

УДК 502.7:669.018.674

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ****Скрипко Т.В., Мальгина И.Л.***ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», Омск,
e-mail: t.v.scripko@yandex.ru, i.malgina@yandex.ru*

К числу факторов, загрязняющих почвы, относятся тяжелые металлы. Попадание в почву тяжелых металлов связано с деятельностью ряда отраслей промышленности. Омская область представляет уникальное для России явление, так как г. Омск практически один формирует все загрязнения области. Доля Омска в выбросах от стационарных источников всей области составляет 89%. Специфика городских земель – несельскохозяйственное использование, меньше размеры землепользования, высокое технологическое воздействие промышленных предприятий, влияние транспорта. Город насыщен промышленными и автотранспортными предприятиями, складскими зонами и транспортными магистралями. В связи с преобладанием ветра юго-западного направления экологической опасности подвергаются Советский, Кировский, Центральный округа. Почва не только накапливает загрязнения, в том числе и металлические, но и выступает как природный переносчик химических токсикантов и в атмосферу, и в гидросферу, и в живое вещество. Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей координационного типа. Перемещаясь по пищевым цепям, включаясь в метаболические циклы, тяжелые металлы вызывают различные физиологические и генетические нарушения. В ходе исследования установлена корреляция между pH почвы и окислительно-восстановительным потенциалом. В составе обменных катионов почвы содержатся кальций и магний, при этом преобладает кальций. Методом спектроскопии в почве выявлены металлы Co, Al, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zr с превышением допустимого остаточного содержания по Mn, Mo, Pb, V, Zr, Co, Cr, Cu. pH водных вытяжек проб почв, в основном слабощелочной. Почвы Омского лесхоза (фоновая территория) – слабокислые. Тяжелые металлы опасны тем, что слабо выводятся из почвы. Данные исследования могут лечь в основу мониторинговых исследований почв г. Омска.

Ключевые слова: тяжелые металлы, допустимое остаточное содержание, комплексные соединения, токсичность, ферменты, промышленные выбросы

ENVIRONMENTAL CONSEQUENCES OF SOIL POLLUTION BY HEAVY METALS**Skripko T.V., Malgina I.L.***Omsk State Technical University, Omsk, e-mail: t.v.scripko@yandex.ru, i.malgina@yandex.ru*

Among the factors polluting the soil are heavy metals. The ingress of heavy metals into the soil is associated with the activities of a number of industries. Omsk region is a unique phenomenon for Russia, as the city of Omsk almost one forms all the pollution of the region. The share of Omsk in emissions from stationary sources throughout the region is 89%. The specifics of urban land – non-agricultural use, less land use, high technological impact of industrial enterprises, the impact of transport. The city is full of industrial and motor transport enterprises, storage areas and highways. Due to the predominance of wind in the South-Western direction of the environmental danger exposed to the Soviet, Kirov, Central district. The soil not only accumulates pollution, including metal, but also acts as a natural carrier of chemical toxicants in the atmosphere, and in the hydrosphere, and in living matter. Heavy metal ions are capable of specifically adsorbed by the soil with the formation of relatively strong bonds of the coordinating type. Moving along the food chain, including in metabolic cycles, heavy metals cause various physiological and genetic disorders. The study established a correlation between soil pH and redox potential. The composition of the soil exchange cations contain calcium and magnesium, with calcium predominates. Metals Co, Al, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zr with excess of permissible residual content of Mn, Mo, Pb, V, Zr, Co, Cr, Cu were detected in soil by spectroscopy. pH of aqueous extracts of soil samples is mainly slightly alkaline. Soil Omsk forestry (background area) – slightly acidic. Heavy metals are dangerous because they are poorly removed from the soil. These studies can form the basis of monitoring studies of the soils of the city of Omsk.

Keywords: heavy metals, permissible residual content, complex compounds, toxicity, enzymes, industrial emissions

В почвах содержатся элементы техногенного происхождения. Повышение содержания элементов обусловлено бытовыми отходами, выбросами промышленных предприятий, влиянием транспорта, накоплением остаточных количеств минеральных удобрений. Для ответа на вопрос о возможных последствиях антропогенной нагрузки на почвенный покров важно знать состояние почвы в настоящих условиях, определить изменения в ней в результате влияния кон-

кретных антропогенных факторов. В городе естественный почвенный профиль видоизменён. Городские земли имеют специфику несельскохозяйственного использования. Размеры землевладения и землепользования малы. Степень техногенного воздействия высокая.

