

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Проанализированы валовые содержания тяжелых металлов в почвах, отобранных в зоне влияния ЗАО «Карабашмедь», АО «Саткинский чугуноплавильный завод» и ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат». Установлено превышение нормативов по всем металлам, кроме марганца. На исследуемых почвах был опробован метод фиторемедиации – поглощение тяжелых металлов из почвы растениями. Показано, что после выращивания растений в почвах снизилось содержание железа, цинка и меди.

Оценка степени загрязнения почв каждым из анализируемых металлов с помощью коэффициента концентраций показала, что в изучаемых почвах до посадки растений валовое количество большинства металлов находится в пределах природной флюктуации. Установлены слабый уровень загрязнения почвы кадмием (Учалы), умеренное загрязнение – медью (Учалы) и цинком (Карабаш), сильное загрязнение – кадмием и медью (Карабаш). В результате применения фиторемедиационной технологии значительно снизились коэффициенты концентрации по железу, цинку и меди. Причем по содержанию меди почва Учалов перешла из категории умеренного загрязнения в категорию слабого загрязнения.

Для оценки многоэлементного воздействия проведены расчеты уровня загрязнения тяжелыми металлами с помощью показателя Саета и показателя, предложенного Ю.Н. Водяницким, учитывающего разную токсичность тяжелых элементов и основанного на подсчете средних геометрических значений коэффициентов концентрации. Показано, что применение фиторемедиационной технологии способствует снижению уровня суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почва, токсичность, суммарное химическое загрязнение, фиторемедиация.

Тяжелые металлы являются одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, обладающих мутагенным, канцерогенным и другими токсическими действиями [1]. Одним из основных источников загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов является деятельность предприятий металлургической отрасли, где значительная часть загрязнителей теряется и бесконтрольно распространяется в процессе добычи сырья, при транспортировке, производстве и хранении [2]. В этих случаях десятки квадратных километров земель подвергаются загрязнению вблизи мест ведения хозяйственной деятельности [3].

На этих территориях наиболее предпочтительными методами очистки почв представляются биологические и, в первую очередь, фиторемедиация – от греческого «фитон» (растение) и латинского «ремедиум» (восстанавливать). Зеленые растения способны извлекать из окружающей среды и концентрировать в своих тканях различные элементы, в том числе, тяжелые

металлы – мышьяк, кадмий, медь, ртуть, селен, свинец. Полученную растительную массу не составляет особого труда собрать и сжечь, а образовавшийся пепел или захоронить, или использовать как вторичное сырье [4].

В природных средах тяжелые металлы существуют в двух формах: подвижной и неподвижной. Подвижная форма элемента доступна для поглощения растениями, а потому экологически наиболее опасна. Неподвижная форма элемента недоступна для поглощения живыми растениями, но имеет потенциальную опасность, поскольку в определенных условиях неподвижные формы переходят в подвижные и наоборот. Общее содержание элемента в природной среде представляет собой валовое содержание [5].

Для оценки снижения уровня загрязнения почвы с помощью фиторемедиации проведена оценка валового содержания тяжелых металлов в пробах, отобранных вблизи предприятий металлургической отрасли до и после выращивания растений.

Материалы и методы

Отбор проб для исследования почвенного покрова проводился в зоне влияния следующих предприятий: ЗАО «Карабашмедь» (на расстоянии 1,5 км от предприятия), АО «Саткинский чугуноплавильный завод» (на расстоянии 2 км от предприятия) и ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (на расстоянии 1,2 км от предприятия). В качестве фоновой была отобрана проба почвы на территории зимнего сада Башкирского государственного аграрного университета. Анализировали усредненные почвенные образцы, отобранные методом «конверта». Пробы отбирали с верхнего гумусосодержащего горизонта 0–30 см. В пробах после кислотного разложения атомно-абсорбционным методом определяли содержание валовых форм тяжелых металлов: Mn, Fe, Cd, Cu, Zn.

На отобранных почвах в деревянных ящиках в течение 45 суток в теплице при температуре 25–27°C выращивали следующие растения: кабачок, капусту, горчицу и рапс. Семена, посеянные в почву из Сатки, не взошли, то есть данные виды оказались непригодны к выращиванию на субстрате столь загрязненном тяжелыми металлами. Для того, чтобы обеспечить растения макроэлементами питания растений, во все варианты опыта (включая контрольные), вносили минеральные удобрения в виде нитроаммофоски из расчета N120P120K120 [6].

Результаты и обсуждение

Степень загрязнения почв рассчитывали по отношению к региональному геохимическому фону (РГФ) [7] и к показателям ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве (для Fe – к величине кларка в земной коре) [8] (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что содержание тяжелых металлов в фоновой пробе (Уфа) по всем показателям не превышает ОДК валовых форм.

