

4. Yazdi, M., Mahdavi, M., Setayesh, N., Esfandiyar, M., Shahverdi, A. (2013). Selenium nanoparticle-enriched *Lactobacillus brevis* causes more efficient immune responses in vivo and reduces the liver metastasis in metastatic form of mouse breast cancer. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 21 (1), 33. doi: 10.1186/2008-2231-21-33
5. Jamalifar, H., Rahimi, H., Samadi, N., Shahverdi, A., Sharifian, Z., Hosseini, F., Eslahi, H., Fazeli, M. (2011). Antimicrobial activity of different *Lactobacillus* species against multi-drug resistant clinical isolates of *Pseudomonas aeruginosa*, Iran. *J. Microbiol.*, 3 (1), 21–25.
6. Mezaini, A., Chihib, N.-E., Dilmi Bouras, A., Nedjar-Arroume, N., Hornez, J. P. (2009). Antibacterial Activity of Some Lactic Acid Bacteria Isolated from an Algerian Dairy Product. *Journal of Environmental and Public Health*, 2009, 1–6. doi: 10.1155/2009/678495
7. Jarvis, W. R., Martone, W. J. (1992). Predominant pathogens in hospital infections. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 29, 19–24. doi: 10.1093/jac/29.suppl_a.19
8. Radhakrishna, P. M., Sharadamma, K. C., Vagdevi, H. M., Abhilekha, P. M., Rubeena, M. S., Nischal, K. (2010). Synthesis and Antibacterial Activity of Novel Organoselenium Compounds. *International Journal of Chemistry*, 2 (2). doi: 10.5539/ijc.v2n2p149
9. Khalid, A. Q., Al Johny, B. O., Wainwright, M. (2014). Antibacterial effects of pure metals on clinically important bacteria growing in planktonic cultures and biofilms. *African Journal of Microbiology Research*, 8 (10), 1080–1088. doi: 10.5897/ajmr2013.5893
10. Kheradmand, E., Rafii, F., Yazdi, M., Sepahi, A., Shahverdi, A., Oveisi, M. (2014). The antimicrobial effects of selenium nanoparticle-enriched probiotics and their fermented broth against *Candida albicans*. *DARU Journal of Pharmaceuticals Science*, 22 (1), 48. doi: 10.1186/2008-2231-22-48
11. Kovalenko, N. K., Ogirchuk, K. S., Poltavska, O. A., Povoroznyuk, V. V., Dzerovich, N. I. (2012). Microbiocenosis of intestine and nutrition of healthy and osteoporotic patients older women. *Mikrobiol. Z.*, 74 (4), 57–63.
12. Kovalenko, N. K., Ogirchuk, K. S., Poltavska, O. A. (2013). Study of antagonistic properties of lactic acid bacteria isolated from women in normal and osteoporosis. *Mikrobiol. Z.*, 75 (1), 21–27.
13. Collado, M. C., Hernandez, M., Sanz, Y. (2005). Production of bacteriocin-like inhibitory compounds by human fecal *Bifidobacterium* strains. *J. Food Protect*, 68 (5), 1034–1040.
14. Ohirchuk, K., Kovalenko, N., Samchuk, A., Ponomarenko, O. (2015). The effect of different concentrations of sodium selenite on the trace-element composition biomass of *Lactobacillus acidophilus* 55. *Lviv*, 201–202.
15. Tran, P. A., Webster, T. J. (2011). Selenium nanoparticles inhibit *Staphylococcus aureus* growth. *International Journal of Nanomedicine*, 1553. doi: 10.2147/ijn.s21729

Дата надходження рукопису 22.12.2015

Огірчук Катерина Сергіївна, аспірант, відділ фізіології промислових мікроорганізмів, Інститут мікробіології і вірусології НАН України ім. Д. К. Заболотного, вул. Академіка Заболотного, 154, м. Київ, Україна, 03680
E-mail: ekaterina.kiev@gmail.com

Коваленко Надія Костянтинівна, член-кориспонтент НАН України, доктор біологічних наук, професор, провідний науковий співробітник, відділ фізіології промислових мікроорганізмів, Інститут мікробіології і вірусології НАН України ім. Д. К. Заболотного, вул. Академіка Заболотного, 154, м. Київ, Україна, 03680

УДК 504.3(504.054:314.44):477.86
DOI: 10.15587/2313-8416.2016.58359

ТЕХНОГЕННІ АТМОСФЕРНІ ВИПАДАННЯ ТА ЯКІСТЬ ДОВКІЛЛЯ У ІВАНО-ФРАНКІВСЬКІЙ ОБЛАСТІ

© Д. Д. Ганжа, Д. Д. Ганжа

Досліджено техногенні атмосферні випадання за вмістом у сніговій воді розчинних солей макроелементів та пилу. За вимірними параметрами атмосферних випадань обчислено сумарний показник забруднення довкілля. Встановлено статистичні зв'язки між сумарним показником забруднення, з одного боку, приростом населення й смертністю від новоутворів та судинних уражень при хворобах кровообігу, з іншого боку

Ключові слова: атмосферні випадання, забруднення довкілля, демографія, захворюваність, Івано-Франківська область

It is studied anthropogenic atmospheric precipitation by the content of soluble salts, macroelements and dust in snow water. Total air pollution index was calculated by the measured parameters of precipitation. It was established statistical connections between total pollution index, on the one hand, and the population growth, mortality from tumors and vascular lesions at diseases of the circulatory system, on the other hand

Keywords: atmospheric deposition, environment pollution, demography, morbidity, Ivano-Frankivsk region

1. Вступ

Значне техногенне навантаження довкілля характеризує Івано-Франківську область на Прикарпатті, яка за названою ознакою зіставна із Запорізькою, Львівською та Харківською областями [1]. Головними джерелами викидів в області є підприємства міст Івано-Франківськ, Калуш, Надвірна та Бурштинська теплова електростанція (БуТЕС). При цьому частка БуТЕС сягає 84,4 % від загальної кількості викидів стаціонарних джерел у регіоні, станом на 2013 р. [2]. За умови, коли у формуванні забруднення довкілля приймають участь різногалузеві промислові підприємства, особливо – потужні теплові електростанції, що працюють на вугіллі, утворюються складні поліелементні поля забруднення [3]. Така геохімічна ситуація спостерігається на Прикарпатті [4]. Традиційно, пошук та оконтурювання зони впливу техногенних джерел забруднення проводять на підставі аналізу геохімічних асоціацій технофільних мікроелементів у відповідному природному середовищі (геохімічному планшеті), на яке відбувається седиментація атмосферних випадань – в ґрунті, рослинному або сніговому покриві, тощо [3]. Суттєвим фактором, що обмежує застосування методу є значна витратність вимірювань вмісту мікроелементів у геохімічних планшетах. Рішенням цієї проблеми може бути пошук полів забруднення за вмістом макроелементів, хімічних сполук та атмосферного пилу, які замість мікроелементів можна застосовувати в якості маркерів відповідного техногенного навантаження, при тому витратність їх вимірювання – набагато менша.