Цель исследования: проведение анализа почвы одного из административных округов мегаполиса по физическим и химическим показателям. Особое внимание уделено со-

держанию тяжелых металлов, трансформации их в почве, формированию процессов «металлогенеза».

Материалы и методы исследования

На предприятиях Ленинского административного округа города Омска были отобраны пробы почв. Проблемные предприятия: ОАО «Техуглерод», ТЭЦ-2 – структурного подразделения омского филиала «Территориальная генерирующая компания № 11», депо «Московка», железнодорожный путь. Фоновая территория – Омский лесхоз в 20 км от города. Согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 точечные пробы отбирали равномерно в пределах каждого элементарного участка по маршрутному ходу через равные интервалы. Почву отбирали не глубже 10 см. Из точечных проб, отобранных с элементарного участка, составляли объединенную пробу. Пробу высушивали и готовили водную вытяжку почвы в соотношении почвы к воде 1:3. Определяли рН и ЭДС водной вытяжки почв на приборе «АНИОН 4100»; содержание сухого остатка, ионов кальция, магния, общую кислотность, щелочность.

Методом спектроскопии определены металлы в почвенном покрове. Использовали спектрограф СТЭ-1 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Обработка результатов проводилась с помощью программы «Атом-3». Атом – гибкий инструмент проведения расчетов для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Условия анализа: возбуждение спектров проводилось в дуге постоянного тока, горячей между угольными электродами диаметром 5 мм; дуговой разряд 10А, продолжительность испарения – 120 с. За результат

определения принимали среднее арифметическое двух параллельных измерений [1].

Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2.

Экологический мониторинг почв особо актуален для промышленных районов мегаполиса как основной путь аккумуляции и транзита загрязняющих веществ. Устойчивость различных форм миграции элементов, а также развитие и жизнедеятельность растений зависит от рН среды. По результатам химических показателей значение рН водных вытяжек проб почв в местах отбора проб слабощелочное, на территории лесхоза слабокислое. Приведенные данные по ЭДС отражают только возможные в почвах окислительно-восстановительные процессы. Наблюдается корреляция по данным рН и окислительно-восстановительным потенциалам. Чем выше рН почвы, тем меньше величина окислительно-восстановительного потенциала [2]. Подкисление почвы вызывает повышение потенциала. Данные по сухому остатку указывают на содержание минеральных и органических составляющих, температура кипения которых не превышает 105 °С. При данной температуре составляющие не разлагаются. Естественная кислотность почв формируется из насыщенных соединений, гуминовых и других слабых органических кислот. При этом рН среды не бывает ниже 4,5. Щелочность создают все катионы, которые уравновешены гидроксильными ионами, анионами слабых кислот. Так как рН не превышает 8,3, то щелочность вызвана гидрокарбонатами щелочных металлов.

Таблица 1

Результаты физических показателей и химического анализа водных вытяжек почв

Показатели	Место отбора проб почвы				
	ОАО «Техуглерод»	ТЭЦ-2	Депо «Московка»	Железнодорожный путь	Омский лесхоз
1	2	3	4	5	6
рН	7,78	7,60	7,67	7,50	6,81
Е, в	-0,027	-0,032	-0,034	-0,027	+0,013
Сухой остаток, мг/дм ³	113	113	123	136	93
Общая кислотность, ммоль/дм ³	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Общая щелочность, ммоль/дм ³	0,5	0,35	0,5	0,3	0,65
n(Ca ²⁺ +Mg ²⁺), ммоль-экв/дм ³	5	4,5	6,5	8	7,5
Ca ²⁺ , ммоль-экв/дм ³	1,5	2	5,5	3	5
Mg ²⁺ , ммоль-экв/дм ³	3,5	2,5	1	5	2,5
Ca ²⁺ , мг/100г почвы	30,06	40,08	110,22	60,12	100,2
Mg ²⁺ , мг/100г почвы	42,56	30,04	12,16	60,8	30,04

Таблица 2

Концентрация тяжелых металлов в почве (мг/кг)

