

УДК [546.56:546.47:546.48:546.815]:[631.416:631.453](476-21)

Содержание и закономерности накопления меди, цинка, кадмия и свинца в почвах промышленной зоны г. Гомеля*

Н.И. Дроздова, Ю.М. Жученко, Т.В. МАКАРЕНКО, В.Г. СВИРИДЕНКО

Почвы юго-западной промышленной зоны г. Гомеля по суммарному содержанию меди, цинка, кадмия и свинца относятся к первой категории загрязнения. Приоритетным загрязнителем в данных условиях является медь (1–24 ПДК). Выявлена отрицательная аномалия по содержанию в почве цинка (ниже фоновых значений). Получены уравнения линейной регрессии Пирсона для расчетов концентрации тяжелых металлов по измеренным агрохимическим показателям.

Ключевые слова: тяжелые металлы, медь, цинк, кадмий, свинец, почвы промышленной зоны, категория загрязнения, закономерности накопления.

The experimental data were obtained proving that the soils of the southwest industrial zone of Gomel city belongs to the first category of pollution on the total content of copper, zinc, cadmium and lead. Under these conditions copper is considered to be the priority pollutant. The concentration of mobile forms of copper runs up to 1–24 MPC. We have revealed a negative anomaly on the content of copper in soil (which is lower than background values). We have also obtained Pearson's linear regression equation for the calculations of the concentration of heavy metals to the measured agrochemical indicators.

Keywords: heavy metals, copper, zinc, cadmium, lead, soils of industrial zone, category of pollution, regularities of accumulation.

Введение

Почвы городских агломераций, и особенно промышленных зон, характеризуются сложным составом загрязнителей и возможным проявлением при этом их кумулятивных эффектов. Тяжелые металлы из различных источников попадают на поверхность почвы, где их дальнейшее перераспределение, а также образуемые формы определяются рядом физических и химических параметров почвы. Установлено, что почвы урбанизированных территорий могут существенно отличаться от своих аналогов в данной природной зоне [1]. Среди важнейших изменений следует отметить подщелачивание городских почв, увеличение содержания органического вещества, изменение макро- и микроэлементного состава почв, что несомненно будет оказывать влияние на процессы накопления и распределения токсикантов, формы их существования. К числу веществ обязательного контроля в промышленных зонах относятся медь, цинк, кадмий и свинец.

Цель работы: изучение содержания и закономерностей распределения тяжелых металлов в почвах на примере юго-западной промышленной зоны г. Гомеля.

Объект и методы исследования

Объектом исследования являлись образцы дерново-подзолистой почвы, отобранные на пробных экспериментальных площадках, находящихся вблизи производств, которые могут выступать потенциальными источниками загрязнения.

На рисунке 1 представлена карта одной из промышленных зон г. Гомеля, на которой обозначено место расположения экспериментальных площадок и указано расстояние до предполагаемых источников загрязнений тяжелыми металлами: завод «Центролит» – 900 м в направлении на юго-запад; Химзавод – 1900 м в направлении на запад; ЗЛиН – 900 м в направлении на северо-запад от экспериментальных площадок.

Все площадки характеризовались нарушенной структурой почвы с фрагментами водной эрозии, вызванной талыми водами, бедным растительным покровом. Площадки 1 и 2 граничат с шоссейной дорогой с интенсивным движением транспорта (ул. Барыкина), площадка 3 расположена в 130 м от дороги.

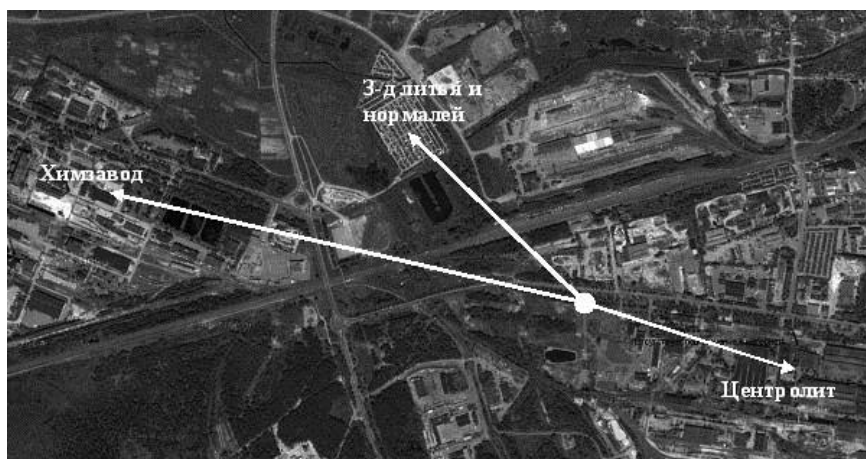


Рисунок 1 – Расположение экспериментальных площадок относительно предполагаемых предприятий-загрязнителей

Для исследования агрохимических свойств почвы использовали потенциометрический метод (определение pH), титриметрический (определение гумуса по методу Тюрина, гидролитической кислотности, суммы обменных оснований), фотометрическое определение подвижного фосфора по методу Кирсанова. Содержание подвижных форм тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Solaar M-6.

