

© Г. Н. ШИГАБАЕВА

Тюменский государственный университет
sgn@utmn.ru

УДК 631.416.9

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ НЕКОТОРЫХ РАЙОНОВ
г. ТЮМЕНИ**

**HEAVY METALS IN SOILS OF SEVERAL DISTRICTS
OF TYUMEN**

Определены валовые содержания тяжелых металлов Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Co, Hg в 10 образцах почв, отобранных в различных районах г. Тюмени. Места отбора проб являются наиболее подверженными техногенным воздействиям в пределах городской черты. Основными источниками влияния на содержание тяжелых металлов в почвах города являются автомобильный транспорт и выбросы промышленных предприятий. Установлено превышение ПДК Pb, Ni, Zn, Co во всех образцах почв. В районе аккумуляторного завода выявлено превышение ПДК для Pb и Ni в 5 раз, Co — в 2,9 раза. В районах улиц Осипенко, Мельникайте, Барнаульской, которые испытывают влияние со стороны автомобильного транспорта, также установлено превышение ПДК тяжелых металлов в несколько раз. Для всех образцов почв валовое содержание тяжелых металлов превышает значение кларка почв по А. П. Виноградову.

We estimated gross contents of heavy metals: Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Co, Hg, taken in 10 samples of soil selected from various districts of Tyumen. The chosen sampling sites are areas within the city the most vulnerable to technogenic impacts. The main sources of increasing heavy metals content in the city soil are motor vehicles and emissions from industrial facilities. All samples of soil showed content of Pb, Ni, Zn, Co that exceeds maximum permissible concentration. The soil from the area around the battery production plant exceeds maximum permissible concentration of Pb and Ni by 5 times, Co by 2,9 times. The soils from areas close to the streets with heavy traffic: Osipenko, Melnikayte, Barnaul also contain amounts of heavy metals several times above the limit. The gross content of heavy metals in all samples exceeds the Clark soil value according to A. P. Vinogradov.

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

KEY WORDS. Soil cover, heavy metals, gross concentration, level of contamination, maximum permissible concentration.

Введение. Состояние окружающей природной среды является очень важным фактором, которое определяет жизнедеятельность человека. Эксперты Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) в 80-х гг. XX в. определили ориентировочное

соотношение различных факторов обеспечения здоровья современного человека, выделив в качестве основных четыре производные. Впоследствии эти выводы были принципиально подтверждены и применительно к России следующим образом (в скобках данные ВОЗ):

- генетические факторы — 15-20% (20%);
- состояние окружающей среды — 20-25% (20%);
- медицинское обеспечение — 10-15% (7-8%) и т. д.

Достаточно высокие концентрации многих химических элементов и соединений, обусловленные техногенными процессами, обнаружены в настоящее время во всех природных средах: атмосфере, воде, почве, растениях.

В исследованиях в области охраны окружающей среды большое внимание уделяется анализу почв на содержание тяжелых металлов (ТМ), поскольку содержание ТМ в почвах отражается на их биологическом состоянии, в частности функционировании микробиоты и на взаимодействии в системе «почва — растение», а соответственно и на состоянии растительного покрова территории, на экологическую ситуацию в целом, включая и здоровье населения [1-3].

Поэтому целью настоящей работы стало определение валового содержания тяжелых металлов в почвах некоторых районов г. Тюмени с последующим анализом полученных результатов.

Объекты исследования и методы. Объектами исследования стали образцы почв, отобранные на территории разных районов г. Тюмени, в рамках реализации инициативной научно-исследовательской работы Института наук о Земле ТюмГУ под руководством директора ИнЗЕМ В. Ю. Хорошавина*.

Отбор проб проводился из верхнего органо-минерального горизонта, с глубины 0-30 см, содержащей максимальное количество гумусовых веществ и поглощающий значительную часть пылевых выпадений, содержащих ТМ. В таблице 1 приведены места отбора и типы антропогенных влияний в городских зонах, в которых был произведен отбор образцов почвы.

