

УДК 504.06:631.415

СОВОКУПНОЕ ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НИТРАТНОГО АЗОТА НА ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ГРУНТОВ УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ

Кочетова Ж.Ю., Умывакин В.М., Козлов А.Т.,
Ларионов А.Н., Поливаев О.И., Гедзенко Д.В.

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, e-mail: gdv555900@mail.ru

Представлен корреляционный анализ результатов многолетнего мониторинга грунтов урбанизированной территории, расположенной в г. Воронеж и подверженной интенсивному химическому загрязнению от аэродрома государственной авиации и испытательного комплекса ракет-носителей. Хорошо известен факт влияния pH на накопление и подвижность тяжелых металлов в грунтах. Однако обратное воздействие загрязнителей на изменение кислотности грунтов изучено не достаточно полно и имеет противоречивые результаты. Поэтому целью проведенных исследований стало установление совокупного влияния pH-образующих загрязнителей (катионов тяжелых металлов и нитрат-анионов кислот) на изменение кислотности грунтов различных типов и степени их урбанизированности. На первом этапе работы было установлено, что в условиях постоянной и значительной техногенной нагрузки на изменение pH грунтов основное влияние оказывают масштабы залповых выбросов и их химический состав. В то же время способность грунтов к саморегенерации обусловлена в большей мере их природой: наиболее устойчивыми являются гумусированные, хорошо сохранившие свои природные свойства. Корреляционный анализ между содержанием тяжелых металлов, нитрат-ионов и pH в грунтах ожидаемо дал противоречивые результаты. Однако удалось установить, что все исследуемые грунты можно разделить на две группы по соотношению содержания в них тяжелых металлов и нитрат-ионов. Подщелачивание грунтов возможно только при превышении уточненного суммарного показателя загрязнения грунтов тяжелыми металлами коэффициента концентрации нитратного азота в 20 раз. При этом такое соотношение соблюдается во всех точках пробоотбора (кроме точек с аномальным загрязнением грунтов вблизи свалки твердых бытовых отходов и комплекса металлургического производства) и не зависит от типа и степени урбанизированности грунта, функциональной зоны пробоотбора и удаления контролируемых точек от основных источников выбросов.

Ключевые слова: загрязнение грунтов, кислотность грунтов, тяжелые металлы, нитраты, авиационно-космическая деятельность

COMBINED EFFECT OF HEAVY METALS AND NITRATE NITROGEN ON CHANGES IN SOIL ACIDITY IN URBAN AREAS

Kochetova Zh.Yu., Umivakin V.M., Kozlov A.T.,
Larionov A.N., Polivaev O.I., Gedzenko D.V.

Military Educational-Research Centre of Air Force «Air Force Academy named after professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin», Voronezh, e-mail: gdv555900@mail.ru

The results of correlation analysis of long-term monitoring of soils of urbanized territories located in Voronezh and subject to intense chemical contamination from a military airfield and a test complex of launch vehicles are presented. The effect of pH on the accumulation and mobility of heavy metals in soils is well known. However, the reverse effect of pollutants on changes in soil acidity has not been fully studied and has conflicting results. The aim of the research was to determine the combined effect of pH-forming pollutants (heavy metal cations and nitrate anions) on changes in the acidity of various soil types and the degree of their urbanization. It was found that under conditions of constant and significant anthropogenic load, changes in soil pH are mainly affected by the scale of salvo emissions and their chemical composition. At the same time, the ability of soils to regenerate themselves is largely due to their nature: the most stable are the humus-rich, well-preserved natural properties. As expected, the correlation analysis between the content of heavy metals, nitrate ions, and pH in soils yielded contradictory results. However, it was found that all the studied soils can be divided into two groups according to the ratio of the content of metals and nitrate ions in them. Soil alkalization is possible only if the specified total indicator of soil contamination with heavy metals exceeds the concentration coefficient of nitrate nitrogen by 20 times. This ratio is observed at all sampling points (with the exception of points with abnormal soil contamination near a solid waste dump and a metallurgical production complex) and does not depend on the type and degree of soil urbanization, the functional sampling zone, and the removal of controlled points from the main sources of emissions.

