

© Г. Н. ШИГАБАЕВА

Тюменский государственный университет
sgn@utmn.ru

УДК 631.416.9

**ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ
ТЮМЕНСКОГО ЗАКАЗНИКА**

**CONTENT ASSESSMENT
OF HEAVY METALS ACTIVE FORMS IN
TYUMEN RESERVE'S SOILS**

Получены экспериментальные данные по валовому содержанию и содержанию кислоторастворимых и подвижных форм тяжелых металлов — меди, кадмия, марганца, кобальта, никеля, цинка, свинца, железа, хрома в почвах Тюменского заказника. Отбор проб осуществлялся с разных горизонтов. Установлено превышение ПДК ряда металлов: меди — 2 ПДК, свинца — 2 ПДК, никеля — 1,3 ПДК, цинка — 1,2 ПДК. Рассчитаны кларковые концентрации для исследованных элементов. Установлено, что концентрирование цинка, кадмия, никеля и железа в почвах не наблюдается, поскольку происходит рассеивание элементов по сравнению с их средним содержанием в земной коре. Для меди и хрома кларк почв превышен почти в 3 и 6 раз соответственно, для свинца — в 6 раз. Превышение значения ПДК, особенно в верхнем горизонте, и увеличение кларка концентрации для перечисленных металлов может свидетельствовать об антропогенном влиянии за счет атмосферных переносов.

There are obtained experimental data on total content, acid-soluble content, and content of mobile forms of the heavy metals (copper, cadmium, manganese, cobalt, nickel, zinc, lead, iron, chromium) in Tyumen Reserve soils. The samples were taken at different horizons. Exceeding MAC of some metals is registered: copper — 2 MACs, lead — 2 MACs, nickel — 1.3 MACs, zinc — 1.2 MACs. Clarke concentrations are calculated for the studied elements. It is found, that the concentration of zinc, cadmium, nickel and iron does not occur in the soil because the elements disperse as compared with their average content in the crust. Clark concentrations of copper and chromium increased by almost 3 and 6 times respectively, lead concentrations—6 times. Exceeding MPCs especially in the upper horizon and increasing Clark concentration for these metals may indicate anthropogenic impact due to atmospheric transport.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Почвенный покров, тяжелые металлы, валовое содержание, степень загрязнения, ПДК.

KEY WORDS. Soil cover, heavy metals, total content, pollution rate, maximum allowable concentration.

Введение

Среди загрязнений почвенного покрова наибольшую опасность представляют тяжелые металлы (ТМ). В воздухе, воде, растениях загрязнение обычно находится относительно недолго, а поступая в почву, остается в ней на годы, десятилетия, столетия [4].

Токсические свойства тяжелых металлов были известны довольно давно, однако внимание им стали уделять лишь в последние несколько десятилетий. В первую очередь это связано с ростом значимости этих элементов в биологических процессах, обусловленных увеличением их поступления в окружающую среду.

В группу тяжелых металлов (ТМ) входит большое число химических элементов (металлов и металлоидов), удельная плотность которых больше 5 г/см³. При всей условности такого объединения все тяжелые металлы обладают одним общим свойством: они могут быть биологически активными.

Распределение тяжелых металлов в пространстве весьма сложно и зависит от многих факторов, но в любом случае именно почва является важнейшей составляющей экосистемы, которая аккумулирует химические загрязняющие вещества. При поступлении тяжелых металлов в почву ее биологические, химические и физические свойства заметно меняются, что ведет к ухудшению почвенного плодородия [5]. В целом почва выступает важным накопителем поллютантов в биосфере, защищая тем самым атмосферу и гидросферу от загрязнения. Поскольку почва представляет собой основной субстрат производства пищи для всех уровней жизни на планете, то загрязненная почва является опасным источником токсического воздействия на все живые организмы [1].

В почвах тяжелые металлы накапливаются в верхних гумусовых горизонтах, загрязняя и отравляя ее. Они могут содержаться в водорастворимой, ионообменной и непрочно адсорбированной формах. Эти формы, как правило, представлены хлоридами, нитратами, сульфатами и органическими комплексными соединениями. Кроме того, ионы тяжелых металлов могут быть прочно связанными, т. е. они становятся частью кристаллической решетки.

