

2.3 Інтергальна система моніторингу забруднення гідросфери полютантами, утвореними в результаті військової діяльності

В умовах сьогодення очевидно, що здатність біосфери до саморегуляції значно послаблена наслідками людської життєдіяльності, що викликає серйозну загрозу можливості її існування як системи. Хімічні сполуки, які циркулюють у біосфері, шкодять не тільки здоров'ю людини, а й «здоров'ю» планети в цілому. Порушено природні угруповання й ландшафти, забруднюється атмосфера, морські акваторії і прісні водойми, зменшуються лісові ресурси, чисельність видів рослин і тварин, що впливає на біогеоценоз земної поверхні в цілому [143].

Вода – одна із найдавніших компонентів біосфери, що є основою життя на землі і є одним з найголовніших видів природних ресурсів. До найстійкіших і найпоширеніших забруднювачів гідроресурсів належать нафтопродукти, стічні води, пестициди, нітрати, фосфати, синтетичні мийні засоби, пластикові вироби, поліетилен. Висока забрудненість викидами й відходами, незадовільний стан систем життєзабезпечення, швидке зростання населення міст і потреба розширення територій призвели до непридатності для використання більшості поверхневих вод. Перевищення норм гігієнічних показників важких металів таких як цинк, олово, мідь, свинець, хром, кадмій, кобальт можуть призвести до розвитку нирково-кам'яної хвороби, захворювання печінки, анемій, гіпертонічної хвороби, злоякісних пухлин, захворювань органів дихання, шлунково-кишкового тракту, порушення ліпідного обміну, викликати рак шкіри тощо [144, 145].

Останніми десятиліттями до екологічних проблем крім процесів побутової, промислової та сільськогосподарської діяльності долучились техногенні наслідки воєнної діяльності, що становлять підвищену екологічну небезпеку. Війна на території України, спричинила значне антропогенне навантаження на екосистему викликане веденням бойових дій, які характеризуються значним забрудненням довкілля низкою специфічних небезпечних речовин [143].

У ході експлуатації значної кількості військових об'єктів, а саме: військові бази, містечка, арсенали, склади боєприпасів, сховища паливно-мастильних матеріалів і ракетного палива, авіаційні та загальновійськові полігони, танкодроми, звалища і поховання небезпечних відходів, колишні шахтні пускові установки, зокрема, радіоактивні, а також бойове застосування військової техніки і різних видів озброєння, та різних артилерійських і авіаційних боєприпасів з використанням сучасних вибухових речовин органічного складу створює реальну і потенційну небезпеку для населення і довкілля, забруднює навколишнє середовище хімічними речовинами, зокрема важкими металами, підвищує радіаційний фон, що зумовлює деградацію природних комплексів.[146].

Сучасні вибухові речовини сприяють хімічному забрудненню продуктами згоряння і вибуху, які в процесі хімічних перетворень виділяють велику кількість отруйних і порохових газів. Такі суміші газів (CO , C , CO_2 , N_xO_y , SO_2 та інші) взаємодіють з вологою повітря та через атмосферні опади випадають на поверхні ґрунту і потрапляють у водойми. Також, негативно впливають на навколишнє середовище полігонів димові суміші, які є одними з основних постачальників у атмосферу забруднювачів. При повільному згорянні такі суміші здатні утворювати стійкі дими і тумани, до складу яких входять неорганічні (метали, оксиди, солі тощо) і органічні речовини (антрацен, хлорорганічні полімери, гексахлоретан і ін.). Окрім того, в деяких горючих сумішах використовують органічні зв'язуючі речовини (смоли, ідітол і ін.). Кисневий баланс цих сумішей суттєво негативний, а газова фаза містить значну кількість CO і легкогорючих парів нафталіну або антрацену. Таким чином всі продукти згоряння димових сумішей прямо або опосередковано через атмосферні опади, осідають на поверхні ґрунту і водойм з подальшими хімічними перетвореннями, забруднюючи їх [147].