Образцы почвы были высушены до воздушно-сухого состояния. После удаления корней и других инородных частиц были отобраны пробы массой около 0,2 кг 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. Навеску почвы 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов) помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при $T = (400-450)^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Разложение фтористоводородной кислотой применяли при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоуглерода, обрабатывали 10-20 см³ концентрированной фтористоводородной кислоты и нагревали до разложения силикатной части и затем до влажных солей. Еще раз добавляли 5,0 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривали досуха. К остатку приливали 20,0 см³ 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревали до растворения остатка.

* Автор выражает благодарность Виталию Юрьевичу Хорошавину за предоставленные образцы почв.

Раствор переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводили до метки 0,5 М HCl [4]. При этом почва полностью переходила в растворенное состояние. В полученном растворе определяли содержание тяжелых металлов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре Shimadzu AA-6300 с использованием воздушно-ацетиленового пламени.

Таблица 1

Характеристика образцов почвы

Номер пробы	Место отбора	Возможное влияние
1	Затюменский парк, ул. Барнаульская, 43	Влияние автотранспорта
2	ул. Аккумуляторная	Зона влияния аккумуляторного завода и автомобильного транспорта
3	ул. Береговая, 55	Зона влияния деревообрабатывающей промышленности
4	ул. Пирогова, 3	Зона влияния машиностроительного производства
5	ул. Камчатская, 75	Зона влияния дерево-перерабатывающей промышленности (фанерный комбинат)
6	ул. Бажова, 33а	Зона влияния ТЭЦ и крупного железнодорожного узла
7	Зона отдыха «Лесной пруд»	Условно фоновый район
8	ул. Осипенко, 2	Зона влияния автотранспорта (интенсивные потоки)
9	ул. Первомайская, Сквер С. Пацко	Зона влияния завода пластмасс и железнодорожного депо
10	ул. Мельникайте, 126	Зона влияния объекта пищевой промышленности, а также крупной автотранспортной развязки

Для проверки качества полученных результатов осуществлялась оценка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости (сходимости) и воспроизводимости. Были получены удовлетворительные результаты. Однако хорошая воспроизводимость не снимает вопроса о достоверности результатов, особенно спектральных. Поэтому нами был проанализирован соответствующий эталон — ГСО почвы, в котором было количественно определено содержание ряда элементов. В результате, полученные значения содержания ТМ в образце контроля соответствуют в пределах допустимой по методике погрешности [4], аттестованному значению элементов в образце для контроля (ГСО почвы). Таким образом, полученные результаты являются приемлемыми и достоверными.

Результаты и обсуждение. При выборе элементов для мониторинга почв г. Тюмени прежде всего интерес представляли те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют атмосферу города, ввиду длительного использования их в производственной деятельности, на транспорте, и как следствие накапливаются во внешней среде, представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств [5; 6]. К таким элементам относятся: свинец, ртуть, цинк, кобальт, никель, медь, марганец, хром.

Город Тюмень — один из самых загруженных в транспортном отношении городов России. Обеспеченность личным транспортом, количество автомобилей на март 2014 г. достигает 312 шт./1000 человек населения [7].

В черте города на протяжении 30-40 лет действовали крупные производственные предприятия Тюменский аккумуляторный завод, завод пластмасс, моторостроительный завод, завод строительных машин, на территории которых были и сталелитейные мощности, использовавшие в качестве топлива каменный уголь, торф [8]. В настоящее время данные производства вынесены за пределы города, но почвы являются консервативной и хорошо депонирующей средой, индикатором на загрязнения, которые отсутствуют в настоящий момент, но действовали на окружающую среду долгие годы в прошлом.

Наиболее мощным источником загрязнения почв города является автомобильный транспорт, количество единиц которого в городе превышает 200 тыс. Авто-транспорт является источником Pb, Ni, Cr, Cu, являющихся составными частями топлив, сгорающих масел, технологических жидкостей, резиновых шин и пр.