Keywords: soil pollution, soil acidity, heavy metals, nitrates, aerospace activities

Хорошо изучено влияние показателя кислотности (pH) почв и грунтов (далее «грунтов») на образование различных форм металлосодержащих соединений с различной степенью подвижности. В трудах Глазовской М.А., Ефимова В.Н. описаны

действующие в грунтах механизмы, приводящие к трансформации техногенных потоков тяжелых металлов (ТМ): почвы с тяжелым гранулометрическим составом, высоким содержанием гумуса, характеризующиеся нейтральным или слабощелочным

pH, способствуют переходу металлов в малоподвижные и неподвижные (хелатные) формы, снижают их миграционную способность. В почвах с легким гранулометрическим составом, $pH < 5$ и низким содержанием гумуса мобильность ТМ повышается, что негативно сказывается на экологической ситуации [1; 2]. В диссертации Дабахова М.В. отмечается, что подвижность ТМ в грунтах тесно связана со свойствами жидкой фазы: при $pH \geq 7$ (зона чернозема) она незначительна; в кислых и сильнокислых средах (характерно для таежно-лесной почвы, подзола) мобильность металлов возрастает [3]. В работе Корчагиной К.В. отмечается, что рост pH приводит к увеличению прочности соединений ТМ с почвенными компонентами [4].

Обратное воздействие накопления ТМ в грунтах на изменение их pH изучено мало. При этом получены противоречивые выводы, так как результаты исследований зависят от множества факторов, которые сложно учесть в реальных условиях (природа грунтов, степень их преобразованности, природа и соотношение концентраций всех загрязнителей, прямо или косвенно влияющих на pH и др.) [5; 6].

Цель исследования: исследование влияния загрязнения pH-определяющими компонентами грунтов различной природы на изменение их кислотности.

Материалы и метод исследования

Исследования проводили в течение одиннадцати лет на территории авиационно-ракетного кластера, расположенного в г. Воронеж и включающего аэродром государственной авиации «Балтимор», испытательный комплекс ракет-носителей АО «Конструкторское бюро химавтоматики» («КБХА»), промышленную, рекреационную и селитебную зоны. На территории площадью 176 км² отбирали в 12 контрольных точках пробы грунтов глубиной до 30 см 2–4 раза в год. Карта-схема точек пробоотбора и методики представлены в работе, опубликованной ранее [7].

Результаты мониторинга рассматривали, сгруппировав участки отбора проб по функциональным признакам и с учетом преобладающих типов грунтов. Такой подход дает возможность использовать показатель кислотности грунтов в качестве одного из критериев оценки экологической ситуации на исследуемой территории. Надо отметить, что типы грунтов исследуемого района характеризуются значительным

разнообразием. Во всех функциональных зонах, кроме рекреационной и некоторых участков селитебной зон, приповерхностные отложения имеют техногенное происхождение. На первом этапе исследований в каждой контрольной точке устанавливали преобладающий тип грунтов, степень их преобразованности, основные физико-химические характеристики. Кислотность солевой вытяжки грунтов устанавливали с применением pH-метра.

К основным pH-определяющим загрязнителям грунтов авиационно-ракетного кластера относятся следующие компоненты: тяжелые металлы (свинец Pb, марганец Mn, цинк Zn, кадмий Cd, медь Cu, никель Ni), нитрат- и нитрит-ионы (NO_3^- и NO_2^-) [8]. ТМ в грунтах определяли с применением атомно-абсорбционного спектрометра «Квант-Z-ЭТА-1»; совместное содержание NO_3^- , NO_2^- в пересчете на нитрат-ион измеряли с помощью спектрофотометра «Юнико 1201». Применяемые методики определения загрязнителей грунтов аттестованы в установленном порядке. Средства измерений в соответствии с требованием законодательства РФ в области обеспечения единства измерений включены в Госреестр и прошли поверку (ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии Воронежской области»).

Уточненный суммарный показатель загрязнения грунтов тяжелыми металлами S^{TM} рассчитывали по формуле, приведенной в работе [9]. В этой же работе представлены ранги уровней загрязнения грунтов авиационно-ракетных кластеров приоритетными загрязнителями. Этот показатель отличается от общепринятого тем, что учитывает все загрязнители независимо от соотношения их фактических концентраций с фоновыми. Поэтому S^{TM} является более точным и чувствительным показателем суммарного загрязнения грунтов урбанизированных территорий, подвергающихся разнообразному техногенному воздействию.