Сучасний екологічний стан довкілля, спонукає до створення новітніх засобів і методів очищення, а також створення оперативної системи моніторингу якості водних ресурсів, що вимагає проведення наступних заходів:

- одержання об'єктивних і достовірних результатів екологічного стану водних об'єктів, що перебувають під постійними обстрілами різними видами зброї;
- визначення переліку специфічних забруднювачів, з врахуванням техногенного навантаження від бойових дій, що за методологією ВДР є пріоритетними і входять до переліку небезпечних речовин, які створюють значний ризик для водного середовища та здоров'я людини.
- вдосконалення системи контролю якості води, що спрямований на запобігання та усунення наслідків забруднення і виснаження вод, та сприяє розробленню методів і засобів їх очищення.
- удосконалення технологічних процесів контролю якості природних вод та впровадження нових оперативних методів та способів гідрохімічного моніторингу на основі електрохімічних вимірювань.

Матеріалом нашого дослідження є поверхневі води полігону, які постійно піддаються техногенному навантаженню військового спрямування і можуть впливати та порушувати гідрологічний та гідрогеологічний режими на значних прилеглих територіях та на екологічні аспекти.

Типовим об'єктом для досліджень визначено Яворівський полігон, як регіон військової діяльності. Територія полігону використовуються для військових навчань з метою одержання практичних навиків використання усіх видів озброєння включаючи новітні розробки. Даний об'єкт функціонує з 1940 року, а тому прогнозовано містить як довготривалі забрудники минулих років, так і теперішні, які утворюються в результаті дії негативних факторів військової діяльності в ході навчань, а в ході дій масштабного російського наступу 2022 році ще й став об'єктом ракетного обстрілу.

На території даного полігону обрано водні об'єкти згідно з врахуванням локалізації певного виду військового техногенного навантаження та відібрано 5 комплексів проб.

Місця відбору та досліджувані об'єкти зображено на рис. 1.

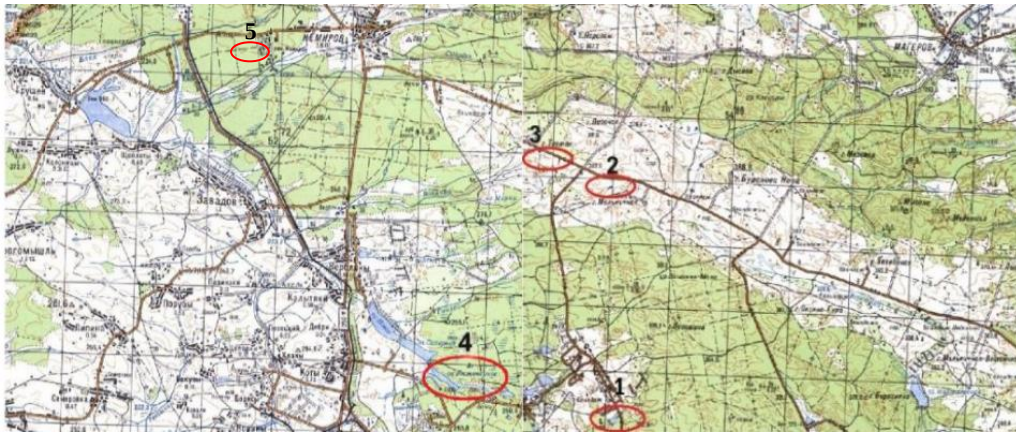


Рисунок 1. Зони відбору проб на території полігону: 1 – джерело «7 джерел»; 2 – річка «Рикі»; 3 – річка поблизу населеного пункту Вербляни; 4 – озеро «Інженерне»; 5 – озеро поблизу населеного пункту Немирів.

Номери проб, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Місця відбору проб досліджуваних об'єктів

№ проби	Місце відбору
№1	Озеро поблизу населеного пункту «Немирів»
№2	Річка поблизу населеного пункту «Вербляни»
№3	Річка «Рикі»
№4	Озеро «Інженерне»
№5	Джерело «7 джерел»

Проби вод №1 та №2 відбирались в районі населених пунктів «Немирів» та «Вербляни» з озера і річки відповідно, що безпосередньо межують з місцями відпрацювання стрільб танковими бригадами та артилерійськими установками, а також зі стрілецької зброї в районі річки Рикі – проба №3. Проба №4, відібрана з метою оцінювання фактору впливу життєдіяльності військового містечка з озера «Інженерне». Пробу № 5 відібрано з витоку озера «7 джерел», яке

використовується як джерело питної води, що немає безпосереднього впливу військового-техногенного навантаження, виключно для порівняння.