В умовах техногенного навантаження, крім пошуку полів концентрації атмосферних полутантів, постає проблема діагностики якості довкілля у межах впливу джерел атмосферної емісії. Для діагностики і картування параметрів якості довкілля, крім біоіндикаційних, також застосовують дані демографії та медичної статистики [1]. Можна очікувати, що зіставлення мап інтенсивності техногенного навантаження із медико-статистичними та демографічними даними уможливить діагностику та опосередковану індикацію якості довкілля через дії техногенезу на людську популяцію на відповідній території. Достовірність подібної діагностики та індикації залежатиме від правильності вибору параметрів стану довкілля та розміру невизначеності проведених спостережень.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Раніше проведені у Івано-Франківській обл. спостереження показали, що у досліджуваних пробах снігу, лісової підстилки та листків дерев із 49 вимірюваних хімічних елементів знайдено – 33, серед яких на різних територіях області більше 10 хімічних елементів утворюють аномальні поля концентрації [4]. Встановлено подібність геохімічних асоціацій хімічних елементів вимірюваних у пробах снігу та листках дерев відібраних на основних полях забруднення від атмосферних випадань із центрами емісії, такими як БуТЕС, міста Калуш та Надвірна. Отримані дані свідчать про подібність атмосферних випадань холодного та теплого періодів року. У якості основних ат-

мосферних домішок, що маркують техногенне навантаження довкілля, наприклад, від БуТЕС визначено Ti, Al, Fe, Pb, пил, Cu, Mg, тощо. В умовах техногенного забруднення довкілля, особливе значення має Mg, що, як відомо [3], маркує асоціацію хімічних елементів (Pb, Zn, Ni, Cr, Mg, W) яка діагностує усі найбільш розповсюджені типи джерел забруднення – транспорт, енергетику, промисловість. Техногенна складова атмосферного пилу, як правило – 5–10 % від його загального запасу в атмосфері, при цьому співвідношення природної та техногенної складових є динамічним, як за кількістю, так і за фізико-хімічними властивостями [3].

В Івано-Франківській області, частка техногенного пилу по відношенню до природного підвищена внаслідок специфіки джерел забруднення. В цілому в області станом на 2014 р. викидається в атмосферне повітря 277,2 тис. т забруднюючих речовин, з яких 69,7 % припадає на БуТЕС [5]. Атмосферні емісії від ТЕС включають в себе високотоксичні метали, частинки незгорілого палива, сажу, золу, окисли азоту та сірки, продукти неповного згорання і канцерогенні речовини, серед хімічних канцерогенів в викидах ТЕС провідне місце займають поліциклічні ароматичні вуглеводні які утворюються при спалюванні палива [6].

Другим за значенням джерелом викидів є автотранспорт. Вихлопні гази автотранспорту містять певну кількість токсичних і канцерогенних компонентів, в тому числі альдегіди, вуглеводні, сажу і бенз(а)пірен.

Найбільш надійними діагностичними ознаками забруднення довкілля з огляду на сучасні дані екології та медицини можна вважати стан здоров'я та смертність населення. Основними причинами смерті від хвороб є захворювання системи кровообігу та новоутворення які детермінують в Україні відповідно 5,7 % та 7,1 % смертей [7]. Встановлено що шкідливі чинники довкілля відіграють важливу роль у виникненні серцево-судинної патології, крім того підвищення смертності більш тісно пов'язано із забрудненням повітря автомобільним транспортом, ніж із загальним фоном забруднення [8].

Вагомий вплив на розвиток злоякісних новоутворень має рівень забруднення атмосферного повітря викидами промислових підприємств та рухомих транспортних засобів, зокрема автотранспорту, встановлено зв'язок між динамікою рівня антропогенного забруднення та захворюваністю на рак [9]. Надмірна смертність від онкології пояснюється зв'язком коливань смертності від раку легенів і рівнем концентрації забруднюючих речовин в атмосферному повітрі міських районів, зокрема канцерогенних речовин типу бенз(а)пірену [10].

Таким чином через порівняння техногенного навантаження із демографічними даними можна діагностувати рівень якості довкілля.

3. Мета та задачі дослідження

Метою цього дослідження є оцінка впливу техногенних атмосферних випадань на якість довкілля у Івано-Франківській області.

Для досягнення поставленої мети виконано наступні завдання:

- виміряно вміст розчинних солей та нерозчинного пилю у атмосферних випаданнях;
- за результатами проведених вимірювань обчислено сумарні показники забруднення приземного шару повітря у місцях спостережень;
- встановлено багатолітню відтворюваність досліджуваних параметрів;
- проведено статистичний аналіз зв'язку сумарного показника забруднення із демографічними параметрами людської популяції на досліджуваній території (народжуваність, смертність, приріст населення).

4. Матеріали та методи дослідження

Спостереження проведено протягом лютого 2013 р. на 73 пікетах організованих у вигляді двох трансект, що перетинають Івано-Франківську область у субширотному та субмеридіанному напрямках та перетинаються у м. Івано-Франківськ. Від Івано-Франківська спостереженнями охоплено 9 з 14 адміністративних районів Івано-Франківської області. Для мінімізації впливу місцевого забруднення на пробу що відбиралась, відбір снігу проводили на відстані більше 100 м. від дороги з твердим покриттям, тобто в умовах місцевого фону.

На пікетах циліндричним пластмасовим пробовідбирником відбирали проби снігу на товщину лежання. На кожному пікеті – не менше 15 уколів із інтервалом 1 м. Відібраний з одного пікету матеріал об'єднували у змішану пробу. При відборі реєстрували площу та глибину на яку була відібрана проба.

У лабораторних умовах сніг розтоплювали й кількісно збирали. У воді з розтопленого снігу вимірювали вміст нерозчинного пилю ваговим методом. Кондуктивність (питома електропровідність) – за допомогою аналізатора якості води (Horiba). Концентрації іонів K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- та pH вимірювали із застосуванням іономіра рХ-150МІ.

Аналіз нерозчинного пилю у сніговому покриві проводили гравіметричним методом наступним чином: кожну пробу снігової води фільтрували через паперовий фільтр “синя стрічка”. Фільтри висушені до постійної ваги важили на аналітичній вазі 2-го класу точності з межею важення до 200 г. (згідно ГОСТ 24104–80) перед фільтруванням води (m_1) та після нього із зібраним нерозчинним осадом (m_2). Останній вважали атмосферним пилом, що випав на поверхню за час лежання снігу. Кількість пилю, що випав, (D_A , г/м²/добу) обчислювали за формулою:

$$D_A = (m_2 - m_1) \cdot L^{-1} \cdot S^{-1} \cdot t^{-1}, \quad (1)$$

де L – об'єм снігової води відібраний на пікеті, з якого проводили фільтрування (Л); S – площа, з якої зібрано пробу (м²); t – час лежання снігу до відбору проби (діб).

