

УДК 911+504.064.36: 678.27

М. І. КУЛИК, канд. техн. наук, доц.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
пл. Свободи, 6, м. Харків, 61022, Україна
m.kulyk@karazin.ua

А. А. ЛІСНЯК, канд. с.-г. наук, доц.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Український науково-дослідний інститут лісового господарства та агролісомеліорації
імені Г. М. Висоцького
вул. Пушкінська, 86, м. Харків, 61024, Україна

С. ТОРМА, PhD.

³Науково-дослідний інститут ґрунтознавства та охорони ґрунтів, Пряшівське регіональне відділення
вул. Раймонова, 1, м. Пряшів, 080 01, Словаччина

ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТОВОГО ПОКРИВУ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ, ПРИВНЕСЕНИХ ВІДПРАЦЬОВАНИМИ МОТОРНИМИ МАСТИЛАМИ

Мета. Визначення забруднення ґрунтового покриття у придорожній зоні важкими металами, привнесених відпрацьованими рідкими нафтопродуктами. **Методи.** Польовий, лабораторно-аналітичний (атомно-абсорбційний), статистичні. **Результати.** Показано шляхи поводження з відпрацьованими моторними мастилами (ВММ) в Україні. Представлено результати експериментів з визначенням вмісту рухомих форм важких металів на темно-сірих опідзолених ґрунтах та на чорноземі опідзоленому, які забруднені ВММ та умовно чисті (поблизу смт. Покотилівка). Загальна кількість площадок – 5. Аналізи проводились на вміст дев'яти металів: Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cr, Cd. Із них засвідчено перевищення ГДК лише за Pb в 1,2 – 1,7 разів. Проведена оцінка екологічного стану ґрунтів за сумарним показником забруднення важкими металами. Виявлено, що на контрольних варіантах стан ґрунтів характеризується як задовільний, на варіантах з одноразовим виливом ВММ – помірно-небезпечний, а в місцях тривалого виливу – надзвичайно небезпечний. **Висновки.** Підтверджено, що важкі метали, які містяться в складі відпрацьованих моторних мастил мають високу здатність до накопичення в ґрунті. Чорноземи опідзолені завдяки своїм фізико-хімічним властивостям мають більш високу здатність поглинати та затримувати важкі метали у фіксованому стані в порівнянні з темно-сірими опідзоленими ґрунтами, про що посвідчує вищий показник сумарного забруднення.

Ключові слова: відпрацьовані моторні мастила, нафтопродукти, автотранспорт, ґрунт, важкі метали

Kulyk M. I.

V. N. Karazin Kharkiv National University

Lisnyak A. A.

V. N. Karazin Kharkiv National University

Ukrainian Research Institute of Forestry and Forest Melioration named after G. M. Vysotsky

Torma S.

Soil Science and Conservation Research Institute Bratislava, regional work place Presov,

Raymannova st. 1, 080 01 Prešov, Slovak Republic

DETERMINATION OF SOIL POLLUTION BY HEAVY METALS, INTRODUCED BY WASTE MOTOR OILS

Purpose. Determination of soil pollution in roadside area by heavy metals, which were introduced by waste motor oils. **Methods.** Field, laboratory-analytical (atomic-absorption), statistical. **Results.** The ways for waste motor oils (WMO) management in Ukraine are shown. The paper includes results on contamination of soil (dark grey podzolised soil and podzolized chernozem) with mobile forms of heavy metals and content of heavy metals in control sample (non-contaminated soil). The soil samples were taken near Pokotilovka settlement, Kharkiv Oblast. The total number of sites is 5. Samples were analysed on the content of nine heavy metals: Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cr, Cd. From all analysed heavy metals MAC was exceeded only for Pb (1.2-1.7 times). The authors have assessed the environmental state of the soil by calculating total contamination indicator. Based on this indicator, we can say that the control site is in satisfactory state, site with one-time WMO discharge is in moderately dangerous state and site with regular WMO discharge is in very dangerous state. **Conclusions.** It was justified that heavy metals in WMO can be accumulated in soil. The higher value of total contamination indicator has shown that the podzolized chernozem soil can absorb and detain heavy metals in fixed state more efficiently due to its physical-chemical properties.