Содержание валовых форм ТМ в исследованных почвах можно проранжировать в порядке увеличения следующим образом: марганец, железо, кадмий, цинк, медь.

Так, концентрация марганца не превышает установленных нормативов во всех исследованных почвах. Наибольшее превышение ОДК всех металлов наблюдается для почвы из Карабаша: Fe – 1,95 ОДК; Cd – 50 ОДК; Zn – 61,6 ОДК; Cu – 324,8 ОДК. В почве из Учалов: Fe – 1,3 ОДК; Cd – 1,7 ОДК; Zn – 7,2 ОДК; Cu – 19,3 ОДК. Наименьшее превышение нормативов установлено в образцах из Сатки: Zn – 1,1 ОДК; Fe – 1,2 ОДК; Cu – 2,2 ОДК.

Оценка уровня загрязнения проводилась с использованием нескольких методик для получения наиболее объективного результата:

Почти все формулы суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами основаны на коэффициенте концентрации Кс каждого из элементов относительно фона:

$$K_c = C_i / C_{\phi} \quad (1)$$

где C_{ϕ} и C_i – фоновое (региональный геохимический фон) и фактическое содержание i-ого элемента в почве.

1. С помощью коэффициента концентрации (коэффициента аномальности по В.В. Добровольскому [9]) можно оценить интенсивность загрязнения металлами гумусового горизонта почв (табл. 2).

Отношение содержания валовых форм ТМ к их региональному фону показывает, что в изучаемых почвах в пределах природной флюктуации находится валовое количество большинства металлов. Слабый уровень загрязнения почвы

Таблица 1 – Валовые концентрации ТМ в исследуемых пробах почв до выращивания растений и нормативы, мг/кг

Место отбора почвы	Fe	Zn	Cu	Mn	Cd
Уфа	22484,00	29,60	23,59	590,00	0,1
Учалы	33438,00	393,30	637,30	741,90	0,83
Карабаш	48750,00	3388,0	10720,00	423,00	25
Сатка	29938,00	59,00	74,09	854,00	0,18
ОДК	25000,00*	55,00	33,00	1500,00	0,50
РГФ	37100,00	223,00	49,00	1060,00	0,15

* – величина кларка в земной коре

кадмием (Учалы), умеренное загрязнение – медью (Учалы) и цинком (Карабаш), сильное загрязнение – кадмием и медью (Карабаш).

2. Показатель Саета, учитывающий степень опасности:

$$Z_c = \sum K_{ci} - (n-1), \quad (2)$$

где n – число определяемых компонентов.

Согласно [10] более правильно учитывать только накапливающиеся элементы (т.е. превышающие фоновые значения) с граничным критерием: $K_c(\text{крит}) > 2$.

Критические значения, позволяющие охарактеризовать суммарное загрязнение Z_c по степени опасности, таковы: при $Z_c < 16$ загрязнение считается не опасным; при $16 < Z_c < 32$ – умеренно опасным; при $32 < Z_c < 128$ – опасным; при $Z_c > 128$ – чрезвычайно опасным [10].

3. Показатель суммарного загрязнения с учетом разной токсичности тяжелых металлов:

$$Z_{CT} = \sum (K_{ci} \times K_{Ti}) (n-1), \quad (3)$$

где K_{Ti} – коэффициент токсичности i -ого элемента.

Для того, чтобы для этого показателя оставалась актуальной шкала критических суммарных показателей Саета, следует для элементов второго класса опасности применять $K_T=1,0$, для элементов третьего класса опасности $K_T=0,5$, а для элементов первого класса опасности $K_T=1,5$ [12]. Тяжелые металлы, которые исследовались в данной работе, по опасности делятся на три класса: первый (высокий) класс включает Zn; второй (средний) класс включает Cu; третий (низкий) класс включает Mn. Так как железо пока не распределено по классам опасности,

для него временно можно принять нейтральный коэффициент токсичности $K_T = 1,0$ [9].

Комплексный показатель суммарного загрязнения, учитывающий среднее геометрическое K_c и токсичность ТМ:

$$Z_{CT(\Gamma)} = n \times ((K_{c1} \times K_{m1}) (K_{c2} \times K_{m2}) \times \dots \times (K_{cn} \times K_{mn})_1 (n-1), \quad (4)$$

Коэффициент Саета основан на подсчете среднего арифметического коэффициентов концентрации, показатель $Z_{CT(\Gamma)}$ использует усреднение с помощью среднего геометрического, что позволяет снизить зависимость итогового коэффициента концентраций от небольшого числа максимальных величин при широком разбросе значений K_c . Именно его применяют в последние годы для характеристики полиэлементного загрязнения почв [13], [14], а также при подсчете среднего содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах США [15].