Результаты валового содержания вышеперечисленных ТМ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Валовое содержание ТМ в почвах некоторых районов г. Тюмени

№ пробы	Pb, мг/кг	Ni, мг/кг	Zn, мг/кг	Cu, мг/кг	Mn, мг/кг	Cr, мг/кг	Co, мг/кг	Hg, мг/кг
1	40±12	63±19	69±21	26,0±7,8	931±186	61±18	49±15	0,061±0,027
2	158±39	102±26	80±24	27,1±8,1	640±128	87±26	57±17	0,053±0,024
3	24,7±7,4	58±17	120±30	28,1±8,4	579±116	57±17	51±15	0,698±0,188
4	3,6±1,1	71±21	45±14	15,7±4,7	519±104	55±16	62±19	0,028±0,013
5	-	46±14	28,6±8,6	11,2±3,4	551±110	39±12	49±15	0,039±0,017
6	-	80±24	57±17	16,1±4,8	448±112	69±21	60±18	0,028±0,013
7	-	43±13	25,2±7,6	2,68±0,91	565±113	26,5±8,0	55±17	0,028±0,012
8	13,0±4,4	99±30	99±30	25,1±7,5	644±129	79±24	58±17	0,126±0,034
9	-	66±20	39±12	11,9±3,6	403±101	37±11	60±18	0,040±0,018
10	-	119±30	78±23	20,7±6,2	578±116	96±29	55±17	0,042±0,019
Среднее	23,9±7,2	75±19	64±19	18,5±5,5	586±117	61±18	56±17	0,114±0,051
Нормативы								
ПДК или ОДК*	32	20*	55*	55	1500	100	20	2,1
Сред- нее/ ПДК	0,75	3,8	1,2	0,34	0,39	0,61	2,8	0,05
Кларк почв**	10	33	50	20	850	19	8	0,01
КК	2,4	2,3	1,3	0,93	0,69	3,2	7	11,4

* — ниже предела обнаружения.

КК — кларковая концентрация, отношение среднего валового содержания ТМ к кларку.

** — по А. П. Виноградову [9].

Городские почвы формируются под постоянным и интенсивным воздействием антропогенной деятельности. В пределах селитебных (городских) ландшафтов складываются своеобразные условия поступления и миграции химических элементов, в частности, тяжелых металлов. Данные процессы контролируются не только численностью населения, а также типом и мощностью промышленных предприятий, действующих в пределах города и развитием городского транспорта. Рассмотрим более детально каждый элемент. Гигиенические нормативы приведены в соответствии с СанПиН 42-128-4433-87 [10].

Свинец. Содержание свинца в земной коре (кларк) и в почвах составляет 10 мг/кг. Гигиенические нормативы для концентраций Pb следующие: ПДК рабочей зоны — 0,01 мг/м³, атмосферного воздуха — 0,003 мг/м³, воды водных источников — 0,03 мг/дм³, почвы — 32 мг/кг.

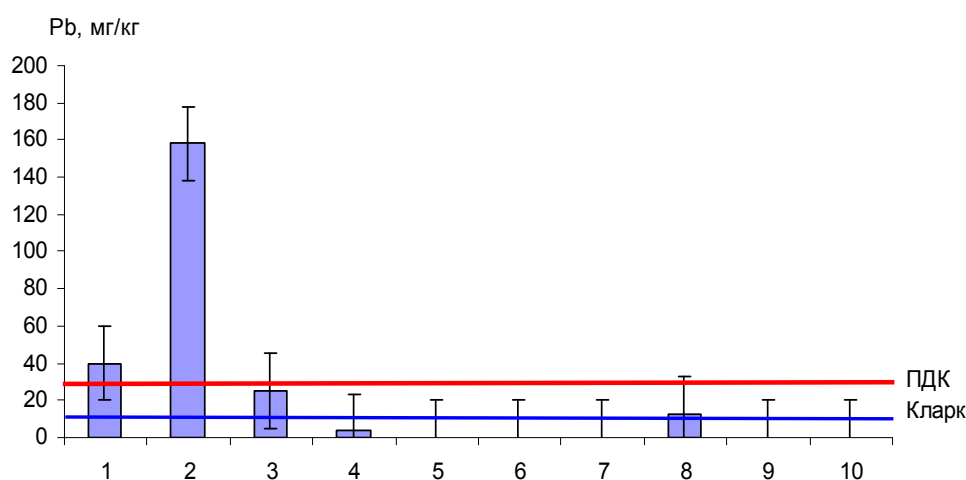


Рис. 1. Валовое содержание свинца в почвах

Анализ содержания валового Pb в отобранных образцах почвы показал (рис. 2), что его концентрации превышают кларк в 15,8 раза и составляет почти (4,9 ПДК) в районе аккумуляторного завода. Однако в почвах ряда других районов города содержание свинца ниже предела обнаружения.