Хімічні аналізи розчинів виконано із сумарною відносною похибкою, що не перевищувала $\pm 5\%$, гравіметричний аналіз пилю – 15% .

Тривалість лежання снігового покриву оцінювали як час (діб) між встановленням у місці спостережень сталого снігового покриву до відбору проби.

Час лежання снігу встановлювали за результатами власних спостережень та за даними інтернет-ресурсу Meteo.ua. (<http://meteo.ua/ua/>).

Щільність атмосферних випадань іонів $[H^+]$, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , на снігову поверхню обчислювали з урахуванням їх запасу на пікетах та тривалості лежання снігу. $[H^+]$ – концентрація протонів у воді, яку обчислювали за результатами вимірювань pH ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л). Щільність атмосферних випадань за результатами вимірювань кондуктивності обчислено в перерахунку щодо концентрації іону K^+ . Результати надано у форматі питомої кількості речовини (X мг/м²/доба, де X – відповідна хімічна речовина), що випала з атмосферного повітря протягом доби за період спостережень.

За результатами вимірювань вмісту хімічних речовин та пилю у сніговому покриві, згідно існуючих рекомендацій [11], обчислено значення їх місцевого геохімічного фону у атмосферних випаданнях:

$$X_\phi = ant \lg(\lg \bar{X}_i), \quad (2)$$

де X_ϕ – значення фону параметру; $\bar{X}_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lg X_i$ – середній логарифм виміряних значень параметру нормалізованої вибірки, N – розмір вибірки.

Мінімальні аномальні перевищення фону обчислювали за формулою [11]:

$$C_A = X_\phi \cdot \varepsilon, \quad (3)$$

де $\varepsilon = ant \lg \sigma_{lg}$ – стандартний множник, σ_{lg} – середнє квадратичне відхилення логарифмів значень досліджуваного параметру).

Сумарний показник забруднення (Z_c) атмосферних випадань обчислювали за формулою [3]:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n-1), \quad (4)$$

де n – число врахованих аномальних параметрів; K_c – коефіцієнт концентрації, що обчислювали як відношення вмісту елементу у зразку до його фонового вмісту; K_{ci} – середнє значення для всіх обчислених K_c ; при обчисленні враховано щільність випадань (н/м²/день) на сніговий покрив іонів K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $[H^+]$, амонійного та нітратного азоту, дисоційованих іонів (обчислених за вимірюванням кондуктивності у перерахунку щодо K^+) та пилю.

Показник структури геохімічної асоціації елементів обчислювали за формулою [12]:

$$M_c, \% = \frac{K_c - 1}{Z_c} \cdot 100, \quad (5)$$

Коефіцієнт варіації (V , %) обчислювали за формулою:

$$V, \% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (6)$$

де σ – середнє квадратичне відхилення; \bar{x} – вибіркоче середнє.

Обчислення вибіркового середнього результатів вимірювань, середнього квадратичного відхилення, також кореляційно-регресійний аналіз проводили із використанням функцій Microsoft Excel. При проведенні кореляційного аналізу обчислювали коефіцієнт кореляції – R або коефіцієнт детермінації – R^2 .

Усі статистичні показники у цій роботі обчислено для рівня довіри 0,95.

Демографічні медико-статистичні показники Івано-Франківської області отримані із даних Головного управління статистики в Івано-Франківській області та Державного комітету статистики України [5, 15].

5. Результати досліджень випадань атмосферних домішок на сніговий покрив в Івано-Франківській області

5.1. Фізико-хімічний склад атмосферних домішок седиментованих на снігову поверхню

Проведена за результатами вимірювань оцінка щільності випадань атмосферних домішок на сніг

показала значну неоднорідність техногенного навантаження довкілля в місцях спостережень, про що свідчать високі значення коефіцієнтів варіації ($>100\%$), властивий всім виміряним речовинам та значенню сумарного показника забруднення (табл. 1). Аномальні показники Z_c (власне – забруднення) починаються зі значення $Z_c=16$, що втричі перевищує регіональний фон. За дослідженими показниками обчислено геохімічну формулу асоціації атмосферних домішок, що випадають на снігову поверхню в Івано-Франківській області. Показник структури геохімічної асоціації (M_c , %) позначено числовими індексами праворуч від символів атмосферних домішок:

$$M_c, \% = [H^+]_{20} - \text{Пил}_{20} - \text{Mg}^{2+}_{15} - \text{NH}_4^+_{12} - \text{NO}_3^-_{11} - \text{Ca}^{2+}_8 - \text{K}^+_7 - \text{Конд}_6$$

Із формули видно, що основними маркерами забруднення є рН ($[H^+]$) – частка йонів гідрогену в асоціації, яка складає 28 %; пил – 17 %; йони Mg – 14 %.

Таблиця 1

Регіональний фон (X_ϕ) атмосферних домішок у сніговому покриві Івано-Франківської області за добу (обчислено за 73 місцями спостережень)

Параметр	мг/м ²						[H ⁺] моль/м ²	Пил г/м ²	Z_c
	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Конд.			
Фон	4,2	2,0	19	1,1	1,1	14	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,28	4,8
V , %	107	107	265	107	94	103	152	160	148
C_A	9,4	4,9	70	3,2	3,0	32	$1,1 \cdot 10^{-5}$ $9,5 \cdot 10^{-7}$	1,1	16

Примітка: “ NH_4^+ – амонійний азот; NO_3^- – нітратний азот; Конд.” – кондуктивність у перерахунку щодо вмісту йонів K^+ у розчині KCl ; $[H^+]$ – значення рН у перерахунку щодо концентрації йонів гідрогену; V , % – коефіцієнт варіації; значення C_A для $[H]$ наведено для кислих та лужних випадань; Z_c – сумарний показник забруднення

З урахуванням значення Mg , як маркера неспецифічного техногенного навантаження [3], було проведено кореляційний аналіз зв'язку усередненої за адміністративними районами щільності випадань йонів Mg^{2+} із щільністю населення [5]. При цьому вважали, що щільність будівельного навантаження на досліджуваній території відповідає щільності населення. Встановлено, що названі показники мають середньої сили лінійний зв'язок ($R^2=0,60$). Інші атмосферні домішки, або не проявляли зв'язку зі значенням щільності населення, або демонстрували слабку залежність (R^2 – між 0 та 0,3).

Кореляційний аналіз показав, що найбільшу кількість зв'язків із іншими компонентами атмосферних випадань утворює пил (табл. 2). Розподіл усереднених за адміністративними районами Івано-Франківської області результатів спостережень показав, що забрудненими ($Z_c > 16$) можна вважати Рогатинський, Галицький та Долинський адміністративні райони області (табл. 3).

Техногенне навантаження можна також оцінити за відносною кількістю забруднених пікетів у районах: Галицький (57 %), Тисменицький (29 %), Рогатинський (25 %), Долинський (17 %), Калуський (14 %). (табл. 3, рис. 1).

