

ХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

Р. Шкумбатюк, к. х. н.

ORCID ID: 0000-0003-3893-600X

О. Шкумбатюк, к. вет. н.

ORCID ID: 0009-0000-0257-8314

М. Іванків, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0000-0002-4911-2877

О. Германович, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0009-0003-7846-4251

Н. Лопотич, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0000-0002-3319-0723

Львівський національний університет природокористування

<https://doi.org/10.31734/agronomy2024.28.030>

Шкумбатюк Р., Шкумбатюк О., Іванків М., Германович О., Лопотич Н. Хімічні критерії оцінки екологічного стану водних об'єктів

Розглянуто хімічні критерії оцінки екологічного стану водних об'єктів, що є важливим аспектом моніторингу та охорони водних ресурсів. Проаналізовано основні показники якості води, зокрема рівень забруднювальних речовин, концентрацію важких металів, рН, вміст розчиненого кисню та біологічне споживання кисню. Особливу увагу зосереджено на методах аналітичної хімії, які застосовують для вимірювання цих показників. Результати дослідження вказують на необхідність комплексного підходу до оцінки екологічного стану водних об'єктів, що передбачає як хімічний аналіз, так і врахування інших факторів, як-от: фізико-хімічні властивості та біологічні критерії.

Проведено комплексний аналіз фізико-хімічних параметрів водних об'єктів, а також розглянуто механізми накопичення важких металів у донних відкладах. Описано три основні механізми: сорбція на мінералах, седиментація важкорозчинних форм та їхнє поглинання гідробіонтами. Результати досліджень підтверджують, що донні відклади – важливі акумулятори токсикантів, які можуть впливати на якість води та стан екосистеми загалом.

Досліджено взаємозв'язок між активністю ґрунтових ферментів (інвертаз та дегідрогеназ) і забрудненням ґрунтів важкими металами. Зокрема встановлено, що активність дегідрогеназ – надійний біоіндикатор наявності важких металів у ґрунтах, тоді як інвертази залежать від вмісту гумусу. Доведено, що зростання антропогенного навантаження призводить до зниження активності ферментів і погіршення стану ґрунтів та водних екосистем.

Зауважено, що отримані результати дають змогу зрозуміти вплив важких металів на водні об'єкти та доцільність використання хімічних критеріїв для оцінки екологічного стану водойм. Запропоновано рекомендації щодо подальшого використання отриманих даних для розробки екологічних нормативів та оцінки ризиків забруднення.

Ключові слова: хімічний склад води, донні відклади, важкі метали, ферментативна активність донних відкладів.

Shkumbatiuk R., Shkumbatiuk O., Ivankiv M., Hermanovych O., Lopotych N. Chemical criteria for assessing the ecological status of water bodies

The article examines the chemical criteria for assessing the ecological conditions of water bodies, which is an important aspect of monitoring and protecting water resources. The main indicators of water quality, such as the level of pollutants, concentration of heavy metals, pH, dissolved oxygen content, and biochemical oxygen demand (BOD), are analyzed. Special attention is paid to analytical chemistry methods used to measure these indicators. The study's results highlight the necessity of a comprehensive approach to assessing the ecological state of water bodies, which includes both chemical analysis and consideration of other factors, such as physicochemical properties and biological criteria.

The authors conducted a comprehensive analysis of the physicochemical parameters of water bodies and examined the mechanisms of heavy metals accumulation in bottom sediments. Three main mechanisms are described: adsorption on minerals, sedimentation of insoluble forms, and bioabsorption by aquatic organisms. The study's findings confirm that bottom sediments act as significant accumulators of toxins, which can influence water quality and overall ecosystem health.

The relationship between soil enzyme activity (invertase and dehydrogenase) and soil contamination with heavy metals is explored. Notably, dehydrogenase activity is identified as a reliable bioindicator of heavy metal presence in soils,

while invertase activity depends on humus content. The study concludes that increased anthropogenic burden leads to decreased enzyme activity and degradation of soil and aquatic ecosystems.

The results provide valuable insights into the effects of heavy metals on water bodies and underscore the importance of chemical criteria in assessing the ecological conditions of water bodies. The authors give recommendations as to utilizing the findings to develop ecological standards and assess contamination risks.

Keywords: chemical composition of water, bottom sediments, heavy metals, enzymatic activity of bottom sediments.