Никель. Содержание никеля в земной коре составляет 58 мг/кг, содержание в почвах — 33 мг/кг. Гигиенические нормативы для концентраций Ni следующие: ПДК рабочей зоны — 0,005 мг/м³, атмосферного воздуха — 0,002 мг/м³, воды водных источников — 0,1 мг/дм³, ОДК для песчаной и супесчаной почвы — 20 мг/кг.

Во всех образцах почв содержание никеля (рис. 2) превышает ОДК в среднем от 2 до 6 раз и в большинстве проб наблюдается превышение кларка. В почвах районов, подвергающихся основному влиянию транспорта, это образцы 2, 8, 10, где превышение кларка составляет почти 50%. Очевидно, такие данные свидетельствуют об антропогенном накоплении никеля в исследованных почвах.

Цинк. Кларк цинка в земной коре составляет 83 мг/кг, среднее содержание в почвах — 50 мг/кг. Гигиенические нормативы имеются как для цинковых соединений, так и для Zn. Так, для воздуха рабочей зоны ПДК для магния

цинка составляет $6,0 \text{ мг/м}^3$, для оксида цинка — $0,5 \text{ мг/м}^3$, для сульфата цинка — $5,0 \text{ мг/м}^3$. В воде водоисточников для Zn ПДК составляет $1,0 \text{ мг/дм}^3$, а для водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей, этот показатель составляет $0,01 \text{ мг/дм}^3$. В песчаных и супесчаных почвах ОДК для Zn составляет 55 мг/кг .