Keywords: waste motor oils, oil products, vehicles, soil, heavy metals

Кулик М. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Лисняк А. А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Украинский научно-исследовательский институт лесного хозяйства и агромелиорации имени Г. Н. Высоцкого

Торма С.

Научно-исследовательский институт почвоведения и охраны почв в Братиславе

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ПРИВНЕСЁННЫХ ОТРАБОТАННЫМИ МОТОРНЫМИ МАСЛАМИ

Цель. Определение загрязнения почвенного покрова в придорожной зоне тяжелыми металлами, привнесенных отработанными жидкими нефтепродуктами. **Методы.** Полевой, лабораторно-аналитический (атомно-абсорбционной), статистические. **Результаты.** Показаны пути обращения с отработанными моторными маслами (ОММ) в Украине. Представлены результаты экспериментов по определению содержания подвижных форм тяжелых металлов на темно-серых оподзоленных почвах и на черноземе оподзоленном, которые загрязнены ОММ, и условно чистыми грунтами (участки расположены вблизи пгт. Покотиловка Харьковской области). Общее количество площадок – 5. Анализы проводились на содержание в почве 9 металлов: Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cr, Cd. Из них было зафиксировано превышение ПДК только по Pb в 1,2 – 1,7 раз. Проведена оценка экологического состояния почв по суммарному показателю загрязнения тяжелыми металлами. Выявлено, что на контрольных вариантах состояние почв характеризуется как удовлетворительное, на вариантах с одноразовым излиянием ОММ – умеренно опасен, а в местах длительного утечки – очень опасен. **Выводы.** Подтверждено, что тяжелые металлы, содержащиеся в составе отработанных моторных масел обладают высокой способностью к накоплению в почве. Черноземы оподзоленные благодаря своим физико-химическим свойствам имеют более высокую способность поглощать и задерживать тяжелые металлы в фиксированном состоянии по сравнению с темно-серыми оподзоленными почвами, о чём свидетельствует более высокий показатель суммарного загрязнения.

Ключевые слова: отработанные моторные масла, нефтепродукты, автотранспорт, почва, тяжелые металлы

Вступ

У наш час на навколишнє природне середовище здійснюється значний техногенний вплив за рахунок утворення відходів виробництва. Одним із актуальних питань зараз є поводження з відходами від експлуатації автотранспорту, основними відходами якого є: автомобільні шини, кузови автомобілів, обшивка салону (пластмаси), спрацьований електроліт і свинцевий шлам акумуляторів, відпрацьовані нафтопродукти, спрацьовані фільтри, суспензії, тощо [1]. Відпрацьовані моторні мастила (ВММ) займають значну частину у загальній їх кількості. Слід зазначити, що відходи ВММ утворюються не лише на автотранспорті, а й на інших видах транспорту та у промисловості [2].

Зараз у світі функціонує близько 500 млн. автотранспортних засобів. В Україні ця цифра вже більше восьми мільйонів. У Харківській області експлуатується близько 460 тисяч одиниць автотранспорту. В середньому з одного легкового автомобіля утворюється приблизно 5 л відпрацьованого моторного мастила на рік, тож в Харківській області утворюється близько 2300 м³ ВММ [3, 4]. Приблизно 50 % відпрацьованого мастила в Україні зливають у ґрунт,

що призводить до накопичення в ньому різноманітних шкідливих хімічних елементів в тому числі і важких металів [3 – 5]. Особливо це стосується малих СТО, які знаходяться у придорожній зоні міст, далеко від центрів утилізації, та МТС у сільській місцевості.

В Україні поводження з ВММ стає однією з найбільш гострих екологічних проблем, оскільки не розвинута система збору та майже не розвинуті потужності з регенерації відпрацьованих мастил. У більшості країн з розвинутою промисловою і транспортною інфраструктурою збирання та регенерація відпрацьованих мастил регламентуються національним законодавством і є обов'язковим. Крім того, урядами вжито економічні заходи стимулювання їхнього кваліфікованого використання. Що стосується України, то вона тільки на шляху до розв'язання цієї проблеми. Сьогодні утилізація відпрацьованого мастила в Україні відбувається децентралізовано, а система їхнього збирання не організована і має стихійний характер, чому неабияк сприяє відсутність екологічного контролю [6].

