

УДК 504.064:594.141

Д. В. Лукашов

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка*

**КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ  
р. ДНІПРО МЕТОДОМ РОЗРАХУНКУ ФОНОВОГО ВМІСТУ  
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У МОЛЮСКАХ *ANODONTA ANATINA***

Як критерій забруднення окремих районів русла р. Дніпро використано показник перевищення фонового рівня вмісту важких металів у м'яких тканинах моллюсків *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758). Для оцінки параметрів фонового вмісту та величини граничного фонового рівня використовували метод розрахунку абсолютного відхилення медіани (MAD). Порівняння вмісту металів у моллюсках із 23 досліджених районів із розрахованою величиною граничного фонового рівня для української ділянки р. Дніпро дозволило визначити ступінь забруднення окремих районів ріки.

D. V. Lukashov

*Taras Shevchenko Kyiv National University*

**QUANTITATIVE ASSESSMENT OF POLYMETALLIC POLLUTION  
OF THE DNIEPER RIVER BY A METHOD OF HEAVY METALS  
BACKGROUND CONCENTRATION CALCULATION  
IN MUSSEL *ANODONTA ANATINA***

Statistically significant exceeding of a background level of the heavy metal content in *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758) soft tissues was applied for pollution measure. The method of the median absolute deviation (MAD) was used for the heavy metals' background and threshold levels assessment. The comparison of metal contents in mussels from 23 studied area of Ukrainian part of the Dnieper with the calculated background level allowed to determine the pollution degree of some river's sites.

**Вступ**

Незважаючи на великий практичний інтерес до проблеми екологічного нормування забруднення навколишнього середовища, на даний момент у різних наукових галузях відсутнє єдине трактування самого поняття “забруднення”. Більшість дослідників вважають, що забруднення – це перевищення певної “норми” вмісту речовини (елемента) в навколишньому середовищі, за якого спостерігаються негативні наслідки на рівні організму, популяції або екосистеми. Найчастіше під нормою розуміють деяку середню величину, яка відповідає “природному” або “середньобагаторічному” рівню [15].

Таким чином, для правильного розуміння явища забруднення необхідно чітко визначити, що можна вважати за таку “норму”. Як було справедливо відзначено, “норма” не може бути виражена одним середнім значенням [3]. Таке обмеження давно є об'єктом критики широкого застосування уніфікованих показників ГДК у екологічному моніторингу [1; 4]. Із причини широкого варіювання параметрів природних систем, а також існування певної похибки пробовідбору та аналітичних вимірів, “норма” повинна бути вираженою визначеним інтервалом значень: “норма” = “середнє”  $\pm$  “міра варію-

вання”. Забрудненням у такому випадку слід вважати статистично достовірне перевищення верхньої межі “норми”, тобто – “середнє” + “міра варіювання”. У геохімії традиційно для визначення “норми” та “забруднення” використовують поняття “фон” та “аномалія”. Для розрахунку значень фону та меж його природних коливань використовують різні середні показники та відповідні міри їх варіювання. У гідробіології та водній токсикології широко використовуються середні арифметичні значення вмісту важких металів, які часто порівнюють із ГДК у різних компонентах середовища (вода, донні відклади, харчові гідробіоти) [2; 9; 11]. Іноді для еталонного порівняння використовують значення, характерні для “незабруднених” районів, які використовують як референсні або фонові умови [7; 12; 17]. При цьому середні арифметичні значення використовують за умов нормального розподілу значень, геометричне середнє – за умови логнормального розподілу значень варіаційного ряду. У роботах переважно англійських авторів зустрічається більше різноманіття методів розрахунку фонових рівнів. Причому останнім часом все більше поширення отримують непараметричні методи, мало чутливі до форми розподілу [6; 19; 20].

