АА-E QS, 0,2мкг/л) із концентрацією 1,37 мкг/л. Однак ці концентрації мають допустимі значення за EQS і не створюють загрози екосистемі. Не так добре з промисловими забруднювачами, адже ця група містить 3 сполуки. ДЕГФ, поширений пластифікатор, який визначався в 6 з 8 точок відбору проб, в усіх випадках його надлишок перевищував АА-EQS (1,3 мкг/л), найсильніше перебільшення зареєстровано на ділянці відбору проб (13,27 мкг/л) (рис. 1).



ТВП 1 ТВП 2 ТВП 3 ТВП4 ТВП 5 ТВП 6 ТВП7 ТВП8

Рис. 1. Концентрація Ди/2-етил/фталату (нг/л)

Кращими є показники ПАВ, адже жоден із 16 досліджуваних не був присутній у жодній пробі. Концентрації ПАВ у воді, як правило, низькі, а для їх визначення потрібно застосувати альтернативні методи діагностування.

Непогані показники щодо сполук трибутилова, адже усі водні екстракти, піддані аналізу, не перевищили значення EQS.

Досліджувані елементи металів об'єднано у такі дві групи:

- 1) метали – ПР відповідно до ВРД: Cd, Ni, Hg, Pb;
- 2) інші метали та металоїди: Ba, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Sr, Ti, V, Zn.

Значення EQS окремих металів, як зазначено в Директиві 2013/39/ЕС, виражаються як концентрації в розчинній фракції. Результати свідчать про те, що проба з ділянки відбору проб 7 містила всі чотири метали, а Ni мав найвищу концентрацію

(1,7 мкг/л), що майже вдвічі менше, ніж його EQS. У жодній пробі не було виявлено перевищення EQS металів ПРВРД. Серед металів із групи 2 найвища частота появи (>65%) простежувалася для Ва, Fe, Li, Sr, Zn. Стронцій простежувався в найвищих концентраціях у діапазоні від 85,6 мкг/л до 3 977 мкг/л (ділянки відбору проб 7). Концентрація літію також була високою, а максимальне значення досягало 43,1 мкг/л (ділянки відбору проб 7).

Три з восьми екстрактів поверхневих вод було піддано аналізу з використанням широкого цільового методу LC-HR-MS та скринінгом більш ніж 2 400 сполук із різних груп, такі як фармацевтичні препарати, пестициди, засоби особистої гігієни, промислові забруднювачі, антипірени. Найвищі концентрації (>50 нг/л) простежувалися для таких сполук, як бісфенол А (ПБК 240 нг/л, 526 нг/л, ТВП 4), метаформін (ПБК 25,74 мкг/л, 506 нг/л, ТВП 4), антипірін 4-форміламіно (161 нг/л, ТВП 4), фталат-бензилбутил (153 нг/л, ТВП 1), цитарабін (81,9 нг/л, ТВП 1), прометрин (ПБК 8,5 нг/л, 49,7 нг/л ТВП 4). Деякі сполуки зафіксовані концентрацією дуже близько до їх значень ПБК, зокрема імідаклоприд (ПБК 8,3 нг/л, 13,1 нг/л –ТВП 8), тербутилазін (ПБК 60 нг/л, 52 нг/л –ТВП 8) і тіаклоприд (ПБК 10 нг/л, 3,6 нг/л –ТВП 4). Бісфенол А був сполукою з найвищою зареєстрованою концентрацією 526 нг/л на ділянці відбору проб 8, що значно перевищує значення ПБК. Концентрація гербіциду прометрину перевищила його ПБК 8,5 нг/л у точці відбору проб 4 (49,7 нг/л) та ТВП 8 (40,9 нг/л).