Корреляционный анализ между содержанием загрязнителей грунтов и изменением их pH проводили по ранговому коэффициенту Спирмена, применяющемуся для исследования распределений, отличных от нормальных [10].

Результаты исследования и их обсуждение

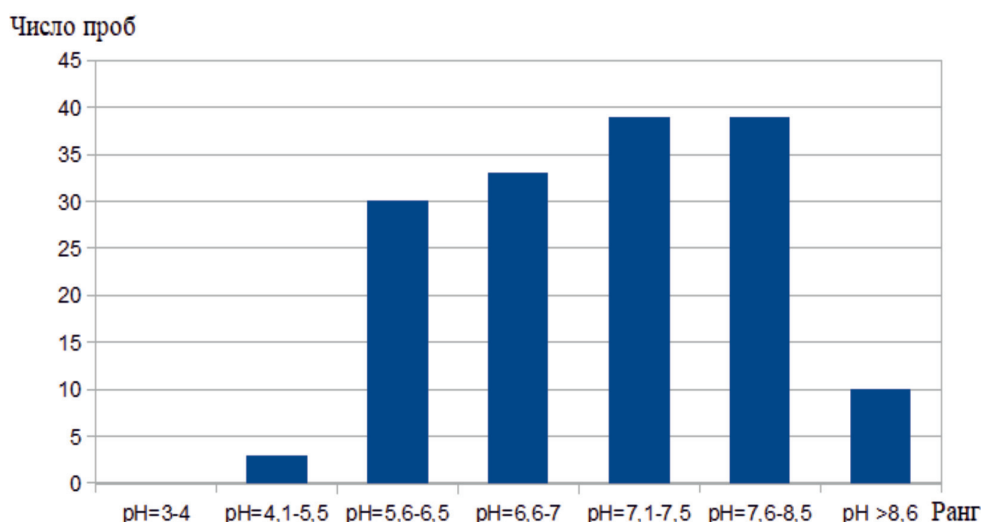
Охарактеризовать в целом кислотно-основные свойства почв/грунтов на территории возможно на основе анализа распреде-

ления pH по рангам (рисунок). Полученное распределение отличается асимметрией, связанной с преобладанием значений, соответствующих щелочному показателю среды с $pH > 7,5$ в отдельные годы наблюдений, соответствующие залповым выбросам испытательного комплекса, началу реконструкции взлетно-посадочной полосы аэродрома. Примерно одинаковое количество проб соответствует рангам кислотности грунтов {слабо кислые + нейтральные} (40,9%) и {слабо щелочные + щелочные} (50,6%). Эти данные уточняют и расширяют ранее полученные сведения о преобладании нейтральных и слабокислых грунтов на территории г. Воронеж и свидетельствуют о высокой и разнообразной техногенной нагрузке, которую испытывают грунты на изученной территории.

Здесь же надо отметить постоянное максимальное содержание в грунтах нитрат-ионов (до 22 значений фоновых концентраций, равных $0,0223 \pm 0,0089$ мг/кг). Это объясняется тем, что нитраты являются продуктами трансформации оксидов азота, выделяющихся в больших количествах при огневых испытаниях двигателей ракет-носителей.

В рекреационной и селитебной зонах pH чернозема уменьшился на 1,3 ед. при среднем значении $pH_{ср} = 7,2 \pm 1,2$; супеси – на 1,1 ед. ($pH_{ср} = 7,1 \pm 1,2$); в грунтах с преобладающим содержанием сулинков кислотность понизилась на 2,3 ед. при среднем значении $7,3 \pm 2,2$.

Проведенные многолетние исследования показывают, что на значение pH грунтов в районах с высокой техногенной нагрузкой главное влияние оказывают масштабность



Характеристика распределения значений pH грунтов на исследуемой территории (2007–2017 гг.)

В результате одиннадцатилетнего геомониторинга установлено, что во всех точках отбора грунтов pH снижается, за исключением территории комплекса металлургического производства. Серые лесные почвы, характерные для территории комплекса, изначально имеют высокое значение pH, близкое к нейтральному. Среднее значение $pH_{ср}$ грунтов комплекса металлургического производства за истекший период составило $7,6 \pm 2,5$ ед.