Біоіндикація забруднень із використанням організмів-концентраторів – чутливий метод, який отримує все більше застосування на практиці. Особливо цінним такий підхід може бути при проведенні моніторингу громадськими екологічними організаціями, які не мають постійної мережі станцій спостереження. На жаль, розрахунок фонових рівнів у таких дослідженнях використовують достатньо рідко, хоча вже накопичено позитивний досвід [19; 20]. У наведеній роботі демонструється можливість використання статистичних методів розрахунку фонових рівнів для виявлення забруднення важкими металами русла великої р. Дніпро за допомогою методів біоіндикації з використанням значно поширеного прісноводного молюска *Anodonta anatina*.

### Матеріал і методи досліджень

Дослідження проводили на 23 ділянках української частини р. Дніпро (рис. 1). Із метою дослідження фонових концентрацій важких металів, молюсків за можливості відбирали в точках, розташованих вище за течією від великих промислових міст, або не ближче 50 км нижче них. Для зменшення впливу сезонних коливань хімічного складу навколишнього середовища та фізіологічного стану молюсків на вміст важких металів у їх тканинах, дослідження проводили у стислі терміни: наприкінці червня – на початку липня 2005 року. В одній точці з глибини 1,5–3,0 м відбирали 5–6 екземплярів молюсків. Для аналізу використовували особин стандартних розмірів – довжина черепашки складала 80–100 мм. Одна аналітична проба відповідала тканинам одного екземпляра молюсків.

Концентрацію важких металів у м'яких тканинах молюсків визначали за допомогою полум'яного атомно-адсорбційного спектрофотометра С115-М1 (ацетилен-повітря) із дейтерієвим коректором фону. Проби готували стандартними методами кислотної мінералізації [5]. Концентрацію металів у тканинах виражали у мг/кг маси сухої речовини.

Нормальність розподілу значень концентрації металів аналізували за допомогою тесту Шапіро–Уїлкса. Статистичну значимість відмінностей вмісту важких металів у молюсках із різних районів русла ріки оцінювали методом однофакторного непараметричного дисперсійного аналізу Краскела–Уоліса ( $p < 0,05$ ). Для визначення значимості відмінностей окремих вибірових значень вмісту важких металів використовували непараметричний  $U$ -тест Манна–Уїтні [18]. Для оцінки фонових рівнів вмісту металів використовували розрахунок абсолютного відхилення медіани ( $MAD$ ) [20] як найадек-

ватнішого показника [8]. Під час статистичної обробки використовували статистичний програмний пакет Statistica 5.5, StatSoft Inc. [14].