Аналіз статистичних даних свідчить: щороку на території Харківської області

надходить близько 20-25 тис. т нових технічних мастил. У той же час використовуються, переробляється, утилізується або передається на утилізацію тільки 10-12 тис. т. Таким чином, 8-15 тис. т небезпечних відходів щороку залишається поза сферою державного контролю. У результаті цього, від 30 до 60 % відпрацьованого мастила в Україні зливають у ґрунт, в наслідок чого в ґрунті накопичуються різноманітні шкідливі хімічні елементи, в тому числі і важкі метали, створюючи нову екологічну обстановку, що призводить до глибокої зміни всіх ланок природних біоценозів або їх повної трансформації [3, 4]. Процеси природної регенерації біогеоценозів на забрудне-

них територіях відбуваються повільно, причому темпи становлення різних ярусів екосистем різні. Небезпека забруднення ґрунтів зумовлена тим, що вони є основним джерелом одержання продуктів харчування, сировини та матеріалів [7, 8]. Відтак, забруднення ґрунтів важкими металами може на тривалий час зробити неможливим виробництво якісної сільськогосподарської продукції і таким чином опосередковано впливає на здоров'я людини.

Метою роботи є отримання об'єктивної інформації про забруднення ґрунтового покриву у придорожній зоні важкими металами, привнесених відпрацьованими рідкими нафтопродуктами.

Методи та методика досліджень

Дослідження впливу на ґрунти відпрацьованих автомобільних мастил проводилось у придорожній зоні поблизу смт. Покотилівка Харківського району Харківської області на темно-сірих опідзолених ґрунтах та чорноземах опідзолених. Досліджувались такі варіанти: 1) контрольна ділянка на темно-сірих опідзолених ґрунтах, не забруднена відпрацьованими моторними мастилами (ВММ), умовно чистий ґрунт; 2) ділянка на темно-сірих опідзолених ґрунтах, одноразово забруднена відпрацьованим мінеральним моторним мастилом АЗМОЛ М-20/4040 (SAE 20W-40), яке відібрано з карбюраторного двигуна ВА3-21214 автомобіля ВА3-2121 «Нива» 1994 року випуску, який пройшов 10 тис. км (на дослідній ділянці розлилося відпрацьоване мастило, а потім через неділю відібрано зразки ґрунту); 3) ділянка на темно-сірих опідзолених ґрунтах, з місця тривалого забруднення відпрацьованими мастильними матеріалами (поруч з місцевою станцією технічного обслуговування); 4) контрольна ділянка на чорноземах опідзолених, не забруднена відпрацьованими моторними мастилами (ВММ), умовно чистий ґрунт; 5) ділянка на чорноземах опідзолених, одноразово забруднена відпрацьованим мінеральним моторним мастилом АЗМОЛ М-20/4040(SAE 20W-40), яке відібрано з карбюраторного двигуна ВА3-21214 автомобіля ВА3-2121 «Нива» 1994 року випуску, який пройшов 10 тис. км (на дослідній ділянці розлилося відпрацьоване мастило, а потім через неділю відібрано зразки ґрунту).

Відбір ґрунтових зразків виконували згідно ДСТУ 4287:2004. Глибина відбору ґрунтових зразків складала 0-20 см. Визначення вмісту рухомих форм важких металів у ґрунті проведено у буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 за М. К. Крупським і Г. М. Александровою (МВВ 31-497058-015-2003) на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115. Статистична обробка отриманого фактичного матеріалу здійснювалась стандартними програмами Excel.

Ступінь небезпеки забруднення ґрунту важкими металами визначали за сумарним показником забруднення Z_i [9]:

$$Z_i = \sum_{k=1}^n (K_k - N),$$

де K_k – коефіцієнт контрастності, i -го хімічного елемента в пробі ґрунту, N – кількість врахованих хімічних забруднювачів.

$$K_k = C / \Phi$$

де C – фактичний вміст визначеного хімічного елемента в ґрунті, мг/кг, Φ – гранична фоновая концентрація забрудненої речовини, мг/кг.