Бісфенол А було виявлено на всіх майданчиках (частота появи (ЧП) становить 100%). Бісфенол А переважно використовується для синтезу пластмас. Його ПБК було отримано з бази даних “NORMANECOTOX” (240 нг/л). Він визначався в усіх пробах поверхневих вод у діапазоні від 23,1 нг/л (точка відбору проб 8) до 119 нг/л (точка відбору проб 4). Навіть попри те, що його значення ПБК не було перевищено, він, безумовно, є сполукою, що викликає занепокоєння. Усі виявлені пестициди та фармакологічні препарати слід розглянути на доцільність їх включення до подальшого дослідницького моніторингу.

Дослідження та моніторинг хімічного стану підземних вод басейну присвячувалися визначенню забруднювачів за наявними стандартами якості підземних вод згідно з Директивою про підземні води (ДПВ) і проводилися за чотирма пробами підземних вод. Опис ділянок відбору проб, а також методику, що використовувалася для визначення попередньо вибраних параметрів, наведено в табл. 3, 4.

Таблиця 3

Ділянки відбору проб підземних вод

Місця для аналізу стану підземних вод	Дата відбору проби	Координати ШИР, ДОВГ	Місто
10-Попаснянський район, Сиротине (Луганська область)	25 вересня 2018 року	48.90000000, 38.51666667	Лисичанськ
11-Кремінський район, Стара Краснянка (Луганська область)	25 вересня 2018 року	49.03638889, 38.32444444	Рубіжне
11-Кремінський район, Стара Краснянка (Луганська область)	24 вересня 2018 року	48.49111111, 38.29444444	Миронівський
13-Новгородський ТОВ НВО, лівий берег р. Кривий Торець	24 вересня 2018 року	48.33211, 37.827222	Новгородське

Таблиця 4

Методи, використані для вибраних параметрів підземних вод

№	Цільові аналіти	Використані методи та прилади
1	Розчинений кисень (РК)	Багатозондовий польовий пристрій
2	Питома провідність (електропровідність)	
3	рН	
4	Миш'як	Спектрофотометрію акредитовано відповідно до ENISO/EC 17025:2005
5	Аміак	Спектрофотометрію акредитовано відповідно до ENISO/EC 17025:2005
6	Кадмій	ICP-MS акредитовано відповідно до ENISO/IEC 17025: 2005
7	Свинець	
8	Ртуть	
9	Нітрати	Спектрофотометрію акредитовано відповідно до ENISO/EC 17025:2005
10	Нітрити	
11	Хлориди	
12	Сульфати	
13	Фосфор (загальний), ортофосфати	
14	Трихлоретилен	Headspace-GC-MS (SIM) акредитовано відповідно до ENISO/IEC 17025:2005
15	Тетрахлоретилен	

Особливу увагу було зосереджено на нітратах і перевищенні їх стандарту якості за ДПВ (СЯ, 50 мг/л). Усі чотири зразки було піддано цільовому та нецільовому скринінгу за методом LC-HRM, щоб виявити забруднення пестицидами, включаючи продукти їх перетворення. Решту аналізів було зосереджено на регульованих забруднювачах та дотриманні їх граничних значень і показників, для яких країни-члени ЄС повинні встановити граничні значення. До останньої групи було включено сполуки/параметри, такі як метали (As, Cd, Pb та Hg), летючі органічні сполуки (трихлоретилен та тетрахлоретилен), загальні фізико-хімічні параметри (рН, розчинений кисень і провідність) та розчинені поживні речовини (аміак, хлориди, сульфати, ортофосфати, нітрити).

Результати. Нітрати.

У Директиві ДПВ 2006 /118 ЄЕС зазначено, що «підземні води або група підземних вод вважаються такими, що відповідають умовам доброго хімічного стану, якщо значення стандартів якості підземної води або груп підземних вод, наведених у Додатку I, і відповідні порогові значення, встановлені відповідно до Статті 3 та Додатку II, не перевищено в жодному з контрольних пунктів у цих підземних водах або групі підземних вод».