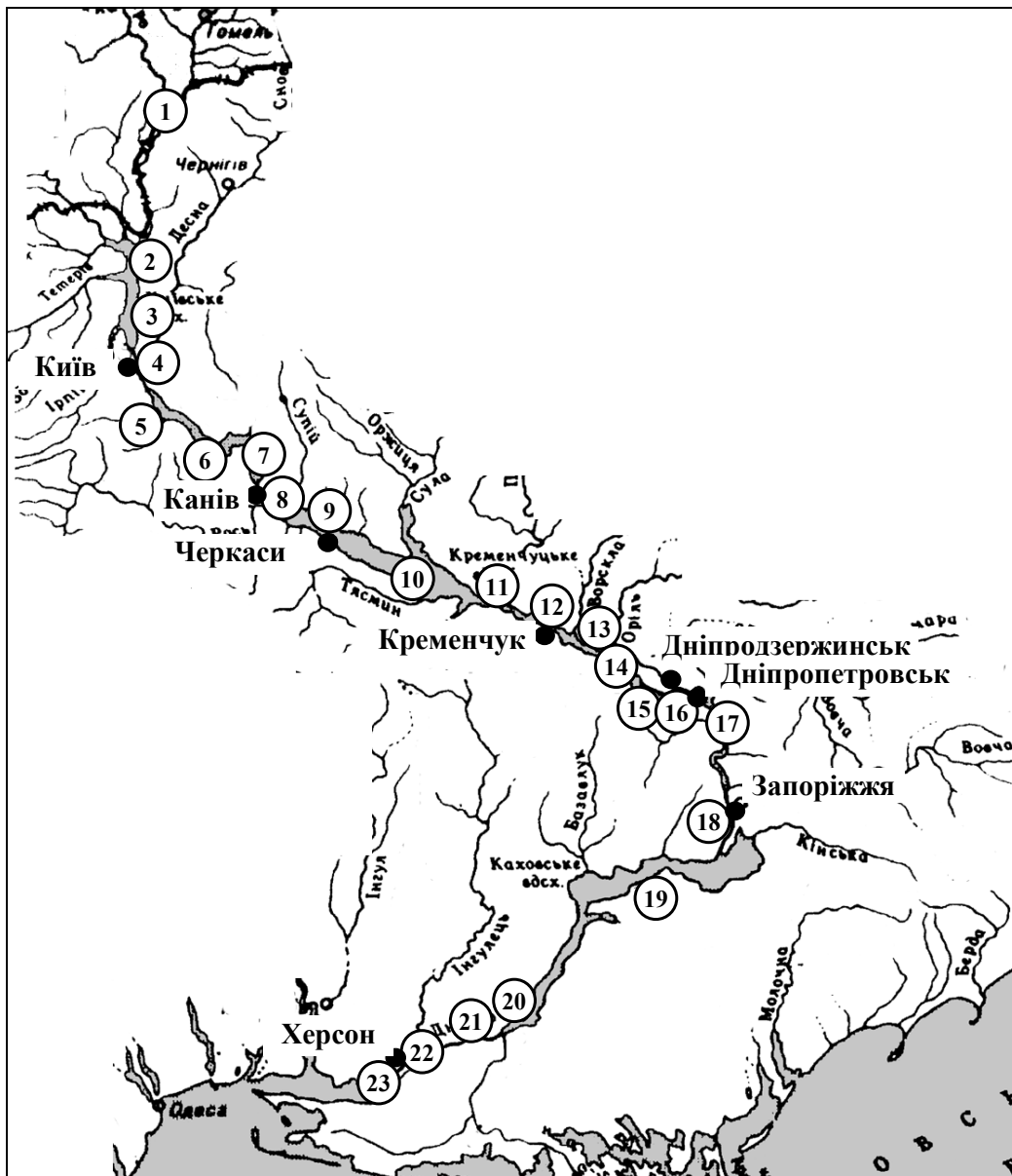


Рис. 1. Схема розташування районів дослідження:

1 – нижче м. Лоїв; 2 – Київське в-ще, с. Ровжі; 3 – Київська ГЕС, верхній б'єф; 4 – Київська ГЕС, нижній б'єф; 5 – Канівське в-ще, м. Українка; 6 – Канівське в-ще, с. Ржищів; 7 – Канівська ГЕС, верхній б'єф; 8 – Канівська ГЕС, нижній б'єф; 9 – Кременчуцьке в-ще, вище м. Черкаси; 10 – Кременчуцьке в-ще, с. Адамівка; 11 – вище м. Кременчук; 12 – Дніпродзержинське в-ще; с. Куцеволівка; 13 – Дніпродзержинське в-ще, с. Домоткань; 14 – Дніпродзержинська ГЕС, верхній б'єф; 15 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф; 16 – Дніпровське в-ще, вище м. Дніпропетровськ; 17 – Дніпровське в-ще, с. Башмачка; 18 – Дніпровська ГЕС, верхній б'єф; 19 – Каховське в-ще, м. Кам'янка-Дніпровська; 20 – Каховська ГЕС, верхній б'єф; 21 – Каховська ГЕС, нижній б'єф; 22 – вище м. Херсон; 23 – Дніпровський лиман, с. Стара Збур'ївка.

## Результати та їх обговорення

Аналіз розподілу концентрації важких металів у м'яких тканинах *A. anatina* на дослідженій ділянці річкового русла Дніпра показав у більшості випадків відсутність нормального розподілу. У розподілах переважали проби з низькими концентраціями важких металів, що зумовило позитивну асиметрію емпіричних варіаційних кривих. У зв'язку з цим середнє арифметичне у більшості вибірок давало завищені значення. Тому для середньої характеристики вибірок використано непараметричну середню величину – медіану концентрації.