Для улучшения экологической обстановки особое место занимает мониторинг окружающей среды, который позволяет следить за изменением концентраций тяжелых металлов в почве, основой при этом является их фоновое количество. Фоновое содержание имеет большое значение для региональных и локальных работ, когда должна учитываться особенность элементного состава местных почв. Недостаток данных для проведения экологического мониторинга заставляет использовать глобальные и околোগлобальные показатели. При отсутствии значительного отличия между региональным и глобальным фоном можно пропустить начавшееся техногенное загрязнение или наоборот принять естественный региональный фон за результат техногенного воздействия. Таким образом, для избежания подобных ошибок необходимо обязательно получать сведения о содержании тяжелых металлов в почвенном покрове отдельных регионов [2, 6].

Распределение микроэлементов в профиле, концентрация и миграция в почвах зависят от совокупности условий их формирования и свойств. В большинстве случаев исследованиям подвергаются лишь верхние горизонты почв, что не

дает полную картину накопления загрязняющих веществ в почвенном профиле. Поэтому целью данной работы является изучение особенностей распределения содержаний различных форм тяжелых металлов в почвах условно фонового района Тюменской области — территории Тюменского заказника.

Объекты исследования и методы

Пробы были отобраны в Нижнетавдинском районе на территории Тюменского заказника с разных горизонтов. Характеристика проб представлена в таблице 1.

Образцы почвы были высушены до воздушно-сухого состояния. После удаления корней и других инородных частиц пробы массой около 0,2 кг были отобраны методом квартования, перетерты в фарфоровой ступке и просеяны через сито диаметром 1 мм. Определение валового содержания тяжелых металлов осуществлялось атомно-абсорбционным методом по стандартной методике ПНДФ 16.1:2.2:2.3.36-02, подробно описанной в статье [8]. Определение подвижной формы ТМ определяли по методике РД 52.18.289-90 [9]. Концентрация тяжелого металла, извлекаемого кислотной вытяжкой, свидетельствует об общем количестве и запасе подвижной формы ТМ. Эта форма наиболее полно отражает фактор емкости в отношении общего содержания ТМ в почве. Для определения содержания кислоторастворимых форм тяжелых металлов использовали методику РД 52.18.191-89. Для этого навеску воздушно-сухой пробы почвы массой 2,000 г с точностью до 0,001 г помещают в колбу вместимостью 50 см³, затем приливают 10,0 см³ 5М азотной кислоты. Закрытые колбы устанавливают

Таблица 1

Характеристика проб почв, собранных с разных горизонтов на территории Тюменского заказника

Номер образца		Разрез	Место отбора
1	0-14 см	1	Склон террасы р. Ахманка
2	15-25 см		
3	20-30 см		
1	0-7 см	2	Заболоченное место
2	7-15 см		
3			
1	0-7 см	3	Терраса р. Ахманка
2	7-14 см		
3	14-21 см		
1	0-12 см	4	Центр заказника
2	12-19 см		
3	20-30 см		

в кипящую водяную баню и выдерживают в течение трех часов. После остывания раствор фильтруют через фильтр с «красной» или «белой» лентой в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывая пробу на фильтре и в колбе дистиллированной водой. Полученный фильтрат доводят до объема 50 см³ дистиллированной водой. В полученном экстракте определяют содержание тяжелых металлов методом ААС в воздушно-ацетиленовом пламени на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-6300.

Оценка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости и воспроизводимости показала удовлетворительные результаты. Для оценки достоверности результатов были проанализированы соответствующие эталоны — ГСО почвы, в котором было количественно определено содержание ряда элементов разных форм. В результате полученные значения содержания ТМ в образце контроля соответствуют, в пределах допустимой по методике погрешности, аттестованному значению элементов в образце для контроля (ГСО почвы). Таким образом, полученные результаты являются приемлемыми и достоверными.

Результаты и обсуждение

Нормирование ТМ в почве только по валовому содержанию недостаточно и должно быть дополнено данными содержания подвижной формы, отражающей как химические свойства металлов, так и свойства почвы. Ведь доступность элементов для растений определяется именно подвижными формами, поэтому содержание этих форм тяжелых металлов является важнейшим показателем, характеризующим санитарно-гигиеническую обстановку.