Металлы	Место отбора проб почвы					ДОС (допустимое остаточное содержание) металлов
	ОАО «Техуглерод»	ТЭЦ-2	Депо «Московка»	Железнодорожный путь	Омский лесхоз	
1	2	3	4	5	6	7
Co	39,7	53,7	58,4	67,5	28,06	50
Al	46,3	63,7	83,5	63,9	28,14	100
Cr	59,9	151,9	115,5	38,5	65,7	100
Cu	90,3	123,09	90,6	83,2	97,9	100
Fe	35,57	82,14	67,05	50,35	21,6	200
Hf	2,63	5,6	0,47	1,5	3,5	200
Mn	1847,6	2844,3	2970,8	2519,3	1068,3	1500
Mo	5,6	8,33	14,3	18,3	2,07	5
Ni	26,5	48,26	4,3	18,4	29,4	50
Pb	39,5	52,3	76,9	103,1	21,3	100
Ti	3,246	5,04	6,1	4,7	2,0676	10
V	182,7	234,6	319,7	232,8	100,4	150
Zr	318,1	395,5	129,3	134,2	235,5	200

Таблица 3

Превышение содержания тяжелых металлов в почве (мг/кг)

Металлы	Место отбора проб почвы				
	ОАО «Техуглерод»	ТЭЦ-2	Депо «Московка»	Железнодорожный путь	Омский лесхоз
Co	–	1,07	1,17	1,35	–
Cr	–	1,52	1,15	–	–
Cu	–	1,23	–	–	–
Mn	1,23	1,89	1,98	1,68	–
Mo	1,12	1,67	2,86	3,66	–
Pb	–	–	–	1,03	–
V	1,22	1,56	2,13	1,55	–
Zr	1,59	1,98	–	–	1,17

Исследуемые почвы в составе обменных катионов содержат кальций и магний; чаще преобладает кальций. На территории ОАО «Техуглерод» закономерность обратная; на территории железнодорожного пути содержание ионов кальция и магния приблизительно одинаково. Видоизменённый почвенный профиль представлен толщей наслоений, которые не являются почвой с её физической и химической структурой, с горизонтальным сложением. Изменяется водно-солевой режим почв, нарушается естественное сложение почв в городской среде [3].

Выявлено превышение допустимых остаточных содержаний (ДОС) в почвах (табл. 3).

Содержание кобальта превышает от 1,07 до 1,35 ДОС, хрома – от 1,15 до 1,52; широкий спектр превышения марганца (1,23–1,98 ДОС) и молибдена – от 1,12 до 3,66 раз. В районе железнодорожного пути

обнаружен свинец (1,03 ДОС). В пробах присутствует ванадий с превышением ДОС с 1,22 до 2,13 раз; цирконий на территориях ОАО «Техуглерод» (1,59 ДОС), ТЭЦ-2 (1,98 ДОС) и лесхоза (1,17 ДОС). На предприятии ТЭЦ-2 обнаружено превышение меди в 2,13 раза.

Аккумуляция в почве тяжёлых металлов зависит от мощности теплоэлектростанции с учётом качества органического топлива, степени очистки отходов. Важный фактор – утилизация отходов. Основным видом топлива для ТЭЦ-2 является кузнецкий уголь. Принцип сжигания угля – факельное сжигание в пылевидном состоянии, от сжигания образуются тонны золошлаковых отходов. Площадь золоотвалов ТЭЦ-2 более 25 га. В табл. 4 представлены данные по содержанию микроэлементов в золошлаковых материалах ТЭЦ-2 [4].

Таблица 4

Содержание микроэлементов (г/т) в золе, шлаке ТЭЦ-2.
Кузнецкий уголь (В.В. Саломатов, 2008)

Микроэлемент	Наименование пробы			
	Уголь	Зола	Шлак	Зола с золоотвала
I	2	3	4	5
I	476	207	Не обнаружен	–
Cl	1324	–	–	–
Hg	0,33	–	–	–
Ni	63	60	47,7	103,2
Cu	13	200,2	87	70,2
Pb	26	76,8	110,7	326,9
Zn	116	146,3	87	410,9
Cr	44,3	87	59	29,48
Mn	491	900	873	493
Co	37	29,9	59,6	75,7
Be	14	10,2	4,2	–
Li	83	51,9	56,3	29,9
Sr	67	260,1	129,7	241
As	–	96,9	96,7	–
V	205	174,1	60	–
Mo	41	26,1	37,6	43,5

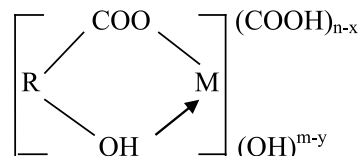
Железнодорожный транспорт включает многопрофильные производственные мощности. Локомотивные и вагонные депо, пункты подготовки подвижного состава, котельные, станция промыво-пропарочная – многопрофильные производственные мощности железнодорожного транспорта. 80% выброса загрязняющих веществ приходится на долю энергетических теплоагрегатов котельных; около 10% на кузнечные, нагревательные печи, сушильные установки (агрегаты энерготехнического профиля). Отходы 1–5 класса опасности.