Таблиця 2

Результати кореляційного аналізу зв'язку (R) компонентів атмосферних домішок у сніговому покриві (м²/добу, обчислено за 73 місцями спостережень)

параметри	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Конд.	[H ⁺]
K ⁺	0,44	1	–	–	–	–	–
Mg ²⁺	0,56	0,41	1	–	–	–	–
NH ₄ ⁺	0,41	0,72	0,39	1	–	–	–
NO ₃ ⁻	0,35	0,70	0,39	0,72	1	–	–
Конд.	0,59	0,87	0,67	0,81	0,72	1	–
[H ⁺]	0,63	0,26	0	0	0	0	1
Пил	0,34	0,78	0,36	0,64	0,58	0,79	0

Примітка: “–” – дані, що повторюються не наведено

Таблиця 3

Атмосферні домішки та сумарне забруднення снігового покриву за добу
(усереднено щодо адміністративних районах Івано-Франківської області)

Адмін. райони	n	мг/м ²						[H ⁺] моль/м ²	Пил г/м ²	Z _c
		Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Конд.			
Галицький	7	12	8,3	77	5,2	3,1	54	1,2·10 ⁻⁵	2,4	27
Городенківський	8	4,3	1,7	21	0,80	0,63	11	1,2·10 ⁻⁵	0,18	4,1
Долинський	5	10	4,2	63	2,7	3,8	22	1,1·10 ⁻⁵	0,49	16
Калуський	7	2,7	2,5	13	1,8	1,1	12	4,0·10 ⁻⁶	0,52	7,0
Надвірнянський	13	5,6	1,1	28	0,48	0,76	8,8	4,2·10 ⁻⁶	0,16	4,1
Рогатинський	5	9,2	5,9	253	4,0	4,0	46	5,4·10 ⁻⁶	0,77	29
Рожнятівський	5	3,9	3,3	14	2,0	1,7	18	6,7·10 ⁻⁶	0,12	4,5
Тисменицький	14	4,5	3,6	59	2,3	2,3	24	3,7·10 ⁻⁶	1,1	12
Тлумацький	9	3,8	1,2	19	0,59	0,69	10	3,3·10 ⁻⁶	0,24	2,0

Досліджені атмосферні випадання в місцях спостережень відрізняються за такими узагальненими ознаками як фізичні властивості пилу [13], сумарний показник забруднення, особливості структури геохімічної аномалії (табл. 3). Подібний результат показав просторовий розподіл сумарного забруднення атмосферних випадань, згідно якого, найбільше техногенне навантаження припадає на північну частину області – Тисменицький, Галицький та Рогатинський райони. Основний вклад у забруднення докільля тут належить БуТЕС, виробництву смт. Ямниця, що розташоване на південь від БуТЕС та викидам урбоєкосистеми Івано-Франківська.

льше техногенне навантаження припадає на північну частину області – Тисменицький, Галицький та Рогатинський райони. Основний вклад у забруднення докільля тут належить БуТЕС, виробництву смт. Ямниця, що розташоване на південь від БуТЕС та викидам урбоєкосистеми Івано-Франківська.

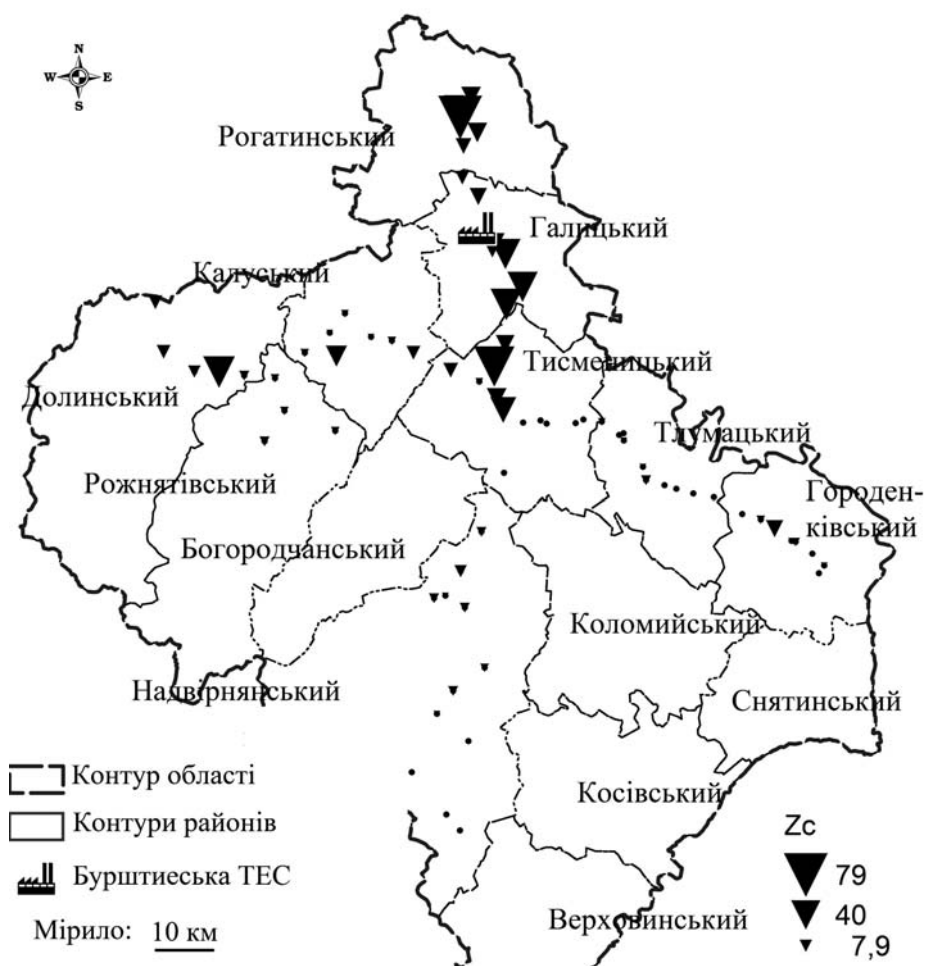


Рис. 1. Сумарний показник забруднення атмосферних випадань на сніг (Z_c), обчислений за щільністю випадань досліджуваних речовин

За розміром сумарного показника забруднення, щільністю пилуватих випадань та фізичних властивостей пилу [13], особливостей геохімічної асоціації атмосферних випадань та їх кореляційних зв'язків вибірки

проб зроблені у різних адміністративних районах можна розділити за типами та рівнем техногенного навантаження (табл. 3, 4, рис. 1). Найбільший рівень техногенного навантаження спостерігається на півночі області.