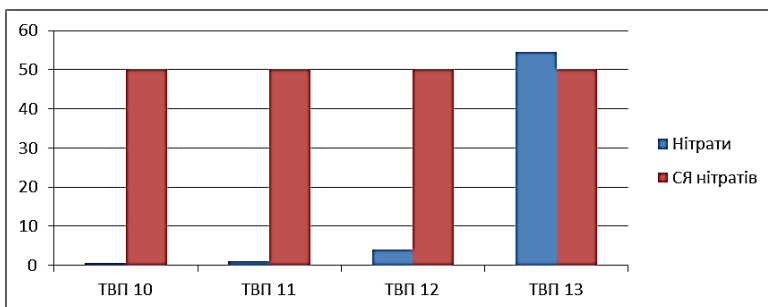


Рис. 2. Огляд концентрацій нітратів у пробах підземних вод, зібраних у басейні р. Сіверський Донець

На рис. 2 показано результати визначення нітратів у чотирьох пробах підземних вод; у 3 з 4 проб концентрація була меншою, СЯ становить 50 мг/л. СЯ було перевищено в точці відбору проб 13 (54,5 мг/л), що вказує на те, що хімічний стан відповідної водойми не є добрим.

Загальні фізико-хімічні параметри.

рН.

Не було зафіксовано значних відхилень від середнього значення рН (7,65). Діапазон рН показав позитивну буферну ємкість води, різниця між найвищим та найнижчим значенням рН в усіх вимірних пробах становила 0,4.

Розчинений кисень.

Розчинений кисень характеризує рівновагу між процесами, що споживають кисень. Найменше значення РК було виміряне в точці відбору проб 12 (7,99 мг/л), а найбільший вміст кисню було зафіксовано в точці відбору проб 10 (11,44 мг/л).

Провідність.

Значення провідності перебували в діапазоні від 138 мкСм/см до 169 мкСм/см. Найнижче значення зафіксовано в точці проб 10, а найвище – у точці відбору проб 12. Отримані результати перебувають у типовому діапазоні, очікуваному для проб підземних вод.

Інші забруднювачі підземних вод (нітрити, аміак, хлориди, сульфати, ортофосфати та загальний фосфор).

Загальний вигляд наявності інших забруднювачів підземних вод наведено на рис. 3. Оцінка отриманих результатів вимагала порівняння з граничними значеннями, які можуть бути встановлені на національному рівні. Для прикладу було використано словацькі граничні значення для підземних вод у басейні р. Горнад. У верхній частині рис. 3 показано конкретні концентрації сульфатів та хлоридів в усіх чотирьох точках відбору проб підземних вод.

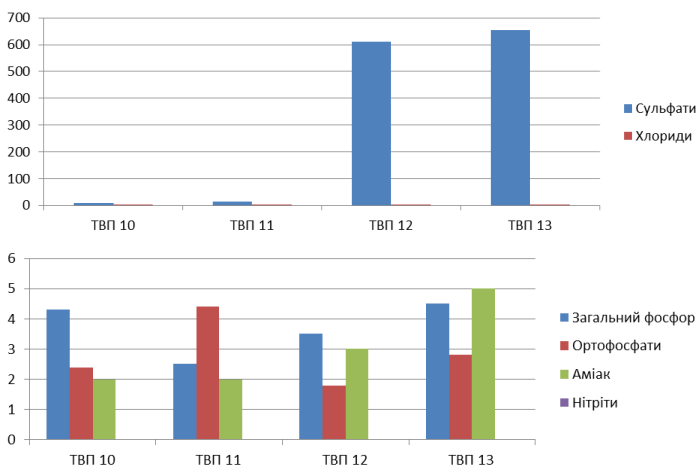


Рис. 3. Огляд концентрацій інших забруднювачів у пробах підземних вод басейну р. Сіверський Донець

Рівні концентрації в точках відбору проб 10 та 11 значно нижчі за ці обмеження. Найбільше перевищення обох параметрів було зафіксовано в точці відбору проб 13, адже сульфати складають 653 мг/л, а хлориди – 240 мг/л. Граничні величини також були перевищені на ділянці відбору проб 12 (сульфати становлять 610 мг/л, а хлориди – 154 мг/л).