Подвижные формы ТМ способны переходить из твердых фаз в почвенные растворы и распределяются в профиле почв неравномерно. Их повышенное содержание чаще всего свойственно гумусовому горизонту, в котором значительная часть ТМ, накапливаясь, сохраняет свою мобильность при разложении растительных остатков. Но некоторое накопление свойственно и иллювиальному горизонту, в котором могут накапливаться мигрирующие из вышележащего слоя почвы тонкодисперсные частицы, насыщенность ТМ которых более высока.

Общее содержание изученных элементов представлено в таблице 2. По величине среднего валового содержания в почвах элементы образуют следующий ряд: Fe>Mn>Cr>Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd. В то время как кларк почв образует другой ряд: Fe>Mn>Zn>Ni>Cu>Cr>Co>Cd. По ряду элементов — спутников промышленных производств, кларк почв превышен. Так, превышение кларковых концентраций свинца составляет от 3 до 7 раз, для марганца кларк превышен в 1,5 раза. Концентрирование цинка, кадмия, никеля и железа в почвах не наблюдается, возможно, что в данном случае происходит рассеивание элементов по сравнению с их средним содержанием в земной коре. Однако для меди и хрома кларк превышен почти в 3 и в 6 раз соответственно, для свинца — в 6 раз.

Гигиенические нормативы приведены в соответствии с СанПиН 42-128-4433-87 [7].*

* по А. П. Виноградову [3].

Таблица 2

Результаты валового содержания, содержания подвижных и кислоторастворимых форм ТМ в почвах

Номер образца	Cu, мг/кг	Cd, мг/кг	Mn, мг/кг	Co, мг/кг	Ni, мг/кг	Zn, мг/кг	Pb, мг/кг	Fe, %	Cr, мг/кг	Среднее валовое содержание		
										Среднее валовое содержание	Среднее валовое содержание	Среднее валовое содержание
1	107,9 ± 32,4	0,4 ± 0,1	1287 ± 257	19,4 ± 5,8	35 ± 10,5	60,8 ± 15,2	25,7 ± 8,7	1,2 ± 0,4	97,3 ± 29,2			
2	62,1 ± 18,6	0,3 ± 0,1	2194 ± 439	21,4 ± 6,4	26,6 ± 8	27,4 ± 6,8	62,7 ± 21,3	2,4 ± 0,8	101,5 ± 30,4			
3	66,7 ± 20	0,2 ± 0,1	881 ± 176	20,8 ± 6,2	28,1 ± 8,4	25,4 ± 6,4	55,9 ± 19	0,9 ± 0,3	161,4 ± 48,4			
ПДК валового содержания	55	0,5	1500	20	20	55	32	Не установлено	100			
Кларк почв*	20	0,5	850	8	33	50	10	4,7	19			
Среднее содержание кислоторастворимых форм												
1	7,7 ± 1,5	0,3 ± 0,1	929 ± 177	10,7 ± 2,0	16,8 ± 3,2	43,3 ± 8,2	6,4 ± 1,2	0,42 ± 0,08	11,1 ± 2,1			
2	5,1 ± 1,0	0,2 ± 0,1	1678 ± 319	11,9 ± 2,3	15,3 ± 2,9	14,7 ± 2,8	5,6 ± 1,1	1,46 ± 0,28	11,8 ± 2,2			
3	6,3 ± 1,2	0,2 ± 0,1	401 ± 76	9,9 ± 1,9	11,5 ± 2,2	16,6 ± 3,2	5,3 ± 1,0	0,42 ± 0,08	17,7 ± 3,4			
Среднее содержание подвижных форм												
1	0,6 ± 0,2	Не обнаружено	225 ± 67	1,6 ± 0,5	5,0 ± 1,5	13,4 ± 4,0	1,2 ± 0,2	0,002 ± 0,001	1,0 ± 0,3			
2	0,4 ± 0,1	Не обнаружено	93 ± 28	1,8 ± 0,5	5,2 ± 1,5	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,03 ± 0,01	1,3 ± 0,4			
3	0,9 ± 0,3	Не обнаружено	97 ± 29	1,7 ± 0,5	6,5 ± 2	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,002 ± 0,001	1,8 ± 0,6			
ПДК содержания подвижных форм	3	0,5	140	5	4	23	6	Не установлено	6			