ті, охоплює Галицький та Рогатинський райони ($Z_c = 27$ та 29, відповідно). У геохімічній асоціації переважають пил Mg, пил та Ca. Пил утворює кореляційні зв'язки із амонійними сполуками, які за даних умов утворюються

при нейтралізації аміаком сірчаних викидів ТЕС та із показником концентрації розчинних солей (Конд.). Останній, у свою чергу, найтісніше пов'язаний із концентрацією амонійних сполук ($R=0,83$).

Таблиця 4

Кореляційні зв'язки з пилом та особливості складу атмосферних випадань

Адмін. райони	Кореляції з пилом (R)	M_c , %	Категорія випадань [13]
Галицький Рогатинський	K^+ (0,89), NH_4^+ (0,82), Конд (0,77)	Mg_{29} –Пил ₁₈ –Ca ₁₂	Критичне + техногенне забруднення
Тисменицький	Ca^{2+} (0,85), K^+ (0,79), Mg^{2+} (0,92), NH_4^+ (0,48), NO_3^- (0,72), Конд (0,95)	Пил ₁₅ –Mg ₁₀ –Ca ₆	Критичне + техногенне забруднення + т. фон
Калуський	NO_3^- (–0,66), Конд (–0,52), $[H^+]$ (0,77)	Mg_{22} –Пил ₁₄ –K ₁₂	Техногенне забруднення + т. фон
Долинський	K^+ , (–0,84), Конд (–0,78)	Пил ₂₄ –Mg ₁₈ –K ₁₂	Техногенне забруднення + т. фон
Тлумацький	K^+ , (0,70), NO_3^- (0,44)	Пил ₂₀ –Ca ₁₀ –Mg ₆	Техногенний фон
Городенківський	NO_3^- (0,62)	Пил ₁₂ –Mg ₁₇ –K ₁₂	Техногенний фон
Надвірнянський	NO_3^- (0,33)	Пил ₁₈ –Mg ₁₆ –Ca ₁₀	Техногенний + природний фон

Примітка: M_c , % – частка макроелементів та пилу в структурі геохімічної аномалії

Кореляція пилу із концентрацією іонів K^+ спостерігається у пробах пов'язаних із золою БуТЕС, викидах цементно-шиферного виробництва у с.м.т. Ямниця та при розсіюванні будівельного пилу [14]. У полях концентрації атмосферних домішок, що утворились від БуТЕС, іони K^+ та NH_4^+ тісно корелюють ($R=0,86$).

У Тисменицькому районі, при перевищенні середнього по області значення Z_c у 2,4 рази, спостерігаються всі три рівні техногенного навантаження встановлені за ознакою забруднення пиловатими випаданнями (табл. 3, 4). Пиловаті випадання тут мають найбільшу кількість тісних кореляційних зв'язків із іншими атмосферними домішками. Найбільш значущими у структурі геохімічної асоціації у цьому районі є маркери будівельного навантаження – пил, Mg та Ca. У районі сформувалось складне геохімічне поле атмосферних випадань, зумовлене викидами БуТЕС, цементно-шиферного виробництва с.м.т. Ямниця та, переважно транспортними та будівельними, викидами урбоєкосистеми Івано-Франківська. Північна частина району перекривається 30-км зоною БуТЕС із характерними атмосферними випадання, що маркуються слабким кореляційним зв'язком ($R=0,31$) між іонами K^+ та NH_4^+ .

Подібні до описаних у Тисменицькому районі поля техногенного навантаження, що сформувались під впливом будівельних матеріалів і маркуються у місцях спостережень у Городенківському, Тлумацькому та Надвірнянському районах. Проте, у даному випадку, вони мають суттєво меншу потужність, зокрема, за властивостями пиловатих випадань і характеризуються як техногенні або природні фонові. Джерелами розсіювання мінерального пилу тут є дороги із твердим покриттям або сільська забудова. У названих умовах помітними стають випадання органічного пилу, пов'язаного із агроєкосистемами або лісовими масивами. При більшому сільськогосподарському навантаженні у геохімічній асоціації атмосферних випадань іон Ca^{2+} заміщається іоном K^+ , а з

органічним пилом властивим таким випаданням корелюють нітрати (NO_3^-) та іони K^+ . В умовах природного фону у лісових екосистемах на сніг випадає переважно невелика кількість легкого органічного пилу рослинного походження [14], який перебуває у стані розкладу, виділяючи при цьому незначну кількість нітратів.

Місця спостережень Долинського та Калуського районів перебувають в подібних умовах за ознакою потужності техногенного навантаження, які описуються показниками сумарного забруднення атмосферних випадань (Z_c) – 16 та 7, відповідно. При тому, обидва райони перебувають в умовах щільності пиловатих випадань, що відповідає категоріям техногенне забруднення та техногенний фон. В обох районах значущими у складі геохімічної асоціації атмосферних домішок є пил, Mg та K, при переважанні у випаданнях Калуського району іонів Mg. В умовах Калуського району сформувалось специфічне геохімічне поле атмосферних випадань з переважанням розчинних фізико-хімічних форм пилу з лужною реакцією, про що свідчать зворотні коефіцієнти кореляції між пилом, з одного боку, та нітратами (–0,66) й розчинними солями (–0,52), з іншого. Більш потужні атмосферні випадання спостережені у Долинському районі характеризуються техногенним пилом, що утворює потужні зворотні кореляції із іонами K^+ ($R=–0,84$) та розчинними солями у сніговій воді ($R=–0,78$). З огляду на те, що останній показник має середньої сили зв'язок із іонами K^+ ($R=–0,42$) та тісний зв'язок із іонами амонію ($R=–0,76$) можна зробити висновок про участь у місцевому забрудненні атмосферних емісій Калуської ТЕЦ.

Проведені спостереження показали, що техногенне навантаження у атмосферних випаданнях в умовах різних адміністративних районів Івано-Франківської області якісно відрізняються за складом атмосферних домішок, а за показниками сумарного забруднення у 14 разів. За умови тривалого часу дії на довкілля, атмосферні випадання у зоні впливу Бу-

ТЕС, навіть призвели до 30 % зміни мінеральної складової верхнього шару ґрунту [14].

5. 2. Оцінка багатолітніх змін складу атмосферних домішок та демографічних параметрів Івано-Франківської області

Дослідження з метою перевірки відтворюваності результатів вимірювань седиментації атмосферних домішок на сніг проведено на 18 місцях спостережень. Ці пікети у 2013 р. розташували таким чином, щоб із найменшими просторовими відхиленнями відтворити пробовідбір 1999 р. Названі місця спостережень охоплюють Галицький, Калуський та Надвірнянський райони Івано-Франківської області. Невизначеність позиціону-

вання пікетів 2013 р. по відношенню до 1999 р. складала від десятків метрів до 1,5 км. У пробах снігової води 1999 р. вимірювання вмісту хімічних елементів проведено методом аналізу в індуктивно зв'язаній плазмі [4]. Атмосферний пил, що випав на снігову поверхню, вимірювали як і у 2013 р. гравіметричним методом. Результати спостережень 1999 р., як і у 2013 р. обчислено у одиницях щільності випадань – $n/m^2/добу$.