ОАО «Техуглерод» – одно из пяти крупных предприятий химической промышленности оказывает разнообразное воздействие на природную среду в виде промышленных выбросов, сточных вод и промышленных отходов. Ведомственный экологический контроль осуществляется почти по 100 ингредиентам в промышленных выбросах, сбросах, отходах и окружающей среде сели-тебной зоны. Обнаружено твёрдых веществ в выбросах до 3%. Жидкие и газообразные продукты составляют 97% [3].

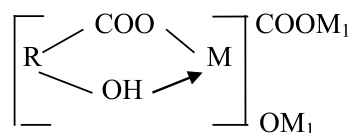
Металлы в почве сорбируются органическими веществами, глинистыми минералами. Чем меньше частицы почвы, тем больше их способность удерживать воду и химические вещества. Металлы-токсиканты, поступая в грунтовые воды, поглощаются растениями, двигаются по трофическим цепям, активизируются микробиологической составляющей почвы, вызывая определённые негативные последствия. Ак-

тивная микробиологическая жизнь почвы способствует трансформации посторонних веществ в почву.

Гуминовые вещества почвы обладают ярко выраженной способностью образовывать комплексные соединения. Металл входит в анионную часть молекулы комплексно-гетерополярной соли, образуя соединение типа



Здесь М может быть представлен $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, а также аналогичными частицами другого состава, например, с участием алюминия, свинца, кадмия и так далее. Такие комплексные соединения могут иметь свободные карбоксильные и фенольные группы и образовывать простые гетерополярные соли других металлов:



Здесь M_1 – катионы сильных оснований: Na^+ , K^+ . В этой же позиции могут находиться также ионы кальция, магния, алюминия, свинца и других металлов, которые могут свободно мигрировать в ландшафте или накапливаться в отдельных горизонтах почвенного профиля.

Таблица 5

Тяжелые металлы, входящие в состав некоторых энзимов, и последствия их замены (Williams, 1967)

Энзимы	Первичный металл	Металлы, которые могут замещать первичный металл, и наблюдаемая при этом эффективность фермента	
		Уменьшение	Полное прекращение
Декарбоксилаза	Mn	Mg	Co, Ni, Zn
Энолаза	Mn	Mg, Zn, Fe, Co, Ni	Be, Cu
АТФ-азы	Mn	Mg, Ni, Zn	Cu, Hg, Pb
Аргининаза	Mn	Co, Ni	Cu
Карбоксилаза	Zn	Co, Ni, Mn	Cu, Cd, Hg
Пептидаза	–	–	Pb
Дегидрогеназа	Zn	Co, Ni, Mn	Cu, Cd, Hg
Трансфераза	Fe	–	Cu, Cr, Mn

Практически неподвижны в почвенном профиле соединения, относящиеся к адсорбционным комплексам. Для адсорбционных комплексов характерны межмолекулярные, ионные и координационные связи. В этой форме в почвенном профиле закрепляются и накапливаются органические вещества (гумусовые), но в этой же форме могут аккумулироваться загрязняющие вещества как органической (пестициды, углеводороды, детергенты), так и неорганической (тяжелые металлы) природы [5].

Активность металлов в почвенной среде зависит от растений, от pH почвенного раствора. Минимальное поступление тяжёлых металлов в растения происходит при pH 6,5. Тяжёлые металлы вмешиваются в метаболический цикл живых организмов, но биохимическому разложению не подвергаются. Они способны вступать в химические реакции с неметаллами и друг с другом. Входят в состав органоминеральной составляющей и в таком виде мигрируют. Соединения тяжёлых металлов подвергаются многочисленным превращениям: осаждению/растворению; десорбции/адсорбции. Возможно формирование новой поглощающей поверхности с увеличением адсорбционной способности металлов [6].

Металлы-токсиканты оказывают как прямое, так и косвенное воздействие на реакции с участием ферментов почвенного покрова. В первом случае наблюдается блокировка реакции с участием фермента. Происходит уменьшение (возможно и прекращение) его каталитического действия (табл. 5).