Летючі органічні сполуки.

Штучні синтетичні речовини, такі як трихлоретилен та тетрахлоретилен, в усіх пробах мають значення нижче нижньої межі квантифікації (НМК) 1 мкг/л.

Метали.

Pb виявлено в усіх пробах у концентраціях від 7,5 нг/л (точка відбору проб 10) до 18,9 нг/л (точка відбору проб 12). Концентрації всіх інших металів були нижчими за НМК відповідних методів.

Цільовий скринінг, метод LC-HRMS

Усі екстракти підземних вод було проаналізовано з використанням широкого цільового методу LC-HRMS із перевіркою кожної проби на наявність більш ніж 2 000 контрольних сполук, що охоплюють різні групи, такі як фармацевтичні препарати, пестициди, засоби особистої гігієни, промислові забруднювачі, препарати, що викликають залежність, антипірени, повний перелік цільових сполук подано в Додатку V. Сполуки, виявлені щонайменше в одній пробі, наведено в табл. 5.

Найбільша кількість виявлених сполук простежувалась у точці відбору проб 11 (6). Усі виявлені сполуки належать до груп пестицидів (анабазин, бентазон, ДНФ, динотреб, металохлор), промислових забруднювачів (3,5-дибром-4-гідроксибензойна кислота, пластифікатор бісфенол А), засобів особистої гігієни та фармацевтичних речовин (антипірин-4-ацетамідо, карбамазепін, котонін, ДЕТА, метформін).

Бісфенол А було виявлено на всіх майданчиках (ЧП становить 100%). Бісфенол А переважно використовується для синтезу пластмас. Його ПБК було отримано з бази даних “NORMANECOTOX” (240 нг/л). Він визначався в усіх пробах підземних вод у діапазоні від 23,1 нг/л (точка відбору проб 13) до 119 нг/л (точка відбору проб 12). Навіть попри те, що його значення ПБК не було перевищено, він, безумовно, є сполукою, яка викликає занепокоєння. Усі виявлені пестициди та фармакологічні препарати

слід розглянути на доцільність їх включення до подальшого дослідницького моніторингу⁵.

Таблиця 5

Зведена таблиця цільових сполук, визначених у пробах підземних вод; <НМК означає, що виявлена речовина мала значення, яке перевищує МВ, але не може бути кількісно визначена

Аналіт	Вода 10 К (нг/л)	Вода 11 К (нг/л)	Вода 12 К (нг/л)	Вода 13 К (нг/л)	ПБК (нг/л)
Анабасин	1,03	1,87	<МВ	<МВ	64 800
Антипирин-4-ацетамідо	<МВ	<МВ	13,6	<МВ	100 000
Бентазон	<МВ	<МВ	<МВ	7,87	100
Бензойна кислота-35-дибром-4-гідроксид	<МВ	<МВ	<МВ	54,0	9 220
Бісфенол А	76,7	26,8	119	23,1	240
Карбамазепін	<МВ	<МВ	<НМК	2,03	50
Котинін	2,40	3,19	<МВ	<МВ	10 000
ДЕТА (Діетилтолуамід)	5,62	0,96	<МВ	<МВ	88 000
Динітрофенол-2-4-(ДНФ)	<МВ	2,59	<МВ	<МВ	4 000
Дінотерб	<НМК	0,70	<МВ	<МВ	30
Метформін	37,5	25,3	<МВ	<МВ	25 740
Метолахлор	<МВ	<МВ	6,63	<МВ	200
Метолахлор-ESA	<МВ	<МВ	15,0	<МВ	8 630

2. Моніторинг і хімічний аналіз проб донних відкладів і біоти вод басейну річки Сіверський Дінець

Моніторинг проб донних відкладів визначалась на ділянках відбору проб, де здійснювався цільовий скринінг поверхневих вод басейну Дінця (табл. 1) через визначення відповідних граничних значень відповідно до Директиви 2013/39/ЄС, а також спільною стратегією впровадження водної рамкової Директиви (2000/60/ЄС). Екстракти з восьми проб донних відкладів було проаналізовано декількома методами на основі GC-MS, а також перевірено на наявність металів ICP-MS (табл. 2).