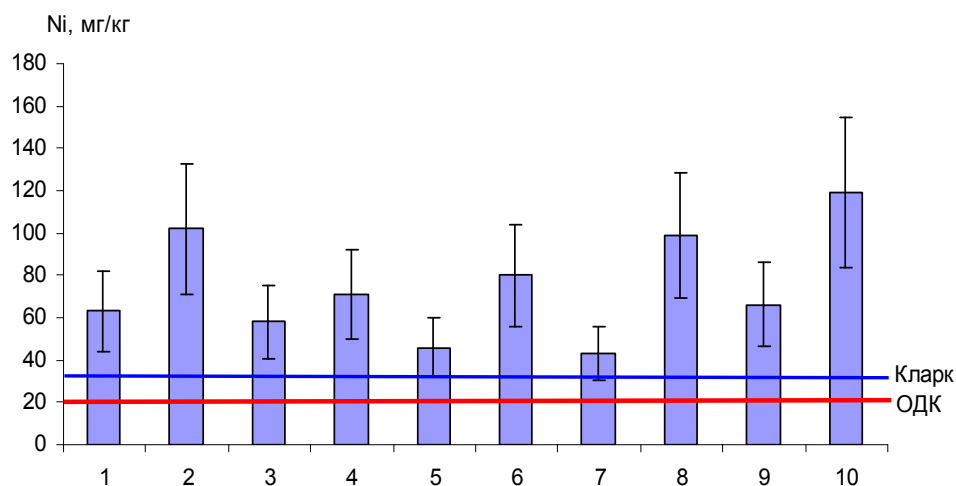


Рис. 2. Валовое содержание никеля в почвах

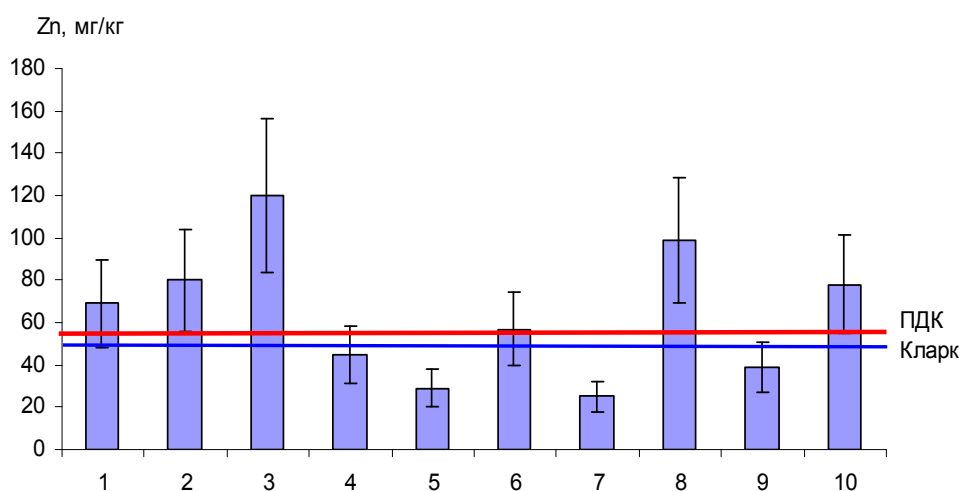


Рис. 3. Валовое содержание цинка в почвах

Анализ данных, полученных в результате проведенного исследования отобранных образцов почв, свидетельствует, что содержание Zn в образцах 1, 2, 3, 8, 10 выше кларка почв, в этих же образцах почв превышено значение ПДК: от 1,3 ПДК до 2,2 ПДК (рис. 3).

Медь. Кларк меди в почвах — 20 мг/кг , ПДК в почве для меди составляет $55,0 \text{ мг/кг}$.

Во всех образцах почв содержание меди не превышает значения ПДК (рис. 4). Тем не менее, наблюдается превышение кларка в пробах 1, 2, 3, 8, 10 до 1,5 раз.

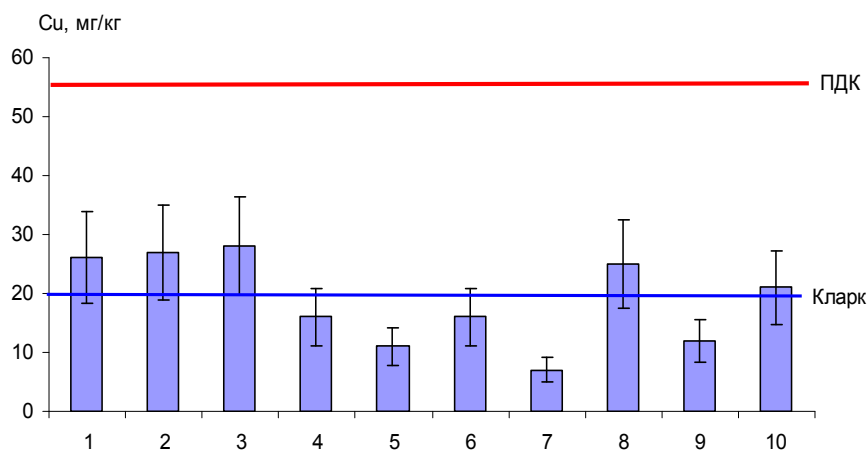


Рис. 4. Валовое содержание меди в почвах

Марганец. Марганец широко распространен в природе и содержится как в земной коре, так и в воде морей, рек и в почве. Кларк Mn в почве составляет 850 мг/кг, ПДК валового Mn составляет 1500 мг/кг.

Содержание Mn во всех образцах не превышает значения ПДК, составляющего 1500 мг/кг (рис. 5). Наблюдается обедненность почв города марганцем, что может свидетельствовать о вымывании его из почв в виде более подвижной формы Mn^{2+} .