Результаты и их обсуждение

Одним из важнейших индикаторов типовой принадлежности почвы, ее состояния и степени трансформации является реакция почвенного раствора. Известно, что с реакцией почвенной среды тесно связаны процессы превращения минеральной и органической составляющих почв, в том числе образование и устойчивость комплексных соединений, их подвижность, миграция и аккумуляция веществ в почвенном профиле. Для ненарушенных почв Беларуси характерна преимущественно кислая и слабокислая реакция среды: pH_{KCL} для большинства почв составляет 4,2–5,8. В пределах исследованных экспериментальных площадей отмечен широкий диапазон варьирования значений pH, колеблющихся от 5,9 до 8,8. По данным [1] величина pH для почв г. Гомеля колеблется в пределах от 3,0 до 5,6. Это означает, что по сравнению с естественными почвами явно выражено смещение в сторону подщелачивания, что может быть обусловлено осаждением строительной, дорожной и другой пыли, содержащей карбонаты кальция и магния. Подщелачивание возможно также и за счет золы, образующейся при сгорании большинства видов топлива и имеющей щелочную реакцию среды.

В определенной степени на изменение кислотно-щелочных условий почв городских ландшафтов указывает также величина гидролитической кислотности. В Беларуси в естественных условиях почвы чаще всего характеризуются низкой величиной гидролитической кислотности (в среднем 2,41 мг-экв/100 г). В пределах исследуемой территории гидролитическая кислотность колебалась в широком диапазоне от 0,34 до 1,25 мг-экв/100 г. Содержание подвижного фосфора значительно варьировало и составляло 1,5–12,2 мг/100 г почвы. Выполненные нами исследования показывают, что почвы экспериментальных площадей содержат незначительное количество гумуса (0,52–1,58%), что не характерно для урбанизированных почв. Возможно, это связано с особенностями пробных площадок, обладающих скудной растительностью.

Нормирование содержания тяжелых металлов в почве является чрезвычайно сложным из-за невозможности полного учета всех факторов природной среды. Предложено множество шкал экологического нормирования. В работе для оценки содержания тяжелых металлов в почве промышленной зоны использованы величины ПДК и ОДК, представленные в действующих нормативных документах [2]–[3] (таблицы 1–2).

Таблица 1 – Градация дерново-подзолистых супесчаных почв по содержанию подвижных форм тяжелых металлов

Содержание ТМ	Содержание элементов, мг/кг почвы			
	Cd	Pb	Cu	Zn
Фоновое	0,03 и менее	3,0 и менее	8,0 и менее	28,0 и менее
Повышенное	0,05–0,15	3,1–10,0	8,0–35,0	28,1–45,0
Высокое	0,16–0,30	10,1–15,0	35,1–70,0	45,1–60,0
Очень высокое (ОДК)	Более 0,30	Более 15,0	Более 70,0	Более 60,0

В соответствии с принятой схемой нормирование тяжелых металлов в почвах подразделяется на транслокационное (переход элементов в растения), миграционное водное (переход в воду) и общесанитарное (влияние на самоочищающую способность почв и почвенный микробиоценоз).

Таблица 2 – ПДК тяжелых металлов и допустимые уровни их содержания по показателям вредности (мг/кг почвы) (ГН 2.1.7.2041-06)

Наименование элемента	ПДК, с учетом фона	Показатели вредности		
		Транслокационный	Водный	Общесанитарный
Подвижные формы				
Медь	3,0	3,5	72,0	3,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	37,0
Свинец	–	–	–	6,0

В таблице 3 представлены результаты определения подвижных форм меди, цинка, кадмия и свинца в почвах юго-западной промышленной зоны г. Гомеля в районе ОАО «Гомельский литейный завод “Центролит”». Анализ результатов показывает, что концентрации подвижных форм элементов существенно варьировали в пределах экспериментальной площади. Кроме того, выявлено как закономерность уменьшение их содержания в почве в осенний период (сентябрь) в сравнении с летним периодом (июнь). Так, содержание подвижных форм кадмия в летний период (июнь) характеризовалось как повышенное и высокое, отмечалось превышение кларка элемента (0,03 мг/кг почвы) в 5–10 раз. Осенью (сентябрь) концентрация подвижных форм кадмия в пределах экспериментальной площади варьировала от 0,035 до 0,158 мг/кг почвы, что соответствовало повышенному уровню содержания элемента и находилось в пределах 1,2–5,3 величины кларка.