Застосування дисперсійного аналізу показало статистично значимі зміни вмісту всіх проаналізованих металів на різних ділянках дослідженого району русла Дніпра. Порівняльний аналіз медіан концентрації важких металів у м'яких тканинах молюсків уздовж русла Дніпра показав, що у більшості випадків високий вміст металів характерний для Канівського, Дніпровського водосховищ і руслової частини нижнього Дніпра (табл. 1).

Таблиця 1

Медіана концентрації важких металів у м'яких тканинах *A. anatina* із різних районів української ділянки русла р. Дніпро

№ точки	Метал								
	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cd</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>
1	4,5	927	0,40	1,0	0,10	1847	115	5,7	<0,02
2	4,9	2079*	1,08	0,7	0,45	8750*	162	9,7	<0,02
3	5,0	1980	0,8	0,7	0,43	4512	123	9,5	<0,02
4	5,2	1295	0,77	0,7	0,23	3131	94	7,5	<0,02
5	6,7*	2036*	1,09	1,0	0,70	7041	222	9,6	0,5
6	28,8**	4133**	1,49**	2,0**	1,42*	7326	239*	19,5**	1,4**
7	19,1**	2375**	1,32*	2,1**	4,60**	12291**	266*	9,8	1,6**
8	5,4	3079**	0,93	0,9	0,59	4017	114	13,1*	1,0*
9	5,0	2012	0,79	0,8	0,74	6215	165	9,1	0,5
10	4,9	263	0,37	0,4	0,17	1857	85	2,0	0,8
11	5,0	315	0,48	0,8	0,25	3046	93	2,1	0,4
12	4,7	435	0,29	0,5	0,31	6063	93	3,1	0,4
13	4,1	779	0,48	0,7	0,68	4758	94	4,8	0,4
14	5,1	680	0,30	0,6	0,16	4549	106	3,7	0,5
15	5,6	8042**	0,75	1,4	1,34*	15696**	187	14,7*	0,3
16	5,8	2463*	0,55	1,2	0,58	11286**	378**	9,9	0,9
17	4,6	929	0,69	0,5	0,66	7956	300*	5,5	0,2
18	5,7	600	0,33	0,5	0,77	4244	188	4,8	0,4
19	3,5	584	0,86	0,5	0,38	4303	100	3,2	0,5
20	4,9	769	0,84	2,0**	0,81	6634	125	2,7	0,4
21	9,3**	603	0,86	2,3**	0,80	8519	205	3,5	3,2**
22	5,3	688	1,51**	1,2	0,32	3533	114	5,2	0,7
23	6,6*	387	0,94	0,8	0,18	4943	136	2,4	<0,02

Примітки: \*\* – вибірки не належать до однієї генеральної сукупності з імовірністю  $p < 0,01$ ; \* – вибірки не належать до однієї генеральної сукупності з імовірністю  $p < 0,05$ .

Природно припустити, що величини вмісту металів, які відрізняються більше ніж у 3–4 рази від середнього значення, розрахованого для молюсків з усієї дослідженої ділянки русла р. Дніпро, вказують на наявність забруднення. Так, на ділянці Канівського водосховища (№ 6–7) середній вміст *Cu* у тканинах *A. anatina* складає 19,1–28,8 мг/кг, тоді як медіана концентрації цього металу в молюсках із дослідженої ділянки

ки Дніпра становить лише 5,1 мг/кг. Проте неможливо зробити однозначного висновку щодо забруднення молюсків на ділянках № 5 та № 23, де концентрація *Cu* досягає 6,7 мг/кг, бо у цьому випадку різниця, на перший погляд, незначна.

Порівняння вибірових величин концентрації в окремих точках з усією сукупністю проаналізованих проб на дослідженій частині Дніпра дозволило виявити райони, в яких уміст важких металів у тканинах молюсків статистично значимо підвищувався. Ділянки русла, в яких спостерігається достовірне підвищення концентрації металів, можуть бути позначені як забруднені. Як прийнято у геохімічних дослідженнях, використовуючи відповідний рівень імовірності, такі значення можна віднести як до “значних аномалій” при  $p < 0,01$  або до “незначних аномалій” при  $p < 0,05$  (див. табл. 1).