На территории испытательного комплекса ракет-носителей с сильно преобразованными грунтами кислотность снизилась на 1,3 ед. pH. Среднее значение $pH_{ср}$ в этой точке составляет $7,2 \pm 1,4$.

и химический состав близлежащих источников выбросов. Буферная емкость грунтов, зависящая в первую очередь от числа минеральных компонентов почвенного профиля и содержания гумуса, в условиях постоянной и интенсивной нагрузки нивелируется. При залповых выбросах характер изменения pH грунтов на прилегающих территориях к комплексу металлургического предприятия, испытательного комплекса ракет-носителей идентичен и не зависит от природы грунтов. Затем следует длительное (на протяжении нескольких лет) восстановление исходных кислотно-основных свойств грунтов. При этом скорость саморегенерации для различных типов грунтов зна-

чительно различается. Анализ многолетних результатов наблюдений позволил установить, что на способность грунтов к саморегенерации значительно влияют их исходные свойства и преобладающий тип. Наиболее длительное восстановление рН после залповых выбросов характерно для обедненных гумусом грунтов с нарушенным естественным покровом. Так, за пятилетний период рН урбанозема на территории комплекса металлургического производства восстановился от 9,2 ед. рН до 8,2 (при исходном значении рН = 7,4), тогда как на прилегающей к комплексу территории в зоне серых лесных почв восстановление рН произошло полностью (от 9,1 до 7,2 ед. рН).

В целом на всей исследуемой территории происходит постепенное снижение показателя кислотности грунтов, что характерно для городских агломератов с интенсивным химическим воздействием на депонирующие среды. В селитебной зоне в точках отбора проб, удаленных от главных источников выбросов и в большей мере сохранивших свой естественный почвенный покров, наблюдается равномерное снижение показателя кислотности: за 11 лет в среднем он уменьшился на 12%. На территории испытательных стендов ракет-носителей рН уменьшился на 18,5%.

Одним из основных факторов, влияющим на подвижность металлов, является рН грунтов. Это влияние взаимное: образующиеся комплексы и гидроксиды ТМ частично растворимы, их растворимость возрастает с увеличением содержания влаги в грунтах, при этом рН среды также должен увеличиваться. Одновременно образующиеся в грунтах соли ТМ (в том числе, изученные нитраты) при гидролизе обуславливают кислую реакцию среды. Поэтому при высоком загрязнении грунтов нитратами повышение концентрации ТМ должно приводить к закислению грунтов и, следовательно, к увеличению подвижности металлов.

На практике же корреляционная связь концентрации тяжелых металлов и нитрат-ионов с рН грунтов характеризуется высоким разбросом значений RS и может проявлять различные направления независимо от уровня загрязнения и типа грунтов, функциональной зоны и интенсивности химического загрязнения грунтов. Однако если рассматривать соотношения среднего суммарного показателя загрязнения грунтов тяжелыми металлами к средней концентрации нитратов с учетом техногенного фона,

то наблюдается интересная зависимость: все точки отбора проб по характеру изменения рН и направленности корреляционной связи между SMET от рН среды делятся на две группы (таблица).

К первой группе относятся грунты, в которых всегда соблюдается соотношение уточненного суммарного показателя загрязнения грунтов тяжелыми металлами к коэффициенту концентрации загрязнения грунтов нитратным азотом $SMET:(CNO_3/\Phi NO_3)_{cp} < 20$. Для них характерны слабокислые, слабощелочные или нейтральные значения рН, не выходящие за пределы нормы для преобладающих типов грунтов. Теснота связи между содержанием металлов и рН среды, как правило, имеет отрицательное направление.

Вторую группу составляют грунты с высоким превалированием тяжелых металлов над концентрацией нитратов ($SMET:(CNO_3/\Phi NO_3)_{cp} > 20$). Здесь разброс рН грунтов изменяется от кислых до щелочных значений, но для всех проб (независимо от места их отбора) характерна положительная связь между уточненным суммарным показателем и рН среды.

Установлено, что при незначительно повышенном содержании NO_3^- в грунтах увеличение концентрации тяжелых металлов может приводить к их подкислению, что согласуется с ранее полученными данными. При этом рН грунтов изменяется от слабо кислого до слабо щелочного, не выходя за установленные нормы для исследуемых типов грунтов.