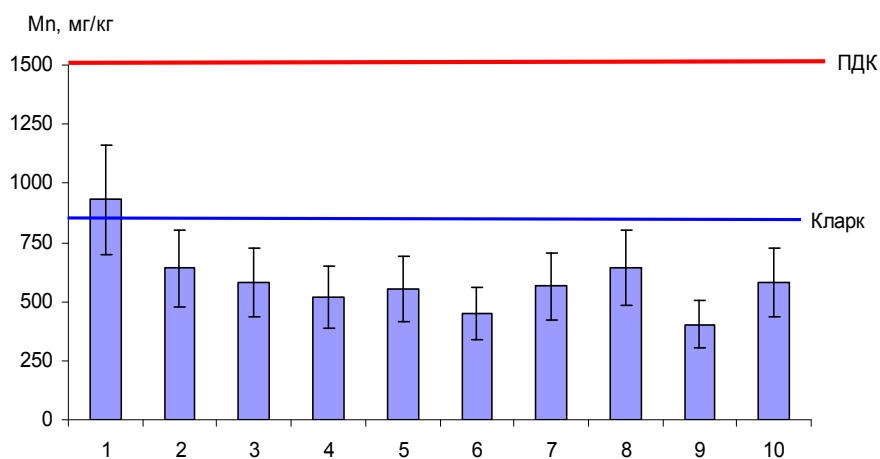


Рис. 5. Валовое содержание марганца в почвах

Хром. Среднее содержание Cr в почвах составляет 19 мг/кг, ПДК в почве — 100 мг/кг, ПДК в атмосферном воздухе 0,0015 мг/м³, ПДК в воде водоемов — 0,005 мг/дм³.

В результате исследований установлено, что в большинстве образцов почв содержание Cr не превышает ПДК и величину кларка (рис. 6).

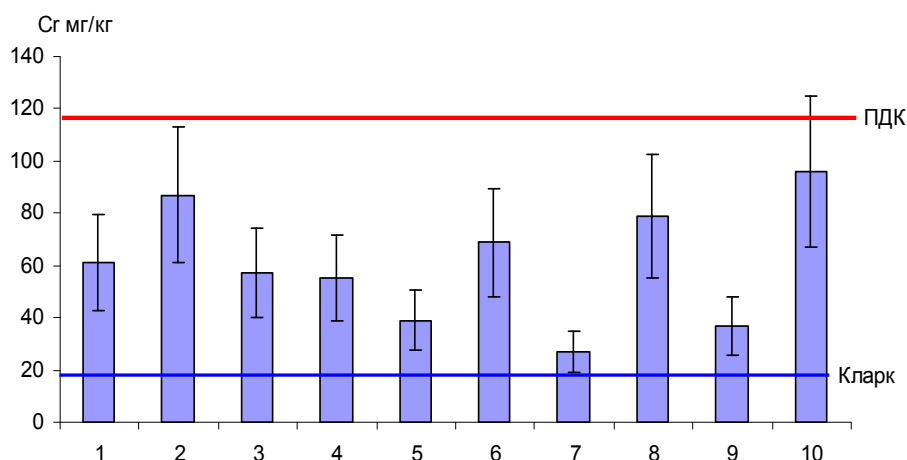


Рис. 6. Валовое содержание хрома в почвах

Кобальт. Среднее содержание его в почвах составляет 0,67 до 13 мг/кг, кларк по Виноградову — 8 мг/кг. Элемент Co относится ко 2 классу опасности, гигиенические нормативы составляют: в атмосферном воздухе — ПДК 0,001 мг/м³, в воде водоемов — ПДК 0,1 мг/дм³. ПДК в почве составляет 20 мг/кг.

Установлено, что во всех образцах почв содержание Co превышает не только фон, но и критические уровни загрязнения, превышение ПДК для большинства образцов составляет от 2,5 ПДК до 3 ПДК (рис. 7).