Співставлення вмісту важких металів у м'яких тканинах *A. anatina* з опублікованими даними для інших водойм показало, що середні показники накопичення *Zn* та *Pb* молюсками *A. anatina* із дослідженої ділянки русла Дніпра були у межах коливань, характерних для “незабруднених” та “слабкозабруднених” водних екосистем (для *Anodonta cygnea* [10]). Вміст *Co* у молюсках із точок № 6, 7, 15, 19–23 виходить за межі концентрації, які наводяться для “незабруднених” та “слабкозабруднених” водних екосистем. Таке перевищення вмісту *Cd* відмічено лише в районі точки № 7. Концентрація *Mn* у анодонтах з усіх досліджених ділянок русла у декілька разів перевищує значення для “незабруднених” водних екосистем.

Таким чином, ділянки русла, де у тканинах молюсків відмічено статистично достовірне підвищення вмісту важких металів, є забрудненими. На противагу, райони, в яких не відмічено підвищеного вмісту важких металів у тканинах молюсків, можна вважати “умовно фоновими” за рівнем вмісту важких металів у молюсках. Такий метод визначення забруднених районів достатньо обґрунтований статистично за наявності необхідного обсягу вихідних даних, які *a priori* характеризують “незабруднені” та “малозабруднені” райони. Але для прийняття обґрунтованих рішень, спрямованих на реалізацію природоохоронних заходів у таких районах, необхідно кількісно оцінити їх ступінь забрудненості. На жаль, наведена вище проста ідентифікація ділянок русла Дніпра з підвищеним вмістом важких металів у молюсках не дає безпосередньої можливості провести пряму оцінку ступеня перевищення фонового рівня вмісту важких металів у таких районах. Для цього методом розрахунку абсолютного відхилення медіани було визначено величину середнього фонового рівня вмісту кожного важкого металу у м'яких тканинах молюсків, які мешкають на дослідженій ділянці русла Дніпра, та розраховано верхню межу коливань даного фонового рівня (табл. 2).

Таблиця 2

**Фонові рівні вмісту важких металів у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* з р. Дніпро**

Метал	Середня фоновая концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<i>Cu</i>	5,1	3,9	6,3
<i>Fe</i>	841	80	1686
<i>Co</i>	0,75	0,19	1,30
<i>Ni</i>	0,84	0,24	1,44
<i>Cd</i>	0,45	0,02	0,90
<i>Mn</i>	5195	1228	9161
<i>Zn</i>	125	56	193
<i>Cr</i>	5,3	0,1	10,5
<i>Pb</i>	0,4	0,0	0,8

Із використанням розрахованих показників фонових рівнів вмісту важких металів у м'яких тканинах *A. anatina* стає можливим провести кількісну оцінку ступеня забруднення моллюсків на різних ділянках русла Дніпра. Ступінь перевищення фону виражали як числовий показник поряд із символом хімічного елемента, що вказує, у скільки разів відбувається перевищення значення верхньої межі фонових рівнів накопичення важких металів моллюсками: тобто, коли  $1 > Me_i/Me_x \pm 2MAD$ .

№ 2 – Київське в-ще, с. Ровжі –  $Fe_{1,2}$ ;

№ 5 – Канівське в-ще, м. Українка –  $Cu_{1,1}; Fe_{1,2}$ ;

№ 6 – Канівське в-ще, с. Ржищів –  $Cu_{4,6}; Fe_{2,5}; Co_{1,1}; Ni_{1,4}; Cd_{1,6}; Zn_{1,2}; Pb_{1,1}$ ;

№ 7 – Канівська ГЕС, верхній б'єф –  $Cu_{3,0}; Fe_{1,4}; Ni_{1,4}; Cd_{5,1}; Mn_{1,3}; Zn_{1,4}; Pb_{1,9}$ ;