Профильное распределение большинства тяжелых металлов характеризуется явным максимумом в верхней части профиля и постепенным снижением в нижележащих слоях. Однако есть и исключения: максимальное содержание Рb (62,7 мг/кг) приурочено к средней и нижней части, которая почти в 2 раза более обогащена этим элементом. Накопление хрома также наблюдается в нижней части профиля и составляет 161,4 мг/кг, что в 1,7 раза превышает содержание данного элемента в верхнем горизонте. Максимальное содержание марганца в средней части — 2194 мг/кг, что почти в 2 раза больше, чем в верхней.

Распределение кислоторастворимых форм металлов соответствует распределению их валовых форм. Степень извлечения большинства элементов снижается вниз по профилю. В кислоторастворимой форме находится до 75% Мп, 72% Zn, до 50% Со, 25% Рb.

Значение ПДК не превышено для кадмия и кобальта. Превышение ПДК меди наблюдается во всех горизонтах, причем в верхнем гумусово-аккумулятивном почти в 2 раза, в остальных горизонтах — в 1,2-1,3 раза. Однако для подвижной формы меди ПДК не превышено ни в одном из горизонтов, т. к. медь образует устойчивые комплексы с гумусовым веществом почв и находится в прочно связанном виде [10].

Превышение ПДК никеля отмечается от 1,3 единиц в нижнем до 1,8 единиц в верхнем горизонте, и в 1,5 раза в среднем и нижнем горизонтах. Значение ПДК никеля превышено и для подвижной формы — от 1,3 до 1,6 ПДК.

ПДК цинка незначительно превышено лишь в верхнем горизонте и составляет 1,2 ПДК. Свинец сконцентрирован в среднем горизонте, ПДК в нем составляет 2 ПДК.

Таким образом, нами было выявлено накопление свинца, марганца и железа на глубине 15-25 см. Накопление марганца и железа говорит о возникновении железо-марганцевых конкреций, свинца — свидетельствует об аэральном переносе, хотя район относится к условно фоновому. Содержание цинка, меди и никеля по почвенному профилю изменяется в незначительных пределах. Превышение значения ПДК свинца, меди и хрома, особенно в верхнем горизонте, и увеличение кларка концентрации для перечисленных металлов может свидетельствовать об антропогенном влиянии, например, атмосферных переносах данных поллютантов с автотрасс, находящихся вблизи исследуемого Нижне-тавдинского района.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белюченко И. С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта / И. С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. 2014. № 95. С. 1-32.
2. Васильев А. А. Тяжелые металлы в почвах города Чусового: оценка и диагностика загрязнения / А. А. Васильев. Пермь: Пермская ГСХА, 2011. 197 с.
3. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
4. Волгин Д. А. Фоновый уровень и содержание тяжелых металлов в почвенном покрове Московской области / Д. А. Волгин // Вестник Московского государственного университета. 2013. № 3. С. 90-96.

5. Дабахов М. В. Экотоксикология и проблемы нормирования / М. В. Дабахов, Е. В. Дабахова, В. И. Титова. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС. 2005. 165 с.
6. Ильин В. Б. Фоновое количество тяжелых металлов юга Западной Сибири / В. Б. Ильин, А. И. Сысо, Н. Л. Байдина. // Почвоведение. 2003. № 5. С. 550-556.
7. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4433-87. М., 1988.
8. Шигабаева Г. Н. Тяжелые металлы в почвах некоторых районов города Тюмени / Г. Н. Шигабаева // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2015. Т. 1. № 2(2). С. 92-102.
9. Шигабаева Г. Н. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах некоторых районов г. Тюмени / Г. Н. Шигабаева, В. Ю. Хорошавин, В. Р. Русланова // Сб. докладов XVII Международной научно-практической конференции «Водные ресурсы и ландшафтно-усадебная урбанизация территорий России в XXI в.». Тюмень. Т. 1. С. 311-315.
10. Шигабаева Г. Н. Элементный состав и содержание функциональных групп гуминовых веществ почв и торфов различного происхождения / Г. Н. Шигабаева // Вестник Тюменского государственного университета. 2014. № 12. С. 45-53.