Постановка проблеми. Розвиток та вдосконалення природоохоронного законодавства вимагає від методів контролю якості води виконання складних прикладних завдань, які передбачають зміни стану водних систем, пов'язаних з антропогенним впливом на них. Тому вказані зміни необхідно вивчати на тлі природних процесів, які постійно відбуваються в ході кругообігу речовин та енергії у природі [1]. А отже, попередня концепція екологічної безпеки, яка заснована на регламентації гранично допустимих концентрацій (ГДК) хімічних речовин у воді, поступається місцем концепції екологічного ризику. Згідно з цією концепцією, оптимальним з природоохоронного кута зору є рішення, яке мінімізує негативний вплив токсикантів на екосистему.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні є чимало наукових публікацій з цієї теми [1-4], проте вони висвітлюють тільки локальні чи регіональні проблеми оцінки критеріїв якості водних об'єктів. Загалом варто зауважити, що проблеми визначення хімічних критеріїв водних об'єктів сьогодні будуть пов'язані з певними ключовими викликами:

Різноманітність забруднювачів пов'язана з тим, що водні об'єкти здатні піддаватись впливу різних хімічних поллютантів, як-от пестициди, важкі метали, фармацевтичні сполуки, мікропластик тощо. Деякі з цих речовин важко відстежувати через їхню низьку концентрацію або хімічну стабільність.

Синергія речовин проявляється у здатності певних хімічних речовин взаємодіяти одна з одною, створюючи нові сполуки або підсилюючи шкідливі властивості. Це ускладнює визначення окремих критеріїв для кожної речовини і вимагає вивчення комплексного впливу.

Регіональні відмінності пов'язані з різними природними умовами (гідрологія, геологія, клімат), які ускладнюють розробку єдиних хімічних критеріїв, адже норми забруднення та їхній вплив можуть варіюватися залежно від місцевості.

Методи моніторингу. Наявні технології моніторингу не завжди здатні точно вимірювати концентрації деяких речовин або надавати достовірну інформацію про їхню токсичність у реальних умовах. Також вартість проведення регулярних вимірювань може бути високою.

Відсутність чітких нормативів проявляється в браку уніфікованих стандартів для визначення хімічних критеріїв на міжнародному рівні, що ускладнює порівняння даних з різних країн та створення глобальних стратегій щодо контролю за якістю вод.

Нестабільність джерел забруднення пов'язана з тим, що деякі джерела забруднення, як-от промислові викиди або стоки із сільського господарства, можуть бути нерегулярними, що ускладнює моніторинг та визначення сталих критеріїв якості вод.

Постановка завдання. Наше завдання – вивчити ферментативну активність ґрунтів в умовах забруднення сполуками важких металів заплавлених територій Західного Бугу, а також встановлення взаємозв'язку між активністю ґрунтових ферментів та іншими показниками комплексного моніторингу ґрунтів, зокрема вмістом гумусу та гранулометричним складом ґрунту.

Виклад основного матеріалу. Оцінка екологічного стану водних об'єктів за допомогою хімічних критеріїв є важливою частиною моніторингу якості води та забезпечення водних ресурсів [2]. Основні хімічні критерії, які зазвичай використовуються для оцінки екологічного стану водних об'єктів, охоплюють [3]:

1. Оцінку концентрації забруднювачів:

- *біологічні потреби кисню.* Визначає кількість кисню, яку споживають мікроорганізми при розкладанні органічних речовин у воді за п'ять днів. Високі значення свідчать про наявність великої кількості органічного забруднення;

- *хімічні потреби кисню.* Вимірює загальну кількість кисню, необхідного для окиснення органічних і неорганічних сполук. Це показник загальної кількості органічних і деяких неорганічних забруднювачів;

- *сумарний органічний вуглець.* Визначає загальний вміст органічного вуглецю у воді, що може бути важливим показником для оцінки забруднення органічними речовинами;

- *нітрати та нітриди.* Високі концентрації цих сполук можуть свідчити про надмірний стік добрив або інші джерела забруднення;

- *фосфати.* Високі концентрації фосфатів можуть призводити до евтрофікації, що зумовлює ріст водоростей і зниження якості води.

2. Оцінку токсичності:

- концентрації таких металів, як свинець, ртуть, кадмій, мідь, можуть впливати на здоров'я людей і водних організмів. Моніторинг їхньої концентрації важливий для визначення токсичності води;

- визначення наявності й концентрацій цих сполук важливі для оцінки потенційного токсичного впливу на екосистеми і здоров'я людини.