В целом в пределах экспериментальной площадки установлено превышение ПДК подвижных форм меди в летний и осенний периоды в 1,2–24 и 1–7,5 раза соответственно. Образцы более 20% пробных площадей характеризовались повышенным уровнем содержания подвижных форм меди.

Содержание подвижных форм свинца (мг/кг) в летний и осенний периоды варьировало от 0,84 до 12,52 и от 1,35 до 5,31 соответственно. Таким образом, концентрация свинца не превышала кларковых значений (3 мг/кг почвы) и общесанитарных показателей вредности (6 мг/кг почвы) и только в отдельных случаях (не более 20%) характеризовалась как повышенная.

Концентрация цинка (мг/кг почвы) составляла 1,20–18,50 в летний и 1,01–6,62 в осенний периоды. Показатели указывают на обедненность почв относительно данного элемента, что может быть одной из причин угнетенного состояния растительной компоненты.

Для оценки уровня техногенного загрязнения среды ионами тяжелых металлов используют коэффициент концентрации, равный отношению концентрации элемента в загрязненной почве к его фоновой концентрации. При загрязнении почвы несколькими металлами степень загрязнения оценивается по величине суммарного показателя загрязнения Z_c :

$$Z_c = \sum K_{ci} - (n-1),$$

где n – число определяемых элементов; K_{ci} – коэффициент концентрации элемента.

Существует следующая градация загрязнения почвы тяжелыми металлами исходя из значений суммарного показателя загрязнения: 1 категория – значения $Z_c < 16$, 2 категория – 16–32, 3 категория – 32–128, 4 категория – более 128. Для почвы исследуемой нами промышленной зоны индекс суммарного загрязнения находился в пределах $Z_c \ll 16$, что позволяет отнести их к первой категории загрязнения.

Таблица 3 – Содержание подвижных форм ТМ в почве юго-западной промышленной зоны г. Гомеля

№	Пробная площадка	Определяемые показатели, мг/кг			
		Cd	Pb	Cu	Zn
Лето					
1	1	0,287	8,46	72,76	18,50
2	2	0,263	5,10	11,19	7,16
3	3	0,208	1,49	7,44	2,14
4	4	0,221	1,56	4,19	1,67
5	4 а	0,268	6,64	25,19	9,34
6	5	0,167	1,07	4,91	2,05
7	6	0,177	1,16	7,96	2,07
8	7	0,233	2,05	16,22	3,08
9	8	0,239	2,12	18,25	3,05
10	9	0,246	2,56	7,56	4,05
11	10	0,141	0,96	1,65	1,35
12	11	0,129	0,84	3,60	1,59
13	12	0,192	1,22	2,24	1,20
14	13	0,196	1,33	3,95	2,61
15	14	0,189	1,22	7,38	3,28
16	15	0,202	1,45	4,33	2,38
17	16	0,225	1,80	4,48	1,93
18	17	0,294	8,86	22,43	13,31
19	18	0,229	1,90	5,70	8,05
20	19	0,308	12,52	18,89	13,18
21	20	0,201	1,31	4,84	2,36
Осень					
22	1	0,070	2,53	9,35	1,78
23	4	0,095	3,83	8,00	4,58
24	5	0,035	1,63	2,83	1,03
25	6	0,054	1,50	8,31	5,00
26	7	0,039	2,62	9,19	2,22
27	8	0,129	5,31	22,25	1,90
28	9	0,061	3,34	8,46	3,86
29	10	0,104	1,45	2,63	1,34
30	11	0,082	1,35	2,48	1,01
31	12	0,094	2,93	8,24	4,01
32	13	0,125	4,28	4,79	2,53
33	14	0,158	3,10	4,29	6,62
34	15	0,043	1,45	2,60	1,41
35	16	0,041	1,30	3,31	1,02
36	17	0,106	2,71	2,36	4,96
37	18	0,052	2,41	6,29	2,84
38	19	0,058	3,42	11,90	8,51
39	20	0,045	1,73	3,77	2,00

Как известно, подвижность тяжелых металлов в почве определяется совокупностью многих факторов, основными из которых являются кислотно-основное равновесие, концентрация фосфатов и органического вещества. Для изучения вопроса о влиянии почвенных условий на подвижность ионов тяжелых металлов была выполнена процедура множественной корреляции и регрессии. Исходные данные для расчетов включали результаты анализов 103 проб почвы.