Оцінку рівня забруднення ґрунтів здійснювали за такою шкалою: $Z_i = 0 - 8,9$ – сприятливий, $Z_i = 9,0 - 15,9$ – задовільний, $Z_i = 16,0 - 31,9$ – помірно-небезпечний, $Z_i = 32,0 - 127,9$ – надзвичайно небезпечний, $Z_i > 128$ – дуже небезпечний.

Результати досліджень

Основними причинами інтенсивного хімічного забруднення ґрунтів придорожної території є активний розвиток транспортної інфраструктури, діючих виробництв, специфічний вітровий режим. Такі фактори впливу призводять до широкого діапазону міграції важких металів в навколишнє середовище. Основну частку важких металів у придорожній зоні привнесено від моторних мастил, які також містять такі неорганічні й органічні сполуки, як сірка, алюміній, миш'як, барій, фосфор, цинк, кадмій, свинець, хлор, бром, бор, кальцій, хром, мідь, залізо, магній, марганець, калій, кремній, натрій, нікель, олово, толуол, бензол, ксилол, етилбензол і азот, хоча найбільша кількість органічних сполук руйнується під час згоряння оливи. Ступінь біологічного розпаду ВММ є невисокий (10-30%), у нормальних умовах випаровуються дуже повільно, а високі адгезійні властивості сприяють їх затриманню у ґрунті [1, 2].

На території смт. Покотилівка Харківського району Харківської області переважають темно-сірі опідзолені ґрунти та чорноземи опідзолені, які завдяки своїм фізико-хімічним властивостям мають високу здатність поглинати та затримувати важкі метали у фіксованому стані. Наслідком цього стає той факт, що саме важкі метали

від відпрацьованих нафтопродуктів становлять не менше 50 % від загальних забруднень довкілля. Тільки у Харківській області утворюється близько 2 млн. л ВММ кожен рік. Особливо це стосується малих СТО, які знаходяться у придорожній зоні міст, далеко від центрів утилізації, та МТС у сільській місцевості [1, 3, 4, 6].

Результатами наших досліджень за вмістом рухомих форм важких металів на темно-сірих опідзолених ґрунтах поблизу смт. Покотилівка засвідчено, що незначне перевищення ГДК (в 1,2 рази) спостерігається лише за Pb в пробах ґрунту з місця тривалого вилу ВММ (табл. 1). При цьому концентрація всіх металів що досліджено в ґрунті збільшується після одноразового розливу ВММ, але концентрації металів у ґрунті з тривалим забруднення ВММ (Варіант 3) не досягає. Концентрація Cd в ґрунті з місця тривалого вилу вища за концентрацію в місці одноразового розливу майже в 4 рази, а порівняно з контрольним ґрунтом – в 10 разів. Причому зі збільшенням кількості вилитою ВММ збільшується й концентрація металів у ґрунті, частково це можна пояснити наявністю в ВММ механічних домішок, частинок металевих деталей двигуна.

Таблиця 1

Вміст металів у поверхневому шарі темно-сірого ґрунту поблизу смт. Покотилівка Харківського району

Хімічні елементи	Варіанти дослідження			Фон	ГДК
	ґрунт умовно чистий, мг/кг (Вар. 1)	ґрунт одноразово забруднений ВММ, мг/кг (Вар. 2)	ґрунт з місця тривалого забруднення ВММ, мг/кг (Вар. 3)		
Fe	3,15 (±0,06)	3,94 (±0,08)	4,80 (±0,11)	2,0	-
Mn	10,60 (±0,21)	10,81 (±0,15)	10,10 (±0,32)	43,0	-
Zn	4,60 (±0,19)	4,38 (±0,13)	5,70 (±0,16)	1,0	23,0
Cu	0,39 (±0,01)	0,40 (±0,01)	0,50 (±0,01)	0,5	3,0
Ni	0,83 (±0,01)	0,96 (±0,01)	1,36 (±0,01)	1,0	4,0
Pb	0,71 (±0,03)	0,86 (±0,04)	2,45 (±0,05)	0,5	2,0
Co	0,74 (±0,02)	0,85 (±0,03)	1,32 (±0,03)	0,5	5,0
Cr	0,85 (±0,01)	0,94 (±0,01)	1,24 (±0,02)	0,1	6,0
Cd	0,09 (±0,01)	0,24 (±0,01)	0,95 (±0,02)	0,1	0,7