3. Оцінку фізико-хімічних параметрів:

- *рівень рН* впливає на біохімічні процеси у воді та на життя водних організмів. Нормальний діапазон рН для більшості водних об'єктів – від 6 до 8;

- *окислювально-відновний потенціал (Eh)*. Вимірює здатність води до окислення або відновлення, що може впливати на хімічний склад води і біологічні процеси;

- *температура* впливає на розчинені гази, швидкість хімічних реакцій та метаболічні процеси водних організмів;

- *розчинений кисень* важливий для життя водних організмів. Низькі концентрації можуть бути ознакою забруднення або органічного навантаження.

4. Оцінку евтрофікації:

- *класифікація за евтрофікацією* оцінюється на основі концентрацій азоту, фосфору та інших елементів, що сприяють росту водоростей.

5. Інші показники:

- показник концентрації фітопланктону, який може вказувати на рівень продуктивності води і потенційні проблеми з евтрофікацією;

- кількість колоїдних часток може впливати на прозорість води і екологічні процеси у водному середовищі.

Ці хімічні критерії часто використовуються в комплексі для оцінки загального екологічного стану водних об'єктів. Залежно від специфічних умов і цілей моніторингу, можуть застосовуватись і інші показники.

В умовах сьогодення, на тлі ведення бойових дій, актуальними стали завдання щодо оцінки екологічного стану (життєдіяльності) водних об'єктів у природних умовах із використанням природних індикаторних систем, а також форм існування та міграції елементів у природних середовищах (кількісний аналіз). Пріоритетний інтерес до таких токсикантів, як важкі метали, обумовлений токсичністю для біоти та зв'язаних у фульвати й гумати їхніх вільних (іонних) форм, тобто їхній негативний вплив на нормальне функціонування водних екосистем [1]. На відміну від органічних сполук, важкі метали не піддаються біодеструкції, та потрапляючи в біохімічний цикл, дуже важко з нього виводяться. Для металів загалом не існує механізмів самоочищення – вони тільки переміщуються з од-

ного водного резервуару в інший, взаємодіючи з різними видами живих організмів, залишаючи всюди негативні наслідки такої взаємодії [4].

У результаті безконтрольного забруднення фізіологічно активними формами металів природного середовища скидами промислових стоків зауважено не тільки випадки масової загибелі гідробіонтів, а й отруєння людей.

Формування хімічного складу природних вод визначатимуть переважно дві групи факторів [5]:

- прямі фактори, які безпосередньо впливають на воду: склад гірських порід, живі організми, господарська діяльність людини;

- опосередковані фактори, що визначають умови, в яких відбувається взаємодія речовин з водою: клімат, рельєф, рослинність, гідрологічні та гідродинамічні, умови тощо.

Якість поверхневих вод суходолу (річки, струмки, озера, болота) залежить передусім від впливу прямих факторів: атмосферних опадів, ґрунтів, гірських порід, рослинності, підземних, стічних вод (промислових, сільськогосподарських, господарсько-побутових). При цьому у воду надходять хімічні речовини в різних формах: зависі, колоїдні, розчиненні (йони, комплексні сполуки, інші малодисоційовані сполуки) [7].

За дії опосередкованих факторів поверхневих водах відбуваються процеси диференціації хімічних речовин у просторі (географічна та кліматична зональність) та в часі (гідрохімічний режим).

Усі хімічні речовини щодо гідробіонтів можна умовно поділити на три групи [2]: життєво необхідні; токсичні; фізіологічно-неактивні.

Водночас живі організми характерні великою різнобічністю та складністю механізмів адаптації до негативних умов. Відгук організму на таку дію має багатоступінчастий характер.

Якщо врахувати, що, на відміну від Світового океану, характерного відносно стабільним за складом водним середовищем високого ступеня мінералізації, континентальні прісні водойми – це невеликі ізольовані екосистеми з високою варіацією фізико-хімічних властивостей прісного середовища та різнобічністю екологічних умов, зональністю і т.д. Тому, навіть в умовах однієї водойми, показники хімічного складу води варіюються в широких межах, особливо якщо водойма піддається значному антропогенному впливу [1].