При превалирующем содержании металлов в грунтах происходит их подщелачивание, при этом рН может отклоняться от нормы. Это объясняется тем, что при высокой и постоянной нагрузке грунтов тяжелыми металлами увеличивается содержание их водорастворимой формы, снижается доля адсорбционно-связанных тяжелых металлов. Для исследуемых тяжелых металлов и нитрат-ионов установлено, что подщелачивание грунтов начинается, когда их суммарное содержание превышает содержание нитратов более чем в 20 раз (характерно для комплекса металлургического производства, где концентрации металлов превышают фоновые в десятки раз, а также реконструируемого аэродрома и прилегающих к ним территорий из-за проводимых строительных работ, перемещения больших объемов грунтов, использования при строительстве новой взлетно-посадочной полосы привозного грунта).

Влияние соотношения загрязнения грунтов тяжелыми металлами и NO_3^- на характер изменения рН

Точка отбора пробы [7]	Степень урбанизированности и тип грунта	рН _{фр}	Направление связи [$S^{\text{MET}} \cdot \text{pH}$]	Ранг загрязнения грунтов [9]
($S^{\text{MET}} : C^{\text{NO}_3} / \Phi^{\text{NO}_3}$)_{фр} < 20				
Испытательный комплекс	Выше средней, урбанозем	рН < 7	$R_s < 0$	Компенсированный кризис
Склад ГСМ (аэродром)	Высокая, песок	рН < 7		Бедствие
Недействующая атомная станция теплоснабжения	Урбанозем с новым естественным слоем гумуса	рН < 7		Экологическая норма
Пос. Таврово	Ниже средней, супесь	рН = 7		Экологическая норма
Административные постройки «КБХА»	Выше средней, урбанозем	рН = 7		Экологический риск
Дачный поселок-1 «Сады»	Естественный почвенный покров, чернозем	рН = 7		Некомпенсированный кризис
Лесопарковая зона АО «КБХА»	Естественный почвенный покров, серые лесные почвы	рН < 7		Экологическая норма
Шиловский лес	Естественный почвенный покров, серые лесные почвы	рН > 7		Экологическая норма
($S^{\text{MET}} : C^{\text{NO}_3} / \Phi^{\text{NO}_3}$)_{фр} > 20				
Комплекс металлургического производства	Средняя, серые лесные почвы	рН >> 7	$R_s > 0$	Некомпенсированный кризис
Взлетно-посадочная полоса	Высокая, урбанозем	рН > 7		Некомпенсированный кризис
Дачный поселок-2 «Сады»	Естественный почвенный покров, чернозем	рН > 7		Компенсированный кризис

Из всех исследуемых в работе точек отбора проб не подчиняются полученному соотношению грунты на территории поселка Малышево (вблизи свалки твердых бытовых отходов) [7]. Для более точного установления влияния содержания загрязнителей на рН грунтов урбанизированных территорий необходимо знать полный качественный и количественный состав загрязнителей, которые могут влиять на показатель кислотности среды.

Заключение

На динамику рН поверхностного слоя грунтов в условиях интенсивного и разнообразного техногенного воздействия не оказывает влияние тип преобладающих грунтов. При исследовании техногенного изменения рН грунтов необходимо в первую очередь рассматривать совокупное разнонаправленное влияние рН-образующих загрязнителей и интенсивность загрязнения грунтов. Полученные корреляционные зависимости позволяют прогнозировать уменьшение или рост значений рН грунтов под воздействием определенных источников выбросов с различным соотношением тяжелых металлов и оксидов, преобразующихся в грунтах в анионы сильных кислот. Напротив, зная характер зависимости изменения показателя кислотности грунтов, можно прогнозировать природу преобладающих загрязнителей.