Для визначення пріоритетності накопичення елементів (мг/кг) за отриманими даними побудовано акумулятивні ряди щодо концентрації хімічних елементів в ґрунті:

Концентрація в ґрунті контрольного варіанту: Mn (10,60) → Zn (4,60) → Fe (3,15) → Cr (0,85) → Ni (0,83) → Co (0,74) → Pb (0,71) → Cu (0,39) → Cd (0,09);

Концентрація в ґрунті штучного забруднення ВММ: Mn (10,81) → Zn (4,38) → Fe (3,94) → Ni (0,96) → Cr (0,94) → Pb (0,86) → Co (0,85) → Cu (0,40) → Cd (0,24);

Концентрація в ґрунті взятому на місці утилізації ВММ: Mn (10,10) → Zn (5,70) → Fe (4,80) → Pb (2,45) → Ni (1,36) → Co (1,32) → Cr (1,24) → Cd (0,95) → Cu (0,50).

Аналіз акумулятивних рядів металів показав, що на всіх варіантах дослідження найбільший вміст належить Mn, на другому місці знаходиться Zn, третє місце посідає – Fe, найменша в ґрунті концентрація таких хімічних елементів як Co, Cu, та Cd. Згідно з положенням хімічних елементів у акумуля-

тивних рядах можна зазначити, що пріоритетними елементами є Mn та Zn. На останньому місці знаходить Cd, але в пробі ґрунту взятій з місця тривалого забруднення ВММ, Cd значно більше і він виходить на передостаннє місце перед Cu.

З аналізу результатів досліджень проб ґрунту на чорноземі опідзоленому встановлено, що спостерігається перевищення ГДК за Pb в 1,7 рази в пробах ґрунту з місця одноразового розливу ВММ (табл. 2). Також встановлено, що після одноразового розливу ВММ, концентрація всіх досліджуваних металів в ґрунті збільшується.

Таблиця 2

Вміст металів у поверхневому шарі чорнозему опідзоленого поблизу смт. Покотилівка Харківського району

Хімічні елементи	Варіанти дослідження		Фон	ГДК
	ґрунт умовно чистий, мг/кг (Вар. 4)	ґрунт штучно забруднений ВММ, мг/кг (Вар. 5)		
Fe	3,36 (±0,07)	3,47 (±0,06)	2,0	-
Mn	10,43 (±0,22)	10,62 (±0,25)	43,0	-
Zn	10,50 (±0,42)	11,83 (±0,53)	1,0	23,0
Cu	0,30 (±0,01)	0,31 (±0,01)	0,5	3,0
Ni	0,03 (±0,01)	0,03 (±0,01)	1,0	4,0
Pb	3,00 (±0,11)	3,48 (±0,09)	0,5	2,0
Co	0,38 (±0,02)	0,52 (±0,03)	0,5	5,0
Cr	0,22 (±0,02)	0,24 (±0,02)	0,1	6,0
Cd	0,04 (±0,01)	0,05 (±0,01)	0,1	0,7

Для визначення пріоритетності накопичення елементів (мг/кг) за отриманими даними побудували акумулятивні ряди щодо концентрації хімічних елементів в ґрунті:

Концентрація в ґрунті: Zn (10,50) → Mn (10,43) → Fe (3,36) → Pb (3,00) → Co (0,38) → Cu (0,30) → Cr (0,22) → Cd (0,04) → Ni (0,03);

Концентрація в ґрунті штучно забрудненого ВММ: Zn (11,83) → Mn (10,62) → Pb (3,48) → Fe (3,47) → Co (0,52) → Cu (0,31) → Cr (0,24) → Cd (0,05) → Ni (0,03).