Якість води – це характеристика складу і властивості води, яка визначає її придатність для конкретного водоспоживача. Для об'єктивної оцінки якості води необхідно встановити комплексну оцінку стану водного об'єкту, що включає певну кількість характеристик водної системи перелік яких різниться для питної води, її санітарно-гігієнічної оцінки та господарсько-гігієнічних цілей.

Для гігієнічного оцінювання досліджують: кількість завислих речовин; кількість плаваючих речовин; температуру; водневий показник рН; мінеральний склад; розчинений кисень; біологічно повне споживання кисню (БПК); хімічне споживання кисню (ХСК); наявність збудників захворювань; кількість лактозопозитивних кишкових паличок (ЛКП); кількість каліфагів у бляшкоутворюючих одиницях; наявність життєздатних яєць гельмінтів та найпростіших кишкових; кількість хімічних речовин.

Для санітарного оцінювання води основними параметрами є гранично допустимі концентрації речовин (ГДК); орієнтовно допустимі рівні речовин (ОДР); лімітуючі ознаки шкідливості (санітарно-токсикологічний, загально санітарний, органолептичний з розшифруванням його властивостей: запаху, впливу на колір, утворення піни та плівки, надання присмаку); клас небезпеки речовин [148].

Для встановлення гідрофізичних показників (запаху, кольору, прозорості) та гідрохімічних показників (вмісту сульфатів, йонів амонію, нітратів та нітритів) використовували колориметричний метод аналізу. Одночасно титриметричним методом, визначали загальну твердість, лужність, перманганатну окиснюваність та вміст йонів хлору, калію та натрію. Результати проведених досліджень представлені в табл. 2.

Таблиця 2.

Результати дослідження гідрофізичних та гідрохімічних показників якості
поверхневих вод.

Перелік показників	Одиниці виміру	Норма діючого стандарту	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5
Запах	бали	не > 2	3,0	3,0	2,0	3,0	2,0
Смак	бали	не > 2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Колір	градуси	не > 35	15-20	20	10	30	5
Прозорість	мг/дм ³	не > 1,5	1	1	0,5	2	0,5
рН	мг/дм ³	6,0-8,0	7,70	7,64	7,8	7,12	7,34
Твердість	ммоль-екв/дм ³	<7	4,60	3,4	4,0	4,6	4,6
Залізо загальне	мг/дм ³	не > 0,3	0,3	0,35	0,3	0,4	0,3
Сульфати	мг/дм ³	не > 500	16	15	24	53	20
Хлориди	мг/дм ³	не > 100	46	35	64	19	53
Аміак	мг/дм ³	не > 2,6	2,4	2,7	1,5	3,0	1,2
Нітрити	мг/дм ³	не > 0,002	0,07	0,01	0,01	0,02	сліди
Нітрати	мг/дм ³	не > 10	сліди	сліди	н.в	сліди	5,8
Окислюваність	мг/дм ³	не > 5	9,6	8,8	6,9	25	6,2
Сухий залишок	г/дм ³	не > 1	0,271	0,215	0,311	0,231	0,322

Як видно з таблиці 2, найбільш забрудненою є вода проби №4, а також води проб №1 та №2. Визначено перевищений вміст сполук нітрогену (аміак, нітрити), що розглядається як показники давнішого забруднення солями азотистої кислоти, які є представниками продуктів окислення аміаку під впливом мікроорганізмів в процесі нітрифікації. Це свідчить про можливе забруднення води органічними

азотовмісними речовинами, що може бути наслідком розпаду продуктів вибухових речовин органічного походження. Присутність нітритів в поверхневих водах зумовлюється також в процесі життєдіяльності населених пунктів. Наявність нітритів у кількостях, що не перевищують $0,002 \text{ мг/дм}^3$, можна вважати фоновим значенням тоді як проби № 1 і 4 є забрудненими. Такі забруднення можуть викликати появу нітратів у токсичній кількості, а тому є небезпечними.