За результатами кореляційного аналізу даних 1999 р. встановлено, що виміряні – Ca, Mg, та атмосферний пил, утворюють тісні зв'язки із техногенними мікроелементами та можуть бути застосованими для контролю багатолітніх змін атмосферних випадань (табл. 5).

Таблиця 5

Кореляції (R) Ca, Mg та пилу з мікроелементами у пробах снігу 1999 р. [4]

Речовина	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	V	Пил г
Ca	0,47	0,56	0,70	0,41	0,37	0,50	0,74	0,87	0,87	0,29
Mg	0	0,62	0,66	0,37	0,93	0,81	0,87	0,92	0,66	0,88
Пил	0	0,47	0,4	0	0,98	0,75	0,87	0,65	0,51	1

Проведений регресійно-кореляційний аналіз зв'язків мікроелементів і атмосферного пилу у випаданнях на сніг 1999 р. та 2013 р. показав, що макроеlementи мають середньої сили зв'язки які описуються різними регресіями, для Ca^{2+} – лінійною, а вміст Mg^{2+} відтворюється нелінійно (рис. 2). При тому, кількісне співвідношення значень щільності випадань Ca та Mg за роками відрізняється на 32 % та 25 %, відповідно.

Порівняння вимірювань атмосферного пилу у сніговому покриві показало тісний зв'язок значень вмісту цієї атмосферної домішки по роках, що описується лінійною регресією. Різниця вмісту пилу в снігу між 1999 р. та 2013 р. складає 32 %. Отримані результати свідчать про незначні відмінності щільності випадань атмосферних домішок, що відбулось за чотирнадцятилітній період, що минув з 1999 р. по 2013 р.

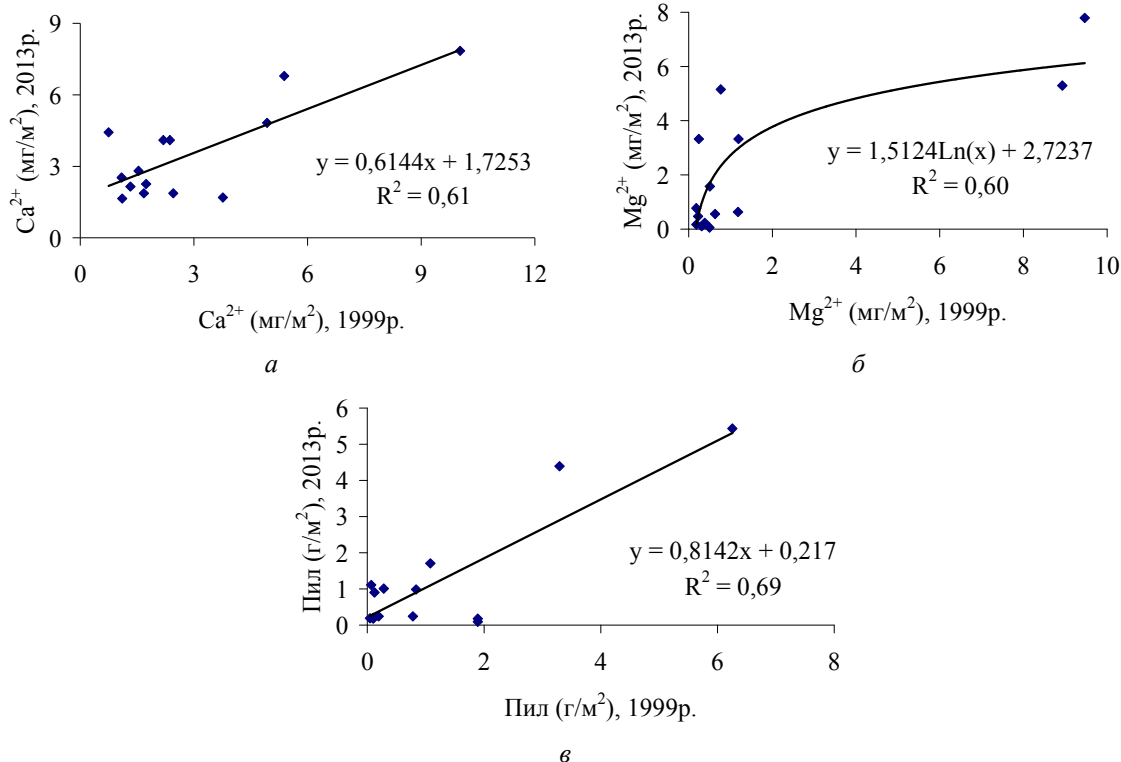


Рис. 2. Багатолітня відтворюваність випадань техногенних атмосферних домішок на сніговий покрив в Івано-Франківській обл.: а - випадання Ca^{2+} ; б - випадання Mg^{2+} ; в - випадання атмосферного пилу

5.3. Оцінка впливу техногенного навантаження на якість довкілля за змінами демографічних параметрів популяції людей в Івано-Франківській області

Для діагностики впливу техногенного навантаження на якість довкілля застосовано значення депопуляції Івано-Франківської області за період після Чорнобильської катастрофи 1986 р. Дані переписів населення 1989–1990 рр., 2001 р. та 2007–2014 рр. дозволили оцінити депопуляцію області за окремими адміністративними районами відносно 1989 р. [5, 15] Останній вибрано в якості базового, оскільки на той момент протягом періоду, що минув від Чорнобильської катастрофи, стохастичні ефекти впливу опромінювання на здоров'я населення ще не встигли проявитися, так само, як і ефекти від зміни соціально-економічної формації, що відбулась пізніше. Таким чином, можна припустити, що на момент 1989–1990 рр. основним техногенним чинником депопуляції в області були промислові та транспортні викиди. З іншого боку, викиди в атмосферу скорочувались в зв'язку зі спадом виробництва, проте з 2007 по 2014 стабільно перебувають практично на половині потужності 1990-го року (рис. 3). Подібність техногенних атмосферних випадань в Івано-Франківській області між 2000 рр. та 2013 рр. підтверджуються обчисленнями наведеними вище (рис. 2).

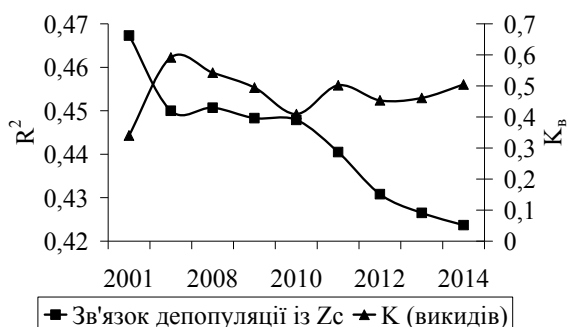


Рис. 3. Динаміка кореляційного зв'язку (R^2) депопуляції із сумарним забрудненням атмосферних випадань (Z_c) випадань та коефіцієнта атмосферних викидів (K_e – обчислено як відношення даних відповідного року до 1990 р. [5]. Представлено дані за 2001, 2007–2014 рр.