Згідно з положенням хімічних елементів у акумулятивних рядах у пробах ґрунту можна зазначити, що пріоритетними елементами є Zn та Mn. На останньому місці знаходяться Cd і Ni.

Таблиця 3

Сумарного показника забруднення в варіантах дослідження

Сумарний показник забруднення	Досліджувані варіанти				
	Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3	Вар. 4	Вар. 5
Z_i	12	16	32	14	17

У результаті проведення оцінки екологічного стану ґрунтів за сумарним показником забруднення, виявлено, що на варіантах 1 і 4 стан ґрунтів характеризується як задовільний, на варіантах 2 і 5 – помірно-небезпечний, і на варіанті 3 – надзвичайно небезпечний (Табл. 3). При цьому встановлено, що варіант забруднений ВММ на чорно-

земах опідзолених (Вар. 5) має більший показник сумарного забруднення в порівнянні з аналогічним варіантом на темно-сірих опідзолених ґрунтах (Вар. 2), що говорить про високу здатність чорноземів опідзолених поглинати та затримувати важкі метали в порівнянні з темно-сірими опідзоленими ґрунтами.

Висновки

Дослідженнями підтверджено, що необхідно проводити регенерацію відпрацьованих автомобільних моторних мастил або організовану утилізацію, оскільки важкі метали, які містяться в складі ВММ мають високу здатність до накопичення в ґрунті.

Найпоширенішим забруднювачем темно-сірих опідзолених ґрунтів та чорноземів опідзолених від ВММ у придорожній зоні поблизу смт. Покотилівка є свинець, показники вмісту якого перевищують гранично допустимі концентрації. Зі збільшенням кількості розлитого на ґрунт ВММ збільшується й концентрація металів у ґрунті.

За сумарним показником забруднення, виявлено, що на контрольних варіантах стан ґрунтів характеризується як задовільний, на варіантах з одноразовим розливом ВММ – помірно-небезпечний, а в місцях тривалого виливу – надзвичайно небезпечний.

Чорноземи опідзолені завдяки своїм фізико-хімічним властивостям мають більш високу здатність поглинати та затримувати важкі метали у фіксованому стані в порівнянні з темно-сірими опідзоленими ґрунтами, про що посвідчує вищий показник сумарного забруднення.

Література

1. Дьяков А. Б., Игнатьев Ю. В., Кошнин Е. П. и др. Экологическая безопасность транспортных потоков ; Под ред. А. Б. Дьякова. Москва: Транспорт, 1989. 128 с.
2. Корчагин В. А., Филоненко Ю.А. Экологические аспекты автомобильного транспорта. Учебное пособие. Москва, 1997. 100 с.
3. Кулик М. І. Екологічний та економічний аспекти утилізації відпрацьованих моторних мастил // Збірник наукових праць XIII-ої Міжнародної науково-практичної конференції „Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика”. К.: «Талком», 2014. С. 155 – 158.
4. Кулик М. І. Утилізація відпрацьованих моторних мастил: еколого-економічний аспект // Людина та довкілля. Проблеми неоекології. 2015. № 1-2. С. 122 – 128. - ISSN 1992-4224.
5. Лісняк А. А., Білянський І. В. Оцінка впливу автотранспорту на стан атмосферного повітря в центральній частині міста Харкова // Людина і довкілля. Проблеми неоекології. 2012. № 1-2. С. 115-121. - ISSN 1992-4224.

6. Torma S., Lisnyak A., Fazekasova D. Ekologicke riziko degradacie pody a jeho metodologicke zaklady. The Enviromental Risk of Soil Degradation and its Netodological Basis // Prirodne vedy. Folia oecologica 8. – Slovensko: Presovska univerzita v Presove. Str. 13-19. ISSN 1338-080X.
7. Методика расчета выбросов загрязняющих веществ передвижными источниками. – Донецк: УкрНТЭК, 1999. – 107 с.
8. Федоренко Н. Г., Медведева М. В. Методика исследования почв урбанизированных территорий. Петрозаводск: Карельский научный центр, РАН, 2009. 84 с.
9. Тарасова В. В., Малиновський А. С., Рибак М. Ф. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище. Київ, 2007. С. 137.

Надійшла до редколегії 14.10.2016