До критичної межі наблизились і значення хіміко - органолептичних показників проб № 1, 2, 4 що перевищують показники стандарту і вказують на наявність у воді певних хімічних речовин (органічних речовин, мінеральних солей, газів), які надають воді неприємного запаху та збільшення осаду. На органолептичний стан поверхневих вод впливає також вміст загальної кількості заліза, що знаходиться у вигляді органічних комплексних сполук, які забарвлюють воду у жовто-бурі відтінки, або у вигляді колоїдів та тонко дисперсних зависей Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , FeS , тощо, що зумовлюють каламутність води. Якщо вміст заліза перевищує $0,3 \text{ мг/дм}^3$, органолептичні властивості води погіршуються: з'являється неприємний в'язкий, залізистий присмак та збільшення осаду.

Аналізуючи води всіх проб, одержали показники з гранично допустимою концентрацією вмісту загального заліза, а в пробах №2 і №4 – дані показники перевищують норму. Такі результати були передбачувані, оскільки води даних проб відзначались частковою каламутністю та кольором. Такі забруднення частково можна розглядати як забруднення металевими відходами у вигляді гільз та боєприпасів.

Виміряний завищений показник окиснюваності свідчить про забруднювання стічними водами. Перебільшення значення ГДК даного показника може вказувати на присутність органічних домішок причиною яких є забруднення нафтопродуктами, паливо-мастильними матеріалами (ПММ), поверхнево активними речовинами (ПАР), маслами, антифризами та іншими органічними речовинами, які використовуються під час експлуатації бойових машин та процесі життєдіяльності військового містечка. Проба №3 є найбільш забрудненою за всіма відміченими вище характеристиками.

Отримані нами результати вказують на те, що згідно діючого стандарту ГДК вміст окремих показників проб 1-4 є перевищено, такі води вважаються «брудними». Дані фізико-хімічні показники поверхневих вод є підставою для прогнозування їх швидкої евтрофікації.

Проведено оцінювання якості води згідно санітарних характеристик, розрахунок яких проводився на основі аналізу загальних норм діючого стандарту, що входять в перелік небезпечних речовин, згідно директиви ЄС та являють найбільшу загрозу для водного середовища.

Визначено та проаналізовано гідрофізичні та гідрохімічні показники для всіх проб та отримано перелік основних показників, значення яких найбільше наблизились до граничних або дещо підвищеними та за своїм походженням могли б бути спричинені в ході військової діяльності. Таких показників виявлено – 6: загальне залізо, аміак, нітроти, фосфати, окислюваність та показник рН.

Одержаний перелік полютантів дійсно може утворюватися в ході діяльності військ. Саме тому авторами їх віднесено до ряду специфічних, відповідно до різновиду форм класифікацій. Такі полютанти внесено до числа обов'язково-специфічних забруднювачів, що можуть створюватися в результаті військової діяльності.

Однак, згідно ВДР та встановлених нею основних параметрів діяльності в секторі водного господарства, визначення небезпечних речовин за допомогою системи гранично допустимих концентрації (ГДК) не може належним чином дати об'єктивну оцінку комплексного стану водного об'єкту і охарактеризувати умови водної екосистеми та стійкості її до забруднення. Наявна система ГДК не забезпечує об'єктивної оцінки якості води, оскільки не враховується географічна зональність, що включає в себе геохімічний територіальний фон, що визначається вмістом хімічних елементів у геологічних породах та ґрунтах, а також не відображає загального токсикологічного навантаження. Зокрема, дана система не вказує переліку полютантів, що можуть спричинюватися військовою чи іншими сферами діяльності.

Враховуючи вищесказане, такі дослідження не можуть дати об'єктивної оцінки якості водних об'єктів, тим паче з врахуванням особливості техногенного навантаження військової діяльності і можуть вважатися недостовірними, а тому нами пропонується система досліджень стану поверхневих вод за допомогою вимірювання електричних параметрів.