⁵ Рацлав В. Дослідження хімічного стану якості з проблемами екологічного використання підземних вод басейну річки Сіверський Донець. *Екологічні науки*. 2020. № 28. 178 с.

Для дослідження вибрано групу неполярних пестицидів, з яких лише два пестициди із двадцяти двох аналізованих було знайдено і виявлено, а саме ДДТ та ДДЕ, заборонені до використання в Європі з 1972 року. Їх виявлено в пробах ТВП 8 (ДДД становить 12,5 мкг/кг, а ДДЕ – 24,78 мкг/кг) та ділянці ТВП 9 (ДДД становить 10,33 мкг/кг, а ДДЕ – 18,43 мкг/кг).

Усі зразки донних відкладів було забруднено ДЕГФ, концентрації варіювалися від 711 мкг/кг ТВП 2 до 3 228 мкг/кг ТВП 6. Для захисту організмів у специфікації пріоритетних речовин ДЕГФ від 2005 року наведено пропозицію щодо специфічних стандартів якості в донних відкладах 100 мг ДЕГФ/кг. Усі проби продемонстрували концентрацію значно нижче цього специфічного стандарту якості.



Рис. 4. Концентрація ди/2-етилгексил/фталату в донних відкладах

Усі 16 ПАБ, вибрані для дослідження, були виявлені в кожній пробі. Найвищу суму концентрацій виявлено в донних відкладах ТВП 7 (81,1 мкг/кг).

Для аналізу проб використовували метод широкого цільового скринінгу LC-HR-MS на наявність >2 400 цільових речовин. Тільки 8 сполук було виявлено в пробі донних відкладів. Простежувалась найвища концентрація аденіну (136 мкг/кг), яка є природною та не становить загрози екосистемі.

Моніторинг проб біоти також відбувався на ділянках відбору проб поверхневих вод басейну Донця (табл. 1) через визначення відповідних граничних значень, установлених відповідно до Директиви 2013/39/ЄС і спільною стратегією впровадження водної рамкової Директиви (2000/60/ЄС) Керівництва № 32 щодо

моніторингу біот (упровадження екологічного стандарту якості біоти (EQSBIOTA)).



Рис. 5. Концентрація поліциклічних ароматичних вуглеводів

В усіх пробах донних відкладів, проаналізованих на наявність хлоралканів, наявність ТБТ та гексахлорбутадієну, вони не були виявлені.

Огляд наявності металів у пробах наведено на рис. 6. Усі метали були наявні в донних пробах, за винятком ртуті, яка була нижче за концентрацією ПР ВРД.

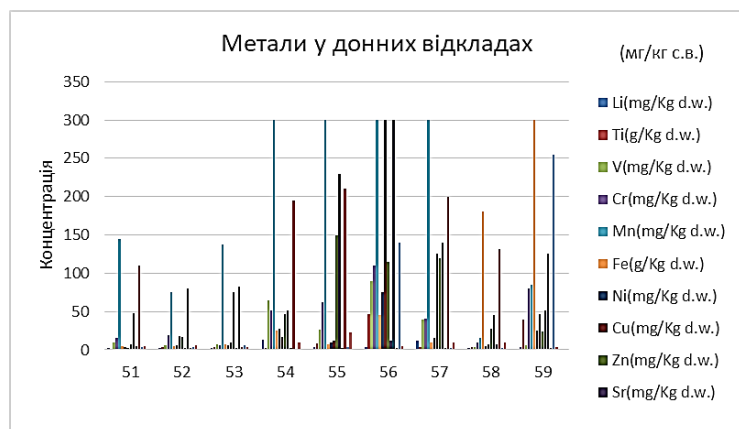


Рис. 6. Концентрація металів у пробах донних відкладів

Були проаналізовані щуки в точках відбору проб 4 і 8, окуні в точці відбору 1 (рис. 7). Сьогодні в ЄС немає загальної методики щодо того, яку частину біоти слід використовувати для аналізу металів та цільових органічних сполук, тому в дослідженні використано м'язову тканину. Опис сполук та методів використаних для визначення ПР ВРД наведено в табл. 2.