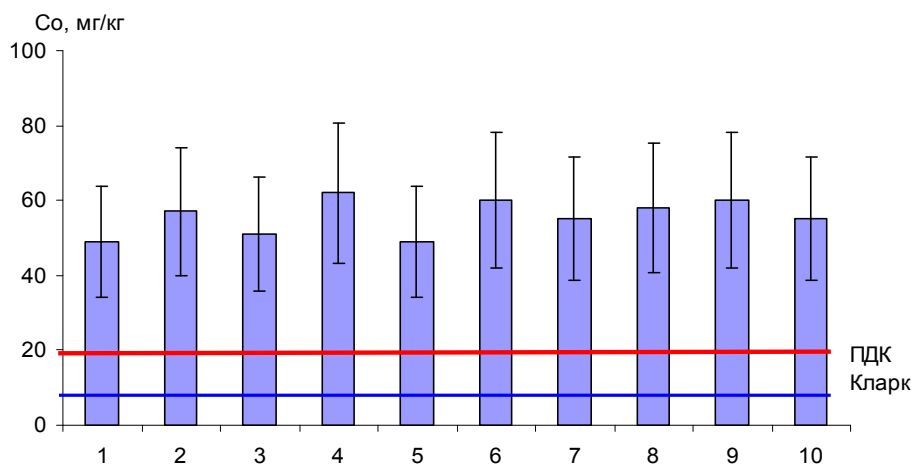


Рис. 7. Валовое содержание кобальта в почвах

Ртуть. Ртуть — относительно редкий элемент в земной коре со средней концентрацией 0,083 мг/кг. Однако ввиду того, что ртуть слабо связывается химически с наиболее распространенными в земной коре элементами, ртутные

руды могут быть очень концентрированными по сравнению с обычными породами. Предельно допустимые уровни загрязненности металлической ртутью и ее парами: ПДК в населенных пунктах (среднесуточная) — $0,0003 \text{ мг/м}^3$, ПДК в жилых помещениях (среднесуточная) — $0,0003 \text{ мг/м}^3$, ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого и культурного водопользования — $0,0005 \text{ мг/дм}^3$, ПДК в почве — $2,1 \text{ мг/кг}$, кларк по Виноградову — $0,01 \text{ мг/кг}$, кларк в городских почвах — $0,88 \text{ мг/кг}$ [6; 11].

Анализ (рис. 8) позволяет сделать вывод, что содержание ртути в исследованных образцах почв г. Тюмени не превышает ПДК и даже не достигает значения кларка для селитебных почв, но почти в 10 раз превышает значение кларка почв по А. П. Виноградову.