Отже, для кожної поверхневої прісноводної екосистеми зі своїм рівнем біологічної організації буде характерний свій рівень індивідуальної фонові концентрації хімічних речовин, які необхідно вважати екологічними нормативами стану і якості біоти та абіоти. Тому й екологічні нормативи для різних екосистем повинні відрізнятись.

Як ми вже зауважували, вплив іонів важких металів (ВМ) на компоненти поверхневих водних об'єктів у підсумку визначається формами ВМ, що містяться у скидах і утворюваних за їхньої трансформації у водному середовищі. Однак про ступінь забруднення таких об'єктів судять за валовим вмістом іонів важких металів. Дані щодо валового вмісту необхідні для оцінки акумулюючих властивостей водної рослинності і розподілення важких металів у системі «природна вода – гідробіоти – донні відклади». Такі дані під час вивчення водних об'єктів дають змогу використовувати хімічні критерії дослідження, які є необхідними для порівняння фактичного вмісту іонів важких металів у компонентах водного об'єкта з тим вмістом, що сформувався до техногенного впливу. Тому як екологічні нормативи для поверхневих вод такими критеріями можуть слугувати фонові концентрації розчинених форм важких металів, а для донних відкладів – кларки, що встановлені для світових ґрунтів, у випадку гідробіотів – вміст важких металів на незабруднених площах досліджуваного гідробіоту.

Донні відклади є одним із основних компонентів поверхневих вод, та завдяки своїм депонуючим властивостям відіграють значну роль у забезпеченні екологічної стійкості водних екосистем. У водоймах сповільненого стоку спостерігається зменшення концентрації розчинних форм важких металів у товщі води, завдяки їхньому переходу в донні відклади внаслідок осадження важкорозчинних форм важких металів.

Виокремлюють три основні механізми переходу важких металів із водного середовища в донні відклади [6].

Перший механізм – сорбція на глинах, оксидах Fe (III), Mn (II, IV) чи Al (III). Сорбенти можуть перебувати у водоймищі у завислих формах, поступово осідаючи на дно, чи входити до складу донних відкладів [2].

Другий механізм – утворення, наступна седиментація та акумуляція важкорозчинних форм важких металів, що передбачає такі процеси:

- окиснювальні – для ВМ із змінною валентністю; розчинні форми оксидів нижчих ступенів окиснюваності важких металів переходять у важкорозчинні форми оксидів вищих ступенів окиснюваності: Fe(II)→Fe(III), Mn(II)→Mn(IV);
- утворення важкорозчинних солей (переважно карбонатів та сульфідів) і співосадження з ними інших ВМ;
- гідроліз іонів важких металів з утворенням важкорозчинних гідрооксидів;
- видалення розчинених сполук із водного середовища за безпосереднього контакту водних мас із донними відкладами.

Третій механізм, відповідальний за перехід важких металів із водного середовища їхньої сорбції гідробіотами. Подекуди гідробіоти можуть сприяти утворенню важкорозчинних сполук важких металів, змінюючи у процесі фотосинтезу значення рН води [3].

Отже, донні відклади у водоймищах – акумулятори та поглиначі ВМ. До того ж, їхній хімічний склад визначатиметься як геологічними особливостями району, так і антропогенними навантаженнями на водні об'єкти.

Найінформативнішим показником забруднення ґрунтів важкими металами та органічними речовинами вважаються вміст гумусу та активність таких ферментів, як інвертаза та дегідрогеназа [4]. Це пов'язано з тим, що іони металів здатні інгібувати ферментативні реакції, утворюючи комплекси із субстратом, сполученням із активною групою ферментів або реакцією з комплексом фермент-субстрат. Тому інформація щодо їхнього вмісту у ґрунтах може вказувати про стан забруднення ґрунтів як органічними речовинами, так і важкими металами.

Об'єктом дослідження слугували заплави ґрунти річки Західний Буг. Вибір цих ґрунтів зумовлений тим, що їхні біологічні властивості значно погіршилися в умовах інтенсивного зростання антропогенного навантаження на них, пов'язаного із сільськогосподарською діяльністю людини, а також викидами і скидами забруднювальних речовин промисловими об'єктами, які розташовані як у межах заданої області, так і поза нею.