Огляд літературних даних [149, 150] і проведені нами дослідження показують можливість визначення показників якості водного середовища, а саме окисно-відновного потенціалу (ОВП), який є важливою характеристикою якості води. ОВП можна використовувати як інтегральний показник для оцінювання загального забруднення вод органічними поллютантами. При тому, такий процес оцінювання (електричний метод) є швидким та не вимагає рутинних лабораторних експериментів. Даний електричний метод заснований на електрохімічних вимірюванні Red-Ox потенціалу (E_h) середовища за допомогою компенсаційної схеми різниці потенціалів електрохімічної комірки. Такий інформативний параметр дозволить встановити фонові значення гідрохімічних показників вод для порівняння при контролі з виміряними, у котрих можливе існування хімічних елементів зі змінною валентністю у визначеній формі, а також виділити умови, при яких можлива міграція металів.

Механізм окисно-відновних реакцій зводиться до переходу електронів від відновника до окисника, що в свою чергу призводить до зміни валентності наявних хімічних елементів, які утворюють сукупність систем у досліджуваному середовищі. При контакті таких систем з власними значенням потенціалу виникає вторинна окисно-відновна реакція, що веде до встановлення загального значення ОВП, величина якого відображає рівноважний окисно-відновний стан всіх систем, що знаходяться у водному середовищі. Процес електронного перегрупування продовжується до тих пір, поки не встановиться динамічна рівновага.

Значення показника $E_h < 0$ мВ вказує на присутність сірководню, та металів низьких ступенів валентності (Fe^{2+} , Mn^{2+}), а $E_h > + (100, 150)$ мВ, на присутність вільного кисню, та метали у вищій формі своєї валентності що вказує на проходження певних фізико-хімічних і біохімічних процесів, що відповідає умовам

соморегуляції та створенні необхідних умов для підтримання гомеостазу в природніх водах і впливає на процеси перетворення різних форм біогенних елементів. Дана величина вказує на активність хімічних елементів та їх сполук і визначається за формулою 1.

$$Eh = E^0 + \left(\frac{0,581}{n}\right) \lg\left(\frac{Ox}{Red}\right) \quad (1)$$

Значення ОВП в природних водах визначаються сукупністю всіх окисних і відновних процесів і залежить від газового складу води (O_2 , H_2S) і можуть коливатися в межах від -400 до +700 мВ. Згідно літературних даних [151] значення ОВП деяких рідин наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Значення ОВП деяких рідин

Середовище	Значення ОВП, мВ
Внутрішнє середовище здорового організму	-70
Оптимальне середовище для росту корисних бактерій (кишкова паличка, біфітобактерій).	+50 – -200
Вода дистильована	+400
Вода водопровідна	+200 – +380
Вода бутильована	+ 210 – +400
Сік свіжий	+30 – +70
Сік після доби зберігання плодів	+50 – +100
Молоко матері	-70

Чиста вода в природному середовищі володіє певними гідробіологічними властивостями, які змінюються під час очищення та при її транспортуванні. Зміна Eh зумовлена зарядом йонів, що присутні у воді, а відношення йонних концентрацій окисної та відновної форми характеризують активність речовин у розчині та міцність комплексних сполук при біохімічному очищуванні води.

Показник E_h відображає якісний стан водного середовища як джерела природної питної води, значення якого можна розподілити за категоріями якості води (табл. 4).

Таблиця 4.

Критерій якості води за показниками E_h .

Категорія якості води	E_h (мВ)
Вища	$(-115) - 0$
2-га категорія	$0 - (+30)$
3-тя категорія	$(+30) - (+60)$

Показник ОВП вищої якості питної води з значенням $-100\text{мВ} - -200\text{мВ}$, відповідає санітарно-гігієнічним нормам діючого стандарту ГДК. Така вода відповідає внутрішньому середовищу організму людини, сприяє довголіттю, покращенню здоров'я людини, зміцнює захисні сили організму, та позитивно впливає на фізіологічні процеси та функції життєво-важливих органів людини [151].

Для цілісної і комплексної картини проведено визначення редокс-потенціалу водного середовища всіх досліджуваних проб, які відібрано на території полігону згідно таблиці 1.

Окисно-відновний потенціал E_h вимірювали за допомогою сучасного мікропроцесорного приладу рН-150 МИ на платиновому електроді відносно хлор срібного електрода порівняння.