Список литературы / References

1. Глазовская М.А. Критерии классификации почв по опасности загрязнения свинцом // Почвоведение. 1994. № 4. С. 110–120.
 Glazovskaya M.A. Criteria for classification of soils by the risk of lead contamination // Pochvovedenie. 1994. No. 4. P. 110–120 (in Russian).
 2. Ефимов В.Н., Сергеева Т.Н., Величко Е.В. Влияние длительного применения удобрений на содержание тяжелых металлов в дерново-подзолистой глинистой почве // Агрохимия. 2001. № 10. С. 68–72.
 Efimov V.N., Sergeeva T.N., Velichko E.V. Influence of long-term application of fertilizers on the content of heavy metals in sod-podzolic clay soil // Agrohimiya. 2001. No. 10. P. 68–72 (in Russian).
 3. Дабахов М.В. Экологическая оценка техногенно загрязненных почв урбанизированных территорий и промышленных зон г. Нижнего Новгорода: дис. ... докт. биол. наук. Нижний. Новгород, 2011. 376 с.
 Dabakhov M.V. Ecological assessment of technogenically polluted soils of urbanized territories and industrial zones of Nizhny Novgorod: dis. ... doct. biol. nauk. Nizhny Novgorod, 2011. 376 p. (in Russian).

4. Корчагина К.В. Оценка загрязнения городских почв тяжелыми металлами с учетом профильного распределения их объемной концентрации: дис. ... канд. биол. наук. Москва, 2014. 130 с.

Korchagina K.V. Assessment of urban soil contamination with heavy metals, taking into account the profile distribution of their volume concentration: dis. ... cand. biol. nauk. Moskva, 2014. 130 p. (in Russian).

5. Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Самохин А.П., Манджиева С.С. Изменение свойств загрязненной тяжелыми металлами почвы при использовании методов химической ремедиации // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 1. С. 76–80.

Minkina T.M., Nazarenko O.G., Samokhin A.P., Mandzhieva S.S. Changes in the properties of soil contaminated with heavy metals when using chemical remediation methods // Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Estestvennye nauki. 2006. No. 1. P. 76–80 (in Russian).

6. Середа Л.О., Яблонских Л.А., Куролап С.А. Оценка эколого-геохимического состояния почвенного покрова городского округа город Воронеж // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология. 2015. № 4. С. 59–65.

Sereda L.O., Yablonskikh L.A., Kurolap S.A. Assessment of the ecological and geochemical state of the soil cover of the Voronezh city district // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geografiya. Geoekologiya. 2015. No. 4. P. 59–65 (in Russian).

7. Кочетова Ж.Ю., Базарский О.В., Тимошинов О.В., Закусилов В.П., Маслова Н.В. Исследование загрязнения атмосферного воздуха, снежного покрова и поверхностных вод в экологически неблагоприятном районе Воронежа // Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 158–163.

Kochetova Zh.Yu., Bazarsky O.V., Timoshinov O.V., Zakusilov V.P., Maslova N.V. Investigation of atmospheric air pollution, snow cover and surface waters in an ecologically unfavorable area of Voronezh // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2017. No. 12. P. 158–163 (in Russian).

8. Кочетова Ж.Ю. Авиационно-ракетный кластер как новый класс объектов геоэкологического мониторинга // Географический вестник. 2019. № 3 (50). С. 79–91.

Kochetova Zh. Yu. Aviation-rocket cluster as a new class of geo-ecological monitoring objects // Geograficheskij vestnik. 2019. No. 3 (50). P. 79–91 (in Russian).

9. Кочетова Ж.Ю., Базарский О.В., Маслова Н.В. Сравнительный анализ интегральных показателей загрязнения почвогрунтов урбанизированных территорий приоритетными контаминантами // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. № 1 (125). С. 28–37.

Kochetova Zh.Yu., Bazarsky O.V., Maslova N.V. Comparative analysis of integral indicators of soil contamination of urbanized territories by priority contaminants // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018. No. 1 (125). P. 28–37 (in Russian).

10. Егосин В.Л., Иванов С.В., Саввина Н.В., Ермолаев А.Р., Мамырбекова С.А., Жамалиева Л.М., Гржибовский А.М. Корреляционный и простой линейный регрессионный анализ с использованием программной среды R // Экология человека. 2018. № 12. С. 55–64.

Egoshin V.L., Ivanov S.V., Savvina N.V., Ermolaev A.R., Mamyrbekova S.A., Zhamaliev L.M., Grzhibovsky A.M. Correlation and simple linear regression analysis using the R software environment // Ekologiya cheloveka. 2018. No. 12. P. 55–64 (in Russian).