REFERENCES

1. Belyuchenko I. S. Voprosy zashhity pochv v sisteme agrolandshafta [The Protection of Soils in Agricultural Landscape] // Nauchnyj zhurnal KubGAU [Kuban State Agriculture University Journal]. 2014. No 95. Pp. 1-32. (In Russian)
2. Vasilyev A. A. Tjzhelye metally v pochvah goroda Chusovogo: ocenka i diagnostika zagrjaznenija [Heavy Metals in the Soils of Chusovoy City: Evaluation and Diagnosis of Contamination]. Perm: Permskaya GSHA [Perm State Agricultural Academy], 2011. 197 p. (In Russian)
3. Vinogradov A. P. Geohimija redkih i rassejannyh himicheskikh jelementov v pochvah [Geochemistry of Rare and Traced Chemical Elements in Soils]. M.: Izd-vo AN SSSR [Publishing House of USSR Academy of Science], 1957. 238 p. (In Russian)
4. Volgin D. A. Fonovyy uroven i sodержanie tyazhelyh metallov v pochvennom pokrove Moskovskoy oblasti [Background Level and Content of Heavy Metals in the Soil Cover of Moscow Region] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta [Moscow State University Herald]. 2013. No 3. Pp. 90-96. (In Russian)
5. Dabakhov M. V., E. V. Dabakhova V. I., Titova. Ekotoksikologiya i problemy normirovaniya [Ecotoxicology and the Problems of Valuation]. N. Novgorod: Izd-vo VVAGS [VVAGS Publishing House]. 2005. 165 p. (In Russian)
6. Ilyin V. B., Syso A. I., Baidina N. L. Fonovoe kolichestvo tjzhelyh metallov juga Zapadnoj Sibiri [The Background Levels of Heavy Metals in the South of Western Siberia] // Pochvovedenie [Pedology]. 2003. No 5. Pp. 550-556. (In Russian)
7. Sanitarnye normy dopustimyh koncentracij himicheskikh veshhestv v pochve [Sanitary Norms of Allowable Chemical Concentrations in Soil]. SanPiN 42-128-4433-87 [Sanitary Regulations and Norms]. M., 1988. (In Russian)
8. Shygabaeva G. N. Tjzhelye metally v pochvah nekotoryh rajonov goroda Tyumeni [Heavy Metals in the Soil of Some Areas of Tyumen City] // Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Jekologija i prirodopol'zovanie [Tyumen State University Herald. Ecology and Nature Management]. 2015. Vol. 1. No 2 (2). Pp. 92-102. (In Russian)
9. Shygabaeva G. N., Horoshavin V. Yu., Ruslanova Y. R. Soderzhanie podvizhnyh form tjzhelyh metallov v pochvah nekotoryh rajonov g. Tyumeni [The Content of Active

- Forms of Heavy Metals in the Soil in Some Areas of Tyumen City] // Sbornik dokladov XVII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii "Vodnye resursy i landshaftno-usadebnaja urbanizacija territorij Rosii v XXIveke" [Collection of the Reports of the 7th International Science-to-practice Conference "Water and Landscape Manor Urbanization of Russia in the 21st Century"]. Tyumen. Vol. 1. Pp. 311-315. (In Russian)
10. Shygabaeva G. N. Jelementnyj sostav i sodержanie funkcional'nyh grupp guminovyh veshhestv pochv i torfov razlichnogo proishozhdenija [Composition of Elements and Content of the Functional Groups of Humus Substances in Soils and Peats of Different Origin] // Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo uniersiteta [Tyumen State University Herald]. 2014. No 12. Pp. 45-53. (In Russian)

Автор публикации

Шигабаева Гульнара Нурчаллаевна — кандидат технических наук, доцент кафедры органической и экологической химии Тюменского государственного университета

Author of the publication

Gulnara N. Shigabaeva — Cand. Sci. (Techn.), Associate Professor at the Department of Organic and Ecological Chemistry, Tyumen State University