Оскільки точність даного методу залежить від газового стану води, виміри проводились безпосередньо на місцях водовідбору (проба №1), а також з пляшок через певні проміжки часу (проба № 2-5). Результати досліджень наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Результати визначення редокси-потенціалу (мВ) води проби №5

Фонове значення 0 год	1 год	6 год	12 год	24 год	48 год
-155	-10	+5	+15	+25	+58

Зміна значення та знака показника ОВП однієї і тієї ж проби при транспортуванні пояснюється електрохімічними перетвореннями складових води, при незмінному якісному і кількісному складі. За дві доби ступені окислення (заряди йонів) складових води змінився, що привело до зміни ОВП від від'ємного знака до додатного. Тому контроль води за ОВП необхідно здійснювати безпосередньо у джерелі, або використовувати консервант гліцин (Е 640) при транспортуванні у вимірювальну лабораторію.

Проведено аналіз дослідження і з'ясовано, що ОВП метод є об'єктивним, однак не дозволяє відслідковувати забруднювачі які викликані саме в ході військової діяльності.

З метою удосконалення методу гідрохімічного моніторингу нами пропонується інтегральний метод оцінювання якості води на базі визначення «Індексу водного забруднення» (ІВЗ), з урахуванням специфічних забруднювачів антропогенного характеру, які утворюються в результаті діяльності військ та сил МОУ.

Досліджувана нами система ґрунтується на основі методики Билінкінської і Драчова, згідно якої враховується вплив поллютантів фізико-хімічного, хімічного, мікробіологічного і гідробіологічного характеру та аналогічної методики яка була впроваджена Мінекобезпекою України 1998 року, що включала три групи спеціалізованих забрудників за сольовим складом, тропфо-сапробіологічними показниками та вмістом токсичних та радіоактивних речовин специфічної дії [152].

Даний метод є прототипом розглянутих вище методик, що враховує вплив специфічних забруднювачів і дозволить контролювати та керувати техногенним навантаженням на екосистему з урахуванням всіх факторів військового впливу.

ІВЗ – це інтегральна характеристика забруднення води яка може використовуватися для визначення категорії якості води за основними поллютантами антропогенного впливу на основі ГДК з врахуванням поллютантів які спричинені в ході військової діяльності.

Значення даного показника розраховується за формулою 2.

$$IB3 = (\sum_i^6 C_i / ГДК_i) / 6 \quad (2)$$

де C_i – середнє за рік значення i -го показника (за рік вимірюється не менше п'яти разів); $ГДК_i$ – гранично допустима концентрація забруднювача; 6 – число показників, значення яких протягом тривалого часу перевищували ГДК норм діючого стандарту гідрофізичних та гіdroхімічних показників якості води.

Такі полютанти утворюються в процесі воєнної діяльності і віднесено нами до специфічних. Визначені показники диференціюються за 7 категоріями що різняться за величиною і відображені в табл. 6.

Таблиця 6

Категорії якості і характеристики природної води за показниками індексу водного забруднення (ІВЗ)

Категорії якості	Величина ІВЗ
I- дуже чиста	$\leq 0,2$
II- чиста	$> 0,2-1$
III- помірно забруднена	1-2
IV- забруднена	2-4
IV- брудна	4-6
VI- дуже забруднена	6-10
VII - надзвичайно забруднена	> 10

Згідно стандартної формули (2) здійснено обчислення та отримано середнє значення $IB3 = 1,23$, що відповідає категорії помірно забруднена.

Отже, ІВЗ метод – узагальнений метод вимірювання, що можна використовувати для оцінювання якості природної води як джерела питної води та для оцінювання забруднення специфічними органічними полютантами.

Авторами проведено оцінювання якості води інтегральним методом та проведено оцінювання стану поверхневих вод Яворівського полігону та визначено категорію якості води. Згідно обчисленого ІВЗ – вода належить до III категорії якості – як помірно забруднена.

В результаті досліджень визначено перелік поллютантів з врахуванням техногенного навантаження в ході військової діяльності, а саме: залізо (Fe^{2+}), аміак (NH_4^+), нітрити (NO_2^-) та фосфати (PO_4^{3-}) а також фізико - хімічні показники рН та окислюваність.

Запропонований інтегральний метод з переліком специфічних параметрів контролю дозволить вдосконалити стандарти екологічного спрямування та об'єктивно оцінювати вплив техногенного навантаження військової діяльності для швидкого реагування та мінімізації такого впливу.