Определяют почвенное плодородие и здоровье ферменты, такие как пероксидазы, нитрогеназы, нитратредуктазы и др. Азотный режим почвы, доступность

элементов питания, способность почвы к детоксикации различных поллютантов – основная роль ферментов в почвенном покрове. Почва – своеобразный склад ферментов. Оказывая косвенное воздействие, тяжёлые металлы способны переводить питательные вещества в недоступное состояние, в «голодную среду».

Тяжёлые металлы опасны слабым выведением из почвы. Включение в метаболические циклы ведет к различным физиологическим и генетическим нарушениям [7].

Тяжёлые металлы способны отравлять организм человека и механически засорять его, оседая на стенках тончайших систем организма – почечных каналов, каналов печени. Фильтрационная способность организма снижается. Биоты почвы обезвреживают многие патогены и токсиканты, увеличивая самоочищающую способность почвы.

Заключение

Одной из важных характеристик химического состава почв является реакция её среды – кислотность почвы. В среднем pH исследуемых почв близок к нейтральному значению 6,81–7,78. В составе обменных катионов определены ионы кальция и магния с преобладанием ионов кальция. В процессе работы в почвах выявлено превышение допустимого остаточного содержания ионов Mn, Mo, Pb, V, Zr, Co, Cr, Cu. Загрязнение почв тяжёлыми металлами – достаточно специфичное явление с далеко не всегда предсказуемыми последствиями.

В данном исследовании сделан акцент на предприятиях только одного административного округа города. По государственному контракту с Министерством природных ресурсов и экологии Омской области в горо-

де проводится обследование почв на содержание тяжёлых металлов. Данные о содержании тяжёлых металлов в почве являются собственностью Министерства природных ресурсов и экологии Омской области. По результатам анализа загрязнения почв выявляются участки территории города, где есть превышение ПДК по содержанию тяжёлых металлов. Предприятиям выдаются рекомендации по устранению загрязнений. Результаты анализа почв также передаются в управление Росприроднадзора по Омской области.

Список литературы / References

1. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Атомная спектроскопия: учебно-методическое пособие. Омск: Изд-во Омского гос. ун-та, 2013. 104 с.
Strunin V.I., Strunina N.N., Basova B.T. Atomic spectroscopy: educational and methodical grant. Omsk: Izd-vo Omskogo gos. un-ta, 2013. 104 p. (in Russian).
2. Галактионова Л.В., Достова Т.М. Химия почв: практикум. Оренбург: ОГУ, 2013. 144 с.
Galaktionova L.V., Dostava T.M. Chemistry of soils: workshop. Orenburg: OGU, 2013. 144 p. (in Russian).
3. Скрипко Т.В., Меньших С.А., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Исследование влияния металлического компонента в почвенном покрове городской территории // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. № 2. С. 217–220.
Skripko T.V., Menshikh S.A., Strunina N.N., Baisova B.T. Investigation of the influence of the metal component in the soil cover of the urban area // *Dinamika sistem, mexanizmov i mashin*. 2016. № 2. P. 217–220 (in Russian).
4. Саломатов В.В. Золошлаковые отходы ТЭЦ на кузнецких углях и пути их масштабной утилизации // ЭКО-бюллетень ИнЭКА. 2008. № 5 (130). С. 33–35.
Salomatov V.V. Zoloshlakovy waste of combined heat and power plant on the Kuznetsk coals and a way of their large-scale utilization // *ECO-Bulletin of InEca*. 2008. № 5 (130). P. 33–35 (in Russian).
5. Уваров Г.И. Экологические функции почв: учебное пособие. 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2017. 296 с.
Uvarov G.I. Ecological functions of soils: textbook. 2nd ed., additional. SPb.: LAN, 2017. 296 p. (in Russian).
6. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Аналитический обзор. Серия «Экология». Вып. 90. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Characteristics of the sorbent, conditions, parameters, and mechanisms of adsorption = adsorption of Heavy metals by soils and rocks. Analyt. review. Ecology series. Issue 90. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2009. 155 p. (in Russian).
7. Герасименко В.П. Практикум по агроэкологии: учебное пособие для студентов с.-х. вузов по специальности 110102 «Агроэкология». СПб.: Лань, 2009. 427 с.
Gerasimenko V.P. Workshop on agroecology: the manual for students of agricultural higher education institutions in 110102 Agroekologiya. SPb.: LAN, 2009. 427 p. (in Russian).