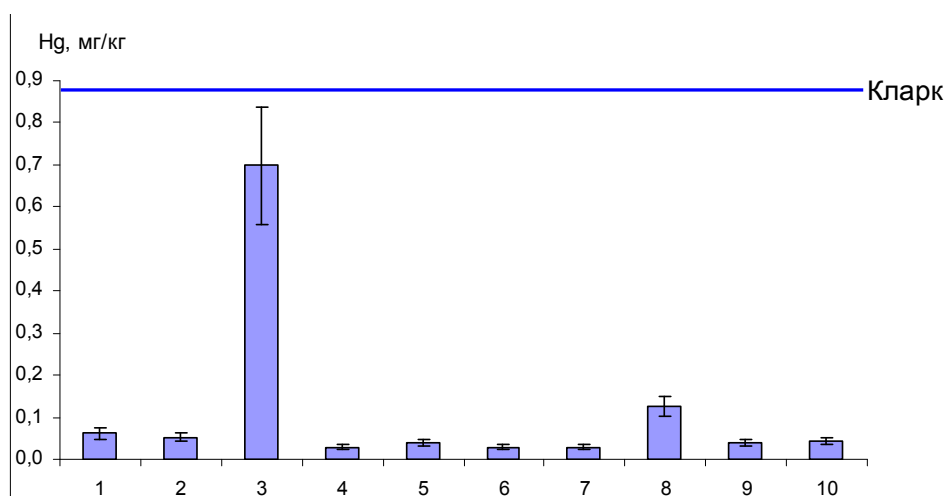


Рис. 8. Валовое содержание ртути в почвах

Заключение. Более детальные исследования техногенного загрязнения почвенного покрова исследованных районов г. Тюмени показали, что почвы по уровню содержания тяжелых металлов характеризуются крайней неоднородностью — от фоновой (зона отдыха «Лесной пруд») до опасной. Практически для всех ТМ наблюдается превышение валового содержания, в сравнении с кларком в почве, для некоторых элементов, таких как **Pb, Ni, Zn, Co** установлено превышение ПДК в несколько раз. В районе аккумуляторного завода наблюдается значительное превышение ПДК: до 4,9 ПДК свинца, до 5,1 ПДК никеля, 2,9 ПДК кобальта, 1,5 ПДК цинка. По показателю степени загрязненности почвенный покров в районе аккумуляторного завода является чрезвычайно загрязненным. В целом, можно отметить, что основные загрязненные районы, которым соответствуют образцы 1, 3, 8, испытывают влияние автомобильного транспорта. Таким образом, на основе проведенных исследований, можно заключить, что наибольшее антропогенное влияние на почвы исследованных районов оказывают аккумуляторный завод и автомобильный транспорт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чертко Н. К. Геохимическая экология: учеб. пособие. Минск: БГУ, 2002. 79 с.
2. Ильин В. Б. К вопросу о разработке предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в почвах // *Агрохимия*. 1985. № 10. С. 94-101.
3. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в почвах Западной Сибири // *Почвоведение*. 1987. № 11. С. 87-94.
4. ПНД Ф 16. 1:2. 2:2. 3. 36-2002 (издание 2011 г.). Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. М., 2002.
5. Алексеенко В. А., Алексеенко А. В. Химические элементы в городских почвах. М.: Логос, 2014. 312 с.
6. Алексеенко В. А., Лаверов Н. П., Алексеенко А. В. К вопросу о содержании химических элементов в почвах селитебных ландшафтов // *Школа экологической геологии и рационального природопользования*. СПб., 2011. С. 39-45.
7. <http://www.autostat.ru/news/view/16220>
8. Копылов Д. И., Князев В. Ю., Ретунский В. Ф. Тюмень. Свердловск: Средне-Уральское книжное издательство, 1986. 320 с.
9. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
10. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4433-87. М., 1988.
11. Алексеенко В. А., Алексеенко А. В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов н/Д: Изд-во Южного Федерального университета, 2013. 388 с.

REFERENCES

1. Chertko, N. K. *Geohimicheskaja jekologija [Geochemical Ecology]: A student's guide*. Minsk: BSU, 2002. 79 p.
2. Il'in, V. B. On the question of the development of maximum permissible concentrations of heavy metals in soils // *Agrohimija [Agrochemistry]*. 1985. Issue 10. pp. 94-101.
3. Il'in, V. B. Heavy metals in soils of Western Siberia // *Pochvovedenie [Soil Science]*. 1987. Issue 11. Pp. 87-94.
4. PND F 16. 1:2. 2:2. 3. 36-2002 (izdanie 2011 g). Metodika izme-renij valovogo sodержanija kadmija, koba'l'ta, marganca, medi, nikelja, svinca, hroma i cinka v pochvah, donnyh otlozhenijah, osadkah stochnyh vod i othodah metodom plamennoj atomno-absorbicijnoj spektro-metrii [Technique for measuring the total contents of cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium and zinc in soils, sediments, sewage sludge and waste by the method of flame atomic absorption spectrometry] Moscow, 2002.
5. Alekseenko, V. A., Alekseenko, A. V. Himicheskie jelementy v gorodskih pochvah. [Chemical Elements in Urban Soils]. Moscow: Logos, 2014. 312 p.
6. Alekseenko, V. A., Laverov, N. P., Alekseenko, A. V. To the question of the content of chemical elements in building zones // *Shkola jekologicheskij geologii i racional'nogo prirodnopol'zovanija [School of Environmental Geology and Environmental Management]*. Saint Petersburg, 2011. Pp. 39-45.
7. <http://www.autostat.ru/news/view/16220>
8. Kopylov, D. I., Knjazev, V. Ju., Retunskij, V. F. Tjumen' [Tyumen]. Sverdlovsk: Sredne-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo [Mid-Urals Publishing House]. 1986. 320 p.
9. Vinogradov, A. P. *Geohimija redkih i rassejannyh himicheskij jelementov v pochvah. [Geochemistry of Rare and Trace Chemical Elements in Soils]*. Moscow: Izd-vo AN SSSR [Publishing House of the USSR Academy of Sciences], 1957. 238 p.

10. Sanitarnye normy dopustimyh koncentracij himicheskikh veshhestv v pochve [Sanitary norms of allowable concentrations of chemicals in soil]. SanPiN 42-128-4433-87. Moscow, 1988.

11. Alekseenko, V. A., Alekseenko, A. V. Himicheskie jelementy v geohimicheskikh sistemah. Klarki pochv selitebnyh landshaftov [Chemical elements in geochemical systems. Clarkes in soil of building zones]. Rostov-on-Don: Izd-vo Juzhnogo Federal'nogo universiteta [Publisher of the Southern Federal University], 2013. 388 p.

Автор публикации

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

Author of the publication

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