Промежуточным результатом в процедуре множественной корреляции являются парные и частные корреляции между всеми выборками. В таблице 4 представлены результаты парного корреляционного анализа между концентрацией подвижных форм тяжелых металлов в почве и основными агрохимическими показателями: величиной pH, содержанием гумуса и подвижного фосфора. Коэффициенты парной корреляции характеризуются низкими и средними значениями: от $-0,06$ до $+0,68$ – и в большинстве случаев достоверны при уровне значимости $p \leq 0,05$. Не установлена достоверность корреляции и регрессии между содержанием подвижных форм Zn и значением pH, Pb и содержанием гумуса, а также между всеми элементами и подвижным фосфором.

Таблица 4 – Парные коэффициенты корреляции

C_{TM}	pH		Гумус, % (C_g)		Подвижный фосфор, мг/100 г почвы, ($C(P_2O_5)$)	
	r	p	r	p	r	p
Cu	0,25	$\leq 0,05$	0,29	$\leq 0,05$	0,02	$> 0,05$
Zn	0,16	$> 0,05$	0,25	$\leq 0,05$	0,17	$> 0,05$
Pb	0,42	$\leq 0,05$	0,10	$> 0,05$	$-0,06$	$> 0,05$
Cd	0,68	$\leq 0,05$	$-0,29$	$\leq 0,05$	$-0,11$	$> 0,05$

В таблице 5 приведены результаты множественной корреляции и регрессии. Коэффициенты множественной корреляции между содержанием в почве подвижных форм всех определяемых элементов и агрохимическими показателями почв имеют средние и высокие значения (для кадмия – 0,72). Все корреляции и уравнения регрессии достоверны при уровне значимости $p \leq 0,05$.

Таблица 5 – Множественные коэффициенты корреляции и коэффициенты уравнения линейной регрессии Пирсона: $C_{tm} = a + b \cdot pH + c \cdot C_g + d \cdot C_{P_2O_5}$

C_{TM}	R	p	a	b	c	d	p
Cu	0,54	$\leq 0,05$	$-56,38$	7,45	10,28	0,85	$\leq 0,05$
Zn	0,48	$\leq 0,05$	$-27,96$	3,16	5,69	1,10	$\leq 0,05$
Pb	0,53	$\leq 0,05$	$-7,71$	1,33	0,97	$-0,03$	$\leq 0,05$
Cd	0,72	$\leq 0,05$	$-0,21$	0,06	$-0,007$	$-0,01$	$\leq 0,05$

Для прогнозных расчетов концентрации подвижных форм тяжелых металлов в пределах экспериментальных площадей и в сходных условиях предлагается использовать следующие уравнения линейной регрессии:

$$Cu - \tilde{N}_{Cu} = -56,38 + 7,54 \cdot pH + 10,28 \cdot C_g + 0,85 \cdot C_{P_2O_5}$$

$$Zn - \tilde{N}_{Zn} = -27,96 + 3,16 \cdot pH + 5,69 \cdot C_g + 1,10 \cdot C_{P_2O_5}$$

$$Pb - \tilde{N}_{Pb} = -7,71 + 1,33 \cdot pH + 0,97 \cdot C_g - 0,03 \cdot C_{P_2O_5}$$

$$Cd - \tilde{N}_{Cd} = -0,21 + 0,06 \cdot pH - 0,007 \cdot C_g - 0,01 \cdot C_{P_2O_5}$$

Адекватность моделей для расчета концентраций тяжелых металлов по измеренным значениям агрохимических показателей (pH, гумус, подвижный фосфор) характеризуется высокой степенью достоверности и визуально представлена на рисунках 2–3.