№ 8 – Канівська ГЕС, нижній б'єф –  $Fe_{1,8}; Cr_{1,2}; Pb_{1,2}$ ;

№ 15 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф –  $Fe_{4,8}; Cd_{1,5}; Mn_{1,7}; Cu_{1,4}$ ;

№ 16 – Дніпровське в-ще, вище м. Дніпропетровськ –  $Fe_{1,5}; Mn_{1,2}; Zn_{2,0}$ ;

№ 17 – Дніпровське в-ще, с. Башмачка –  $Zn_{1,6}$ ;

№ 20 – Каховська ГЕС, верхній б'єф –  $Ni_{1,4}$ ;

№ 21 – Каховська ГЕС, нижній б'єф –  $Cu_{3,0}; Ni_{1,6}; Pb_{3,8}$ ;

№ 22 – вище м. Херсон –  $Co_{1,2}$ .

Найзабрудненішими м'які тканини аноданти виявилися у середній та нижній частині Канівського водосховища. У цьому районі відмічено аномально високі рівні накопичення 8 хімічних елементів із 9 досліджених. Найбільше перевищення фонових рівнів було зареєстроване для  $Cu$  (у 3,0–4,6 рази) та  $Cd$  (у 1,6–5,1 рази). Можна припустити, що таке підвищення свідчить про наявність техногенної геохімічної аномалії, поява якої пов'язана з надходженням скидів як Києва, так і підприємств області. Показано, що м. Київ та Київська область – основні джерела надходження  $Cr$  до водойм басейну Дніпра. У результаті цього у складі неочищених стічних вод щорічно надходить 4,6 т сполук  $Cr$ , 0,08 т  $Cu$ , 0,3 т  $Ni$ . Основними забруднювачами басейну Дніпра  $Ni$  є машинобудівні заводи Києва, підприємства ВО “Ротор”, ВО “Темп” [16]. Також важливим джерелом надходження важких металів до Дніпровської системи є стічні води ДКГ “Київводоканал”, об'єм яких за 2000 рік склав 492 млн. м<sup>3</sup>, із них без відповідної очистки – 23,3 млн. м<sup>3</sup>. У результаті до Канівського водосховища надійшла значна кількість важких металів:  $Fe$  – 54,1 т,  $Cu$  – 4,2 т,  $Zn$  – 8,4 т,  $Cr$  – 5,6 т.

Забруднення Дніпровського водосховища відбувається внаслідок надходження стоків м. Дніпропетровськ та підприємств Дніпропетровської області, які щорічно скидають до водойм басейну Дніпра до 10,1 т –  $Ni$ , 6,5 т –  $Cr$ , 2,8 т –  $Cu$ . Каховське водосховище забруднюється підприємствами м. Запоріжжя та Запорізької області, які щорічно “збагачують” водні екосистеми на 32,8 т  $Ni$ , 0,95 т  $Cr$ , 0,25 т  $Cu$  [16]. Саме у цих районах розташовані найбільші забруднювачі дніпровської води: металургійний завод імені Дзержинського (м. Дніпродзержинськ), комбінат “Запоріжсталь”, металургійний завод імені Петровського (м. Дніпропетровськ), які скидають до Дніпра щорічно відповідно 156, 104 та 98 млн. м<sup>3</sup> забруднених стоків [13].

### Висновки

Двостулкові моллюски *A. anatina* виявилися достатньо чутливим індикаторним об'єктом, за допомогою якого достатньо надійно можна ідентифікувати та кількісно оцінити ступінь забруднення окремих ділянок річкової екосистеми. Розраховано фонові рівні вмісту дев'яти важких металів у м'яких тканинах прісноводних моллюсків *A. anatina*, що дозволило кількісно оцінити ступінь підвищення концентрації металів у ряді районів русла р. Дніпро. Такі райони можна вважати забрудненими. Найбільше

підвищення вмісту важких металів було відмічено у нижній частині Канівського, Дніпровському та Каховському водосховищах.