Із березня 2023 по листопад 2023 року ми відібрали для аналізу шість ґрунтових зразків, відібраних на агроекосистемах Західного Бугу на території Львівської області:

Проба № 1 – відібрана 18.03.23 р. р. Рата, витік (після м. Рава-Руська)

Проба № 2 – відібрана 5.4.23 р. р. Кам'янка, витік (після смт. Куликів);

Проба № 3 – відібрана 24.07.23 р. р. Рата, гирло (с. Межиріччя)

Проба № 4 – відібрана 24.08.22 р. р. Полтва, після о/с м. Львова

Проба № 5 – відібрана 24.09.23р. у р. Полтва, гирло м. Буськ;

Проба № 6 – відібрана 11.10.23 р. у р. Кам'янка, гирло (після м. Кам'янка-Бузька).

Під час вивчення біологічних властивостей донних відкладів, відібраних на заплавах агроекосистем приток річки Зх. Буг, визначили такі показники біологічного моніторингу, як ферментативна активність донних ґрунтів (інвертазна, дегідрогеназна) та вміст гумусу. Водночас досліджено гранулометричний склад донних відкладів як одну із складових його фізико-механічних властивостей.

Зведені результати біологічних властивостей донних відкладів, відібраних на заплавах агроекосистем приток річки Західний Буг у Львівській області, представлені у табл. 1.

Відповідно до даних статистичного та кореляційного аналізу значення вмісту гумусу та активності інвертаз встановлено незначний прямопро-

порційний кореляційний зв'язок між їхніми величинами, який не знайдено у випадку кореляційного аналізу між вмістом гумусу та активністю дегідрогеназ. Це можна пояснити безпосередньою участю інвертаз, за участю мікроорганізмів, у розкладі рослинних решток, а також синтезі та перетворенні гумусових речовин ґрунту.

Таблиця 1

Результати визначення вмісту гумусу та активності інвертаз і дегідрогеназ у досліджуваних пробах

№ проби	Вміст гумусу, %	Активність інвертаз, мг глюкози на 10 г ґрунту / 24 год	Активність дегідрогеназ, мг ТФФ на 10 г ґрунту / 24 год
1	2,87	10,46	6,26
2	0,55	5,33	2,5
3	1,73	8,56	4,42
4	1,34	7,25	4,27
5	0,75	6,28	2,92
6	0,81	5,81	2,81

Якщо порівнювати графічні дані, що характеризують динаміку зміни активності ферментів та обсяг вмісту гумусу (рис.), бачимо, що у випадку інвертаз спостерігається підвищення їхньої активності вгору за течією річки Західний Буг.

Зокрема для донних відкладів із високим вмістом солей важких металів властива низька активність дегідрогеназ. І навпаки, там, де вміст солей важких металів незначний, спостерігаються висока дегідрогеназна активність ґрунтів донних відкладів (табл. 2).

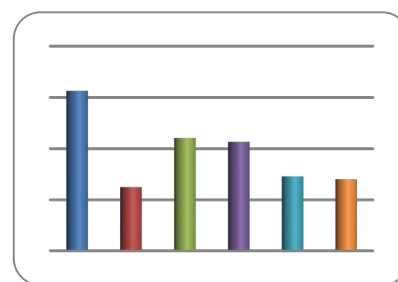
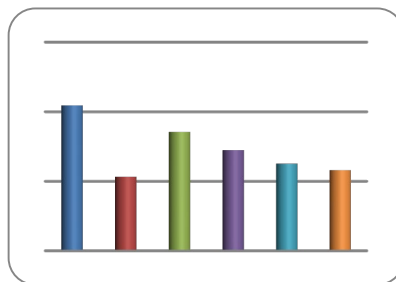
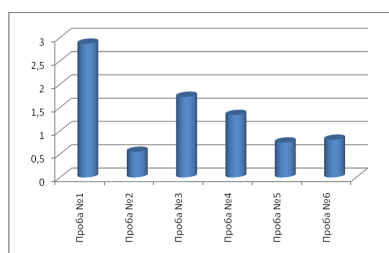


Рис. Динаміка зміни активності ферментів (а-б) та величина вмісту гумусу (в) заплавних ґрунтів річки Західний Буг

Таке підвищення рівня активності інвертаз пов'язане, на нашу думку, з їхньою прямою залежністю від вмісту гумусу. Зменшення ж показника активності дегідрогеназ більше пов'язане з їхньою високою чутливістю порівняно з інвертазами, до рівня антропогенного забруднення, зокрема із забрудненням досліджуваної території сполуками важких металів.