Рис. 7. Гексахлорбутадиєн (EQS для біоти, 55 мкг/кг в.м.) було проаналізовано в усіх зразках, але не виявлено

Дослідження пестицидів було проведено згідно з рекомендаціями 2013/39/ЄС, відповідно до яких біота є більш відповідною матрицею, ніж вода. Вісімнадцять вибраних пестицидів не виявили значення, які перевищили НМК цього методу. Промислові забруднювачі, проаналізовані у м'язових тканинах риби, не виявили наявності цільових промислових забруднювачів, за винятком ДЕГФ. Сполуки ДЕГФ виявлено в усіх пробах, а концентрація коливалась від 34 мкг/кг (ТВП 4, щука) до 175 мкг/кг (ТВП 8, щука).

Згідно з Директивою про стандарти якості довкілля (2013/39/ЄС), значення EQS для біоти є такими: флуорантен становить 30 мкг/кг, а бензол(а)пірен – 5 мкг/кг. Проте для оцінки хімічного стану моніторинг риби не є доцільним, тому що лише моллюски чи ракоподібні є придатними для контрольних матриць.

Найвищу суму концентрацій вибраних ПАВ виявлено в щуці, яку ввіймали в точці відбору проб 8.

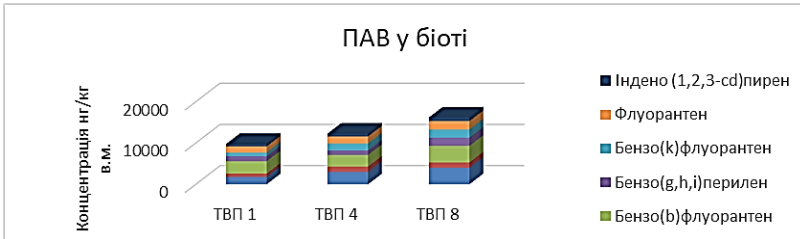


Рис. 8. Концентрація поліциклічних ароматичних вуглеводів

Позитивні показники в усіх біотах, перевірених на наявність сполук трибутилолова (ТБТ), не виявлені в жодній рибині. ТБТ може застосовуватися як фарба, що запобігає обростанню суден. Незначні концентрації сполук діоксину та діоксиноподібних було виявлено у ТВП 8, становлячи лише 0,73 нг/кг (EQS 6,5 нг/кг).

Перевірені бромовані дифенілові ефіри виявили перевищення (EQS 8,5 нг/кг) (рис. 7). Найбільше накопичення бромованих дифенілових ефірів простежувалося в щуці, яку ввіймано у ТВП 8, перевищення складало майже удвічі. Забруднення ними створює небезпеку для водних організмів і людей.