### Бібліографічні посилання

1. **Алексеев В. А.** Экологическая геохимия. – М. : Логос, 2000. – 627 с.
2. **Биогеохимический** цикл тяжелых металлов в экосистеме Нижнего Дона / О. А. Бессонов, С. Л. Белова, Д. И. Водолазкин и др. – Ростов-на-Дону : Изд-во Ростовского ун-та, 1991. – 112 с.
3. **Воробейчик Е. Л.** Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем / Е. Л. Воробейчик, О. Ф. Садыков, М. Г. Фарафонов. – Екатеринбург : Наука, 1994. – 280 с.
4. **Глазковская М. А.** Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М. : Высшая школа, 1988. – 328 с.
5. **Ермаченко Л. А.** Атомно-адсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях / Л. А. Ермаченко, В. М. Ермаченко. – М. : Чувашия, 1997. – 89 с.
6. **Замолотчиков Д. Г.** Оценки экологически допустимых уровней антропогенного воздействия на пресноводные экосистемы // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 1993. – Т. 15. – С. 214–222.
7. **Лукашев Д. В.** Влияние автомагистрали Киев–Одесса на загрязнение реки Южный Буг тяжелыми металлами // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, № 3. – С. 1–44.
8. **Лукашев Д. В.** Оценка полиметаллического загрязнения р. Днепр методом расчета фоновое содержания тяжелых металлов в моллюсках *Dreissena bugensis* // Гидробиол. журн. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 65–80.
9. **Моисеенко Т. И.** Оценка геохимического фона и антропогенной нагрузки по биоаккумуляции микроэлементов в организме рыб / Т. И. Моисеенко, Л. П. Кудрявцева, Н. А. Гашкина // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, № 6. – С. 700–711.
10. **Никаноров А. М.** Тяжелые металлы в организмах ветлендов России / А. М. Никаноров, А. В. Жулидов, В. М. Емец. – СПб. : Гидрометеоздат, 1993. – 294 с.
11. **Определение** качества донных отложений на основе применения статистических методов анализа данных (на пример р. Сестры) / М. В. Ганеева, Л. П. Гребенюк, И. М. Томилина, Ю. В. Ершов // Водные ресурсы. – 2003. – Т. 30, № 5. – С. 576–581.
12. **Пашкова И. М.** Тяжелые металлы в тканях моллюсков, обитающих в водоемах северо-запада России / И. М. Пашкова, Н. В. Коротнева, В. Б. Андроников // Экологическая химия. – 2003. – Т. 12, № 4. – С. 245–250.
13. **Постановление** Верховной Рады Украины "О Национальной программе экологического оздоровления бассейна Днепра и улучшения качества питьевой воды" №123/97-ВР от 27.02.1997 г.
14. **Реброва О. Ю.** Статистический анализ медицинских данных. Применение пакета прикладных программ Statistica. – М. : МедиаСфера, 2002. – 312 с.
15. **Реймерс Н. Ф.** Природопользование. – М. : Мысль, 1990. – 640 с.
16. **Эколого-геохимическая** оценка загрязнения геологической среды / В. П. Иванчиков, В. И. Почтаренко, Е. А. Яковлев, Н. Г. Пышная. – К. : Знание, 1996. – 55 с.
17. **Camusso M.** Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis / M. Camusso, S. Galassi, D. Vignati // Water Research. – 2002. – Vol. 36. – P. 2491–2504.
18. **Guidance** for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis. – US Environmental Protection Agency (EPA). EPA QA/G-9 Final Version QA00. 2000. – 219 p.
19. **Matschullat J.** Geochemical background – can we calculate it? / J. Matschullat, R. Ottenstein, C. Reimann // Environmental Geology. – 2000. – Vol. 39. – P. 990–1000.
20. **Reimann C.** Background and threshold: critical comparison of methods of determination / C. Reimann, P. Filzmoser, R. Garrett // Science of the Total Environment. – 2005. – Vol. 346. – P. 1–16.

Надійшла до редакції 28.02.2009