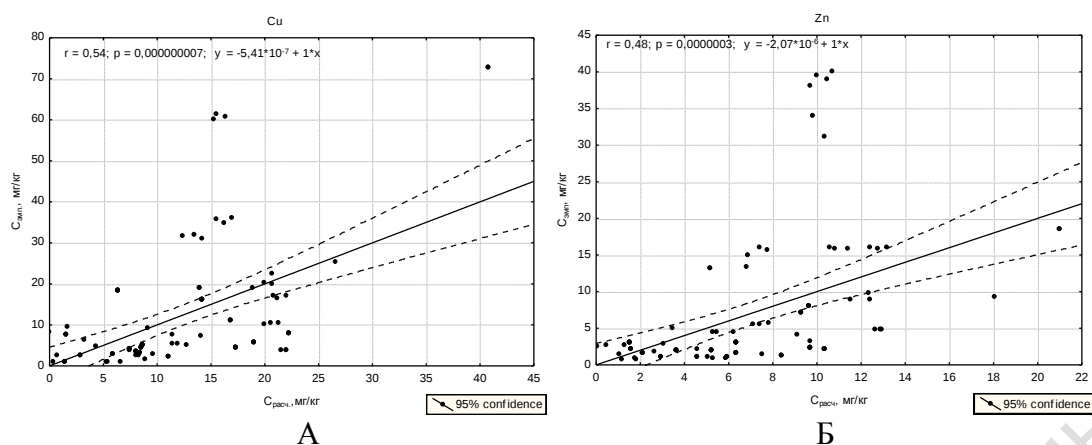


Рисунок 2 – Адекватность моделей для расчета концентрации подвижных форм Cu (А) и Zn (Б) в почве

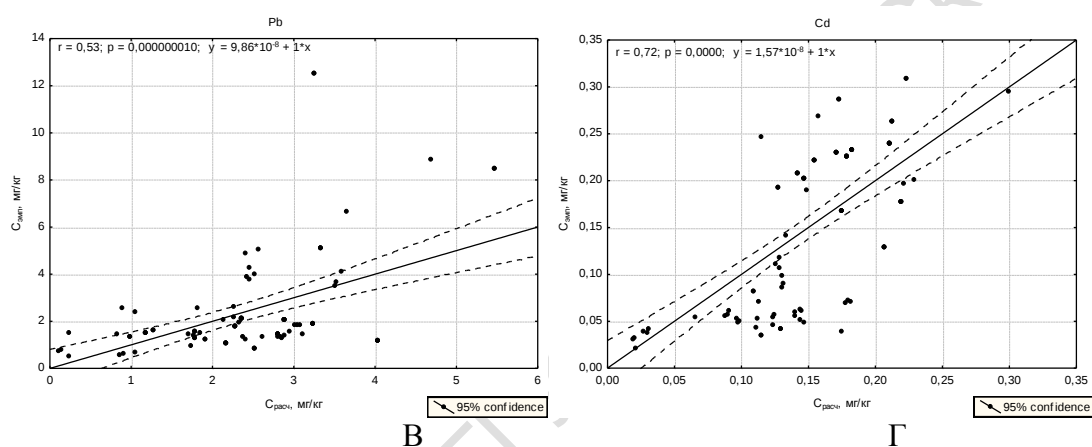


Рисунок 3 – Адекватность модели для расчета концентрации подвижных форм Pb (В) и Cd (Г) в почве

Заключение

Полученные экспериментальные данные указывают, что почвы юго-западной промышленной зоны г. Гомеля в районе ОАО «Гомельский литейный завод “Центролит”» по суммарному содержанию исследуемых тяжелых металлов относятся к первой категории загрязнения. Приоритетным загрязнителем в данных условиях является медь, концентрация подвижных форм которой достигает 1–24 ПДК. Содержание кадмия превышает фоновые значения в 1–5 раз. Количество свинца находится в целом в пределах фоновых значений. Выявлена отрицательная аномалия по содержанию в почве цинка (ниже фоновых значений). Отмеченная значительная вариация концентраций элементов в пределах экспериментальных площадей указывает на техногенный характер загрязнения.

Определены основные агрохимические свойства почвы на выбранных экспериментальных площадях, на основании которых выполнена процедура множественной корреляции и регрессии. Получены уравнения линейной регрессии Пирсона для расчетов концентрации подвижных форм меди, цинка, кадмия и свинца.

Литература

1. Хомич, В.С. Экогеохимия городских ландшафтов Беларуси / В.С. Хомич, С.В. Какарека, Т.И. Кухарчик. – Минск : РУП «Минсктиппроект», 2004. – 260 с.

2. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства : изд. 2-ое перераб. и доп. / Мин-во сельского хоз-ва Российской Федерации : ЦИНАО, 1992.

3. Крупномасштабное агрохимическое и радиологическое обследование почв сельскохозяйственных земель РБ. Методические указания / под ред. акад. И.М. Богдевича. – Минск, 2006.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 15.05.12

* Работа выполнена в рамках задания ГПНИ «Природно-ресурсный потенциал 3.07»
№ госрегистрации 20112849