Зокрема для ґрунтів із високим умістом солей важких металів властива низька активність дегідрогеназ. І навпаки, там, де вміст солей важких металів незначний, спостерігаються висока дегідрогеназна активність ґрунтів.

Незважаючи на, можливо, малорухоми форму перебування вказаних металів у намулі, за певних впливів можливе утворення рухомих форм даних металів та забруднення ними води або інших об'єктів навколишнього середовища. Так, при паводках на заплави річки може бути винесено частину такого мулу, що призведе до забруднення ґрунтів. Потенційну загрозу становлять два процеси: різке закислення води річки, що призведе до утворення рухомих форм важких металів та поступове зростання хлоридів, які можуть утворювати розчинні комплекси сполук важких металів.

Результати визначення вмісту важких металів у відібраних пробах донних відкладів

№ проби	C _{Cd} мг/кг	C _{Cu} мг/кг	C _{Zn} мг/кг	C _{Pb} мг/кг
1	0,25	3,21	5,21	7,21
2	0,96	21,50	38,50	28,50
3	0,93	4,20	13,20	7,57
4	0,85	15,20	16,20	11,20
5	0,29	18,96	4,96	9,96
6	0,34	16,31	5,31	12,31

Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що активність інвертаз більшою мірою залежить від вмісту гумусу у донних відкладах. Згідно з даними дослідження вмісту важких металів, дегідрогенази виявляють більшу чутливість порівняно з інвертазами, до антропогенного забруднення ґрунтів донних відкладів сполуками важких металів. Це дає змогу використовувати дегідрогенази як біоіндикатор щодо забруднення ґрунтів донних відкладів важкими металами.

Висновки. Згідно з результатами визначення активності ґрунтових ферментів у забруднених заплавах ґрунтах приток річки Західний Буг, встановлено, що активність інвертаз більше залежить від вмісту гумусу у ґрунті, ніж дегідрогеназна. Активність дегідрогеназ та інвертаз значною мірою залежить від гранулометричного складу ґрунту. У ґрунтах легкого механічного складу величина активності інвертаз коливається в межах від 4,17 до 10,46 мг глюкози на 10 г ґрунту за добу. Активність дегідрогеназ для цих ґрунтів становить 2,21–6,25 76 мг ТФФ на 10 г ґрунту за 24 години.

Значення інвертазної активності заплавах ґрунтів поступово зменшується відповідно до розміщення досліджуваних ділянок униз за течією річки Зх. Буг. Таке саме явище спостерігається і для дегідрогеназ – зменшення значень їхньої активності в цьому ж напрямку. Такі значення активності досліджуваних ґрунтових ферментів свідчать про погіршення якості ґрунтів заплавах агроєкосистем басейну річки Західний Буг. Визначено вміст деяких важких металів у досліджуваних зразках ґрунтів заплавах агроєкосистем басейну річки Західний Буг. Виявлено, що для ґрунтів із високим

вмістом солей важких металів властива низька активність дегідрогеназ. І навпаки, там, де вміст солей важких металів незначний, спостерігається висока дегідрогеназна активність ґрунтів.

Бібліографічний список

1. Smith L. J., Wilson M. H. Heavy Metals in Aquatic Ecosystems: Analysis and Ecological Effects. *Environmental Science & Technology*. 2021. Vol. 3. 110–115.
2. Mike R. Leeder Sedimentology and Sedimentary Basins: From turbulence to tectonics. 2nd edition. Wiley-Blackwell. 2011. 784 p.
3. Sam Boggs Jr. Principles of Sedimentology and Stratigraphy. *Pearson New International Edition*. Paperback, 2013. 568 p.
4. Lisdelys González-Rodríguez, Yoan Hidalgo-Rosa, Julio Omar Prieto García et al. Study of heavy metals adsorption using a silicate-based material: Experiments and theoretical insights. *Chemical Physics Impact*. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100714>
5. Bingfu Jin, Mengyao Wang, Wei Yue Comparative analysis of heavy mineral characteristics of sediments from the Huanghe River and the Changjiang River based References, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104326>.
6. Boyd C. E. Water Quality: An Introduction. *Springer*. Berlin, 2015. 330 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17446-4>.
7. Leo M. L. Nollet, Leen S. P. De Gelder Handbook of Water Analysis. 3rd Edition. *Boca Raton*, 2015. 995 p. <https://doi.org/10.1201/b15314>.

Стаття надійшла 20.09.2024