Аналіз депопуляції проведено через обчислення відносного, щодо 1989 р., приросту (скорочення) населення у досліджуваних адміністративних районах. За результатами обчислень проведено регресійно-кореляційний аналіз (R^2) зв'язку значень депопуляції (%) із показниками сумарного забруднення атмосферних випадань (Z_c) обчисленими для окремих районів станом на 2013р. (табл. 3). Результати статистичного аналізу показали, що мають місце прямі середньої сили зв'язки між обчислюваними параметрами, які найліпше описуються лінійними регресіями. Аналіз змін коефіцієнтів детермінації (депопуляція щодо Z_c) по роках показав, що взаємозалежність аргументів функції з роками систематично слабшає, з $R^2=0,47$ у 2001 р., до $R^2=0,42$ у 2014 р. Порівняння цього графіка з змінами коефіцієнту викидів (K_e) показує, що при стабільності викидів протягом 2007–2014 рр. відбувається деяке зменшення залежності депопуляції від сумарного забруднення атмосферних випадань. Причини цього явища можна віднести до інших, не пов'язаних з регіональними викидами забруднюючих речовин чинниками. На підставі аналізу наведених даних можна вважати, що порівняно з теперішнім часом, у 1989–1990 рр. крім регіонального техногенного забруднення, діяла менша кількість інших чинників. Відповідно, для більш адекватної оцінки якості довкілля за ознакою депопуляції населення доцільно проводити порівняння даних про сумарне забруднення атмосферних випадань в адміністративних районах області (Z_c) з даними 1989–1990 рр.

Регресійно-кореляційний аналіз за чотирнадцятьма показниками причин смертності населення в Івано-Франківській області проведено щодо сумарного показника забруднення атмосферних випадань на сніг (Z_c) за усередненими по дев'яти досліджуваним районам даними. Із проаналізованих показників смертності слабкий і середньої сили прямий зв'язок що описується лінійною регресією з забрудненням атмосферних випадань показали дві причини смертності а також відносне загальне число померлих (табл. 6). Крім того, спостережено між відносною народжуваністю та показником сумарного забруднення атмосферних випадань за даними 1989 рр. та 1990 рр. слабкий зворотній зв'язок, що описується лінійною регресією, зі значеннями $R^2=0,26$ та $0,27$ відповідно.

Таблиця 6
Кореляція (R^2) втрат населення внаслідок смертності (осіб/100000) [5] із сумарним забрудненням атмосферних випадань (Z_c) в Івано-Франківській області у 1989–1990 рр.

Причини смертності	Рік	R^2	Рівняння регресії
Всього померлих	1989	0,34	$y=12,314x+983,3$
	1990	0,40	$12,314x+983,3$
Новоутворення	1989	0,45	$2,0354x+103,17$
	1990	0,46	$1,0336x+125,17$
Судинні ураження мозку	1989	0,35	$2,2995x+64,673$
	1990	0,69	$2,0716x+46,457$

Отримані результати показали, що техногенні атмосферні випадання в регіоні призводять до збільшення смертності населення, та зменшення народжу-

ваності, що в кінцевому результаті суттєво впливає на депопуляцію в найбільш забруднених адміністративних районах області.

6. Апробація результатів дослідження

Результати досліджень доповідались: на V науково-практичній конференції “Електроніка та інформаційні технології” (Львів, 2013); на IV Міжнародній науково-практичній конференції “Сучасні проблеми біології, екології та хімії” (Запоріжжя, 2015); Збірнику наукових праць міжнародного наукового семінару: “Ґрунти і сучасність” (Львів-Ворохта, 2015).

7. Висновки

За результатами проведених спостережень встановлено, що виміряні у розтопленій сніговій воді Са, К, Mg, амонійний та нітратний азот, атмосферний пил, рН та електропровідність є маркерами різного роду техногенних джерел атмосферної емісії. Зокрема, Са, Mg та пил у атмосферних випаданнях корелюють з техногенними мікроелементами і можуть бути маркерами промислового забруднення разом із рН та електропровідністю снігової води. Явище кореляції випадань атмосферного пилу з розчинними солями Mg можна застосовувати для діагностики продуктів фізико-хімічного вивітрювання будівельних матеріалів у доквіллі. Амонійний азот за умови кореляційного зв'язку із мінеральним пилом у випаданнях, є маркером забруднення від БуТЕС. В умовах природних та сільськогосподарських атмосферних випадань з властивим їм органічним пилом переважно корелює нітратний азот.

Завдяки встановленим зв'язкам макрокомпонентів атмосферних випадань із різного роду техногенним навантаженням у досліджуваному регіоні, названі речовини застосовано для обчислення сумарного показника забруднення. Протягом тривалого часу, з 2000 р. по 2013 р. щільність атмосферних випадань в Івано-Франківській області мало змінилась. Статистичний аналіз показав тісну кореляцію атмосферних випадань пилу, Са та Mg за обома строками спостережень. Кількісно випадання, що спостерігались з інтервалом у 14 років, відрізняються на 20–30 %. Отриманий результат показує перспективність застосування спостережень макрокомпонентів у атмосферних випаданнях для контролю та моніторингу багатолітніх змін атмосферного забруднення довкілля.

Техногенне навантаження приземного шару повітря в умовах різних адміністративних районів Івано-Франківської області якісно відрізняються за складом атмосферних домішок та за щільністю випадань. Показники сумарного забруднення атмосферних випадань у досліджених адміністративних районах відрізняються у чотирнадцять разів.

В регіоні значне навантаження довкілля техногенними атмосферними випаданнями призводить до збільшення смертності населення, зменшення народжуваності та в кінцевому рахунку – до депопуляції найбільш забруднених адміністративних районів області. Оцінку зв'язку депопуляції регіону зі значенням сумарного показника забруднення атмосферних випадань доцільно застосовувати для діагностики якості довкілля в умовах техногенезу.

Подяки

Висловлюємо щиру подяку директору НДІ “Гірліс”, д. б. н., проф. Парпану В. І. за цінні вказівки

та надану підтримку у виконанні цього дослідження, без яких воно не було би виконаним.