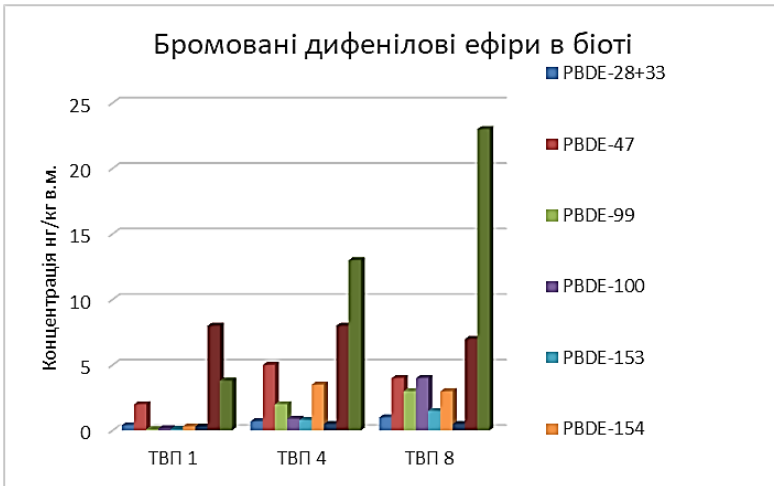


Рис. 9. Найбільше накопичення бромованих дифенілових ефірів

Перевіряючи наявність металів у біоті (Ni, Cd, Hg, Pb), зазначаємо, що лише ртуть є єдиним металом, який регулюється Директивою 2013/39/ЄС та не перевищує (EQS 20 нг/кг). Огляд наявності металів ПР у зразках біоти наведено на рис. 8. Концентрація Hg не перевищувала EQS у будь-якій із проб. У річках європейських басейнів ртуть, як правило, завжди викликає занепокоєння через перевищення EQS у біоті. Загалом зразки щук показали значно вищу біоаккумуляцію нікеля та свинцю порівняно з окунями.

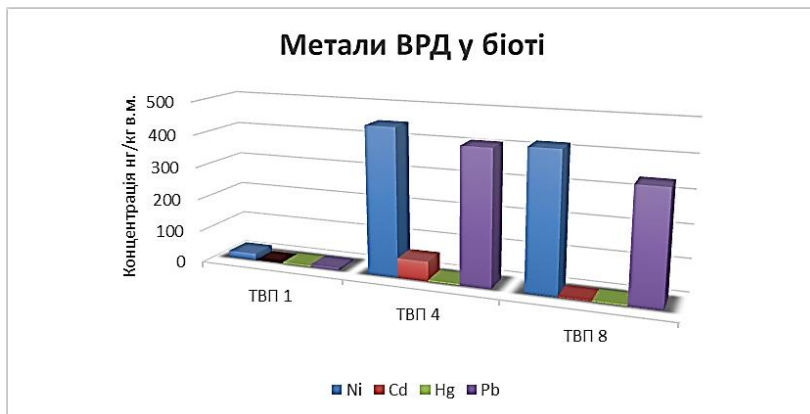


Рис. 10. Огляд наявності металів ПР у зразках біоти

Три проби біоти було проаналізовано на наявність більш ніж 2 400 цільових речовин методом широкого цільового аналізу з використанням LC-HR-MS. Контрольними сполуками було вибрано групи забруднювачів, які частіше виявляються в екологічних пробах, такі як фармацевтичні препарати, пестициди, засоби особистої гігієни, промислові забруднювачі, антипірени. Найбільша кількість виявлених сполук простежувалась на ділянці ТВП1. Найвищу виявлену концентрацію (більше 50мг/кг) мала промислова хімічна речовина бензойна кислота (128 мкг/кг; ТВП 1) та пластифікатор диетилфталат (58,3 мкг/кг; ТВП 1).

Будь-яка речовина, що виявляється в біоті, має велике значення, бо вказує на те, що речовина є біоаккумулятивною і, можливо, стійкою з огляду на два з трьох критеріїв РВТ (Р – стійкий,

В – біоаккумулятивний, Т – токсичний), які використовуються для оцінки речовин REACH⁶.

ВИСНОВКИ

Отримані результати хімічного аналізу у пробах Сіверського Донця для поверхневих вод виявили перевищення EQS ВРД для низки пріоритетних речовин ВРД, а також перевищення граничних значень екотоксичності для інших забруднювачів (наприклад, пестицидів, пластифікаторів, фармацевтичних препаратів, ПХБ, промислових забруднювачів) з екологічно значущими концентраціями. Згідно з Директивою 2013/39/ЄС, ДЕГФ як ПР було виявлено з перевищенням АА-EQS (1,3мкг/л) у 6 з 8 проб поверхневих водойм, що свідчить про невідповідність умовам доброго хімічного стану на ділянках відбору проб 1, 3, 4, 5, 7 і 8. Шість із восьми проаналізованих проб поверхневих вод індикативно не відповідають умовам доброго хімічного стану.