Література

1. Україна. Природне середовище і людина. Серія карт, 1:6000000 [Карта]. – АН України, Інститут географії, ГУГКК при кабінеті міністрів України, мін. охорони навколишнього природного середовища України. – К., 1993. – 55 с.
2. Екологічний паспорт Івано-Франківської області [Електронний ресурс]. – 2014. – 124 с. – Режим доступу: http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/ivanofrankivska/Ivanofrankivska_ekopasport_2013.pdf
3. Саєт, Ю. Е. Геохимия окружающей среды [Текст] / Ю. Е. Саєт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
4. Парпан, В. І. Забруднення техногенними поллютантами лісових екосистем в Івано-Франківській області [Текст]: наук. пр. / В. І. Парпан, Д. Д. Ганжа, Ю. С. Шпарик, Т. В. Парпан. – Лісівнича академія наук України. – Львів: Видавництво національного університету “Львівська політехніка”, 2004 – Вип. 3. – С. 91–94.
5. Головне управління статистики в Івано-Франківській області [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ifstat.gov.ua/>
6. Зменшення шкідливих викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства [Електронний ресурс]. – Міжнародний центр перспективних досліджень. – 2011. – Режим доступу: http://www.icps.com.ua/files/articles/66/79/Energy_Com_White_UKR.pdf
7. Смертність населення України у трудоактивному віці [Текст]: монографія / ред. Е. М. Лібанова. – К.: Ін-т демографії та соціальних досліджень НАН України, 2007. – 211 с.
8. Корнацький, В. М. Серцево-судинні захворювання і шкідливі екологічні чинники [Текст] / В. М. Корнацький, О. В. Сілантьєва // Український кардіологічний журнал. – 2013. – № 3. – С. 109–116.
9. Самотуга, В. В. Оцінка ризику для здоров'я населення в зв'язку з викидами канцерогенних речовин автотранспортом [Текст] / В. В. Самотуга, К. П. Малоні, Ю. Г. Бондаренко, О. М. Литвиченко // Актуальні проблеми транспортної медицини. – 2006. – № 3. – С. 118–122.
10. Волошин, О. С. Роль якості середовища у розвитку онкологічних захворювань [Текст] / О. С. Волошин, І. Б. Чень // Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка. – 2004 – С. 47–49.
11. Соловов, А. П. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых [Текст] / А. П. Соловов, А. Я. Архипов, В. А. Бугров и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
12. Авессаломова, И. А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов [Текст]: уч.-метод. пос. / И. А. Авессаломова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 108 с.
13. Ганжа, Д. Д. Пилуваті атмосферні випадання холодного періоду року у Івано-Франківській області [Текст] / Д. Д. Ганжа, Р. В. Ганжа // Вісник Львівського університету. Серія географічна. – 2014 – Вип. 47. – С. 68–77.
14. Ганжа, Д. Д. Індикація забруднення ґрунту пилуватими атмосферними випаданнями Бурштиńskiej теплової електростанції [Текст]: зб. наук. пр. / Д. Д. Ганжа, Б. М. Сплошной, М. Д. Волошук, Д. Д. Ганжа // Генеза, географія та екологія ґрунтів. Львівський національний університет імені Івана Франка. – 2015. – Вип. 5. – С. 73–79.
15. Державна служба статистики України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

References

1. Ukraina. Pryrodne seredovyshe i lyudyna. Seriya kart, 1:6000000 (1993). AN Ukrayiny, Instytut geografiyi,

HUHKK pry kabineti ministriv Ukrainy, min. okhorony navkolyshn'oho pryrodnoho seredovyscha Ukrainy. Kyiv, 55.

4. Parpan, V. I., Ganzha, D. D., Shparyk, Ju. S., P2. Ekolohichnyy pasport Ivano-Frankivs'koyi oblasti (2014). 124. Available at: http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/ivanofrankivska/Ivano_frankivska_ekopasport_2013.pdf

(1990). Geohimija okruzhajushhej srody. Moscow: Nedra, 335. arpan, T. V. (2004). Zabrudnennja tehnogennymy p

3. Saet, Ju. E., Revich, B. A., Janin, E. P. et. oljutantamy lisovyh ekosystem v Ivano-Frankivs'kij oblasti. Lisivnycha akademija nauk Ukrainy. L'viv: Vydavnytstvo nacional'nogo universytetu "L'vivs'ka politehnika", 3, 91–94.

5. Golovne upravlinnja statystyky v Ivano-Frankivs'kij oblasti. Available at: <http://www.ifstat.gov.ua/>

6. Zmenshennja shkidlyvyh vykydiv u teploviy elektroenergetyky Ukrainy cherez vykonannja vymog Jevropejs'kogo energetychnogo spivtovarystva (2011). Mizhnarodnyj centr perspektyvnyh doslidzhen'. Available at: http://www.icps.com.ua/files/articles/66/79/Energy_Com_White_UKR.pdf

7. Libanova, E. M. (Ed.) (2007). Smertnist' naselennja Ukrainy u trudoaktyvnomu vici. Kyiv: In-t demografii ta social'nyh doslidzhen' NAN Ukrainy, 211.

8. Kornac'kyj, V. M., Silant'jeva, O. V. (2013). Sercevo-sudynni zahvorjuvannja i shkidlyvi ekologichni chynnyky. Ukrain's'kyj kardiologichnyj zhurnal, 3, 109–116.

9. Samotuga, V. V., Malonog, K. P., Bondarenko, Ju. G., Lytvychenko, O. M. (2006). Ocinka ryzyku dlja zdorov'ja naselennja v zv'jazku z vykydamy kancerogennyh rehovyn avto-transportom. Aktual'ni problemy transportnoi' medycyny, 3, 118–122.

10. Voloshyn, O. S., Chen', I. B. (2004). Rol' jakosti seredovyssha u rozvytku onkologichnyh zahvorjuvan'. Ternopil's'kyj nacional'nyj pedagogichnyj universytet imeni Volodymyra Gnatjuka, 47–49.

11. Solovov, A. P., Arhipov, A. Ja., Bugrov, V. A. et. al (1990). Spravochnik po geohimicheskim poiskam poleznyh iskopaemyh. Moscow: Nedra, 335.

12. Avessalomova, I. A. (1987). Geohimicheskie pokazateli pri izuchenii landshaftov. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta, 108.

13. Ganzha, D. D., Ganzha, R. V. (2014). Pyluvati atmosferi vypadannja holodnogo periodu roku u Ivano-Frankivs'kij oblasti. Visnyk L'vivs'kogo universytetu. Serija geografichna, 47, 68–77.

14. Ganzha, D. D., Sploshnoj, B. M., Voloshhuk, M. D., Ganzha, D. D. (2015). Indykacija zabrudnennja g'runtu pyluvatymy atmosfernymy vypadannjamy Burshtyns'koi' teplovoi' elektrostanci. Geneza, geografija ta ekologija gruntiv. L'vivs'kyj nacional'nyj universytet imeni Ivana Franka, 5, 73–79.

15. Derzhavna sluzhba statystyky Ukrainy. Available at: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

*Рекомендовано до публікації д-р мед. наук Мазена І. В.
Дата надходження рукопису 24.12.2015*

Ганжа Дмитро Дмитрович, кандидат біологічних наук, член Івано-Франківського відділення Українського географічного товариства, вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018
E-mail: gandyber@gmail.com

Ганжа Дмитро Дмитрович, кафедра агрохімії і ґрунтознавства, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018
E-mail: dgelid@ukr.net