Отримані результати моніторингу та хімічного аналізу підземних вод підтвердили, що стан водних запасів на Донбасі не покращився. Виявлено перевищення EQS ВРД для низки пріоритетних речовин ВРД, а також граничних значень екотоксичності для низки інших забруднювачів, наприклад пестицидів, пластифікаторів, фармацевтичних препаратів, ПХБ, промислових забруднювачів.

Відповідно до Директиви 2013/39/ЄС, у біоті найвищу концентрацію (>50 мкг/кг) мали хімічна речовина бензойна кислота (195 мкг/кг, ТВП 1), продукт розпаду пестицидів карбофуран (128 мкг/кг, ТВП 1) та пластифікатор диетилфталат (58,3 мкг/кг, ТВП 1).

Донні відклади індикативно не відповідають умовам доброго хімічного стану, найвища концентрація простежувалась для аденіну (136 мкг/кг). Перевищення значень EQS ПР ВРД базується лише на одному вимірі, тому аналіз можна класифікувати як індикативний, бо індикативна оцінка стану суворо пов'язана з точками відбору проб та ділянками відбору проб, а не з водоймами.

⁶ Рацлав В.В. Моніторинг біоти та донних відкладів вод басейну річки Сіверський Донець. *Екологічні науки*.-2020. № 29. 180 с.

АНОТАЦІЯ

Здійснено дослідження аналізу хімічного стану та моніторинг екологічної оцінки стану поверхневих і підземних вод, донних відкладів і біоти в басейні річки через визначення пріоритетних речовин Водної рамкової директиви (ПР ВРД). Основна мета дослідження зумовлена необхідністю наукового пошуку напрямів та механізмів удосконалення водокористування в межах окремо взятого регіону для покращення та вдосконалення механізмів моніторингу довкілля та ефективного використання водних джерел. Аналіз стану річки Сіверський Донець проводився відповідно до водних стандартів згідно з Директивою про стандарти якості довкілля (ДСЯД 2013/39/ЄС), оцінкою екологічної шкоди довкіллю на сході України.

Для поліпшення екологічної ситуації на Донбасі необхідно вжити науково обґрунтованих заходів, здійснити модернізацію використання та організацію охорони вод регіону, системи водопостачання та водовідведення, відновлення природно-заповідного фонду з урахуванням необхідності відновлення екосистеми, порушених військовими діями, які повинні завершуватись їх реалізацією на практиці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Оцінка екологічної шкоди та пріоритети відновлення довкілля на сході України. Київ : ВАІТЕ, 2017. С. 87–88.
2. Сіверський Донець: Басейн Здоров'я – людям життя! Київ : ВАІТЕ, 2018. 30 с.
3. Водний Кодекс України / ВВР України. 1995. № 213/95.
4. Білоцерківська Н., Сидоренко І. Якісний аналіз вод басейну р. Сіверський Донець за гідрохімічними показниками. *Водне господарство*. 2018. № 5. С. 50.
5. Рацлав В. Дослідження хімічного стану якості з проблемами екологічного використання підземних вод басейну річки Сіверський Донець. *Екологічні науки*. 2020. № 28. 178 с.
6. Рацлав В. Моніторинг біоти та донних відкладів вод басейну річки Сіверський Донець. *Екологічні науки*. 2020. № 29. 180 с.
7. Загальнодержавна цільова програма розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року : Закон України від 24 травня 2012 року № 4836-VI. URL: <http://zakon4.rada.gov.ua>.

8. План інтегрованого управління басейном річки Тиса : міжнародна комісія із захисту річки Дунай. 122 с.
URL: www.icpdr.org.

Information about author:

Ratslav V. V.,

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor at the Department of General Technical Disciplines,
Safety of Life Activity and Auto Service
Donbas State Pedagogical University
19, General Batyuk str., Slavyansk, Donetsk region, 21116, Ukraine