Показатели, рассчитанные по формулам (1)-(4), приведены в таблице 3. Как видно из приведенных данных, показатель суммарного загрязнения Z_{CT} выше показателя Z_c при $K_c > 2$ на 32% для Учалов, 12,7% для Карабаша и на 100% для Сатки. Расчет для фоновой пробы (Уфа) не проводился, т. к. содержание в ней тяжелых металлов не превышает нормативов.

Из всех полученных значений, значения показателя Z_{CT} максимальны, т.к. повышенное содержание в почвах характерно для наиболее токсичных элементов с $K_T=1,5$. Комплексный показатель дифференцировано оценивает загрязнение почв: учитывает степень токсичности элементов, а также исключает искажающее влияние аномально высоких коэффициентов концентрации K_c , путем

Таблица 2 – Коэффициент концентрации K_{ci} и его ранжирование по В.В. Добровольскому до фиторемедиации

Место отбора почвы	Fe	Zn	Cu	Mn	Cd
Учалы	0,90	1,76	13,01	0,70	5,53
Карабаш	1,31	15,19	218,78	0,40	166,67
Сатка	0,81	0,26	1,51	0,81	1,20
РГФ	37100	223	49	1060	0,15
Обозначения:		Природная флюктуация ($K_c < 5$)			
		Слабое загрязнение ($5 < K_c < 10$)			
		Умеренное загрязнение ($10 < K_c < 30$)			
	xxx	Сильное загрязнение ($K_c > 30$)			

учета их средних геометрических величин. В данном случае $Z_{ст(Г)}$ снизился по сравнению с показателем Саета Z_c , переместив загрязнение почвы в Карабаше из чрезвычайно опасного в опасное, в Учалах – из умеренного опасного в неопасное.

Проанализируем влияние роста растений на загрязненной почве на изменение валовых концентраций металлов (табл. 4).

Сравнение значений валовых концентраций ТМ до и после выращивания растений (данные таблиц 1 и 4) показывает, что значительно все снизилось содержание в меди в почвах: в 1,5 раза в Уфе, в 3,5 раза в Учалах, в 3,8 раз в Карабаше. Уменьшилась и концентрация цинка: в 1,2 раза в Учалах, в 1,3 раза в Карабаше, но практически не изменилась в Уфе. Количество

железа упало в 1,8 раз в почвах Уфы и Карабаша, но осталось примерно тем же в Учалах. Содержание марганца в почве Уфы снизилось в 1,5 раза, но несколько увеличилось в почвах из Учалов и Карабаша. Концентрация кадмия уменьшилась примерно в 2 раза в Карабаше и в Уфе, но осталась примерно той же в Учалах.

Проанализируем, как использование фиторемедиационной очистки повлияло на степень загрязнения почв. Проведем аналогичные расчеты по формулам (1)–(4) для почв после выращивания на них растений (табл. 5, 6).

Анализ таблицы 6 показал снижение значений всех рассчитанных показателей суммарного загрязнения почв, причем почва Учалов по показателям Z_c и $Z_{ст}$ стали соответствовать не-

Таблица 3 – Показатели суммарного загрязнения почв ТМ до фиторемедиации

Место отбора почвы	Z_c	Z_c при $K_c > 2$	$Z_{ст}$	$Z_c(r)$	$Z_{ст}(r)$
Учалы	17,9	14,5	21,2	8,0	8,3
Карабаш	398,3	396,6	489,1	57,9	59,3
Сатка	0,6	0	0,9	0	0,1
Обозначения:		Загрязнение не опасное $Z_c < 16$			
		Загрязнение умеренно опасное $16 < Z_c < 32$			
		Загрязнение опасное $32 < Z_c < 128$			
	xxx	Загрязнение чрезвычайно опасное $Z_c > 128$			

Таблица 4 – Валовые концентрации ТМ в исследуемых пробах почв после выращивания растений и нормативы, мг/кг

Место отбора почвы	Fe	Zn	Cu	Mn	Cd
Уфа	12016	31	15,4	385	0,05
Учалы	33625	330	181	770	0,8
Карабаш	25437	2551	2829	505	10,25
ОДК	25000,00*	55,00	33,00	1500,00	0,50
РГФ	37100,00	223,00	49,00	1060,00	0,15

* – величина кларка в земной коре

Таблица 5 – Коэффициент концентрации $K_{сi}$ и его ранжирование по В.В. Добровольскому после фиторемедиации

Место отбора почвы	Fe	Zn	Cu	Mn	Cd
Учалы	0,90	1,48	3,69	0,73	5,33
Карабаш	0,69	11,43	57,73	0,48	68,33
РГФ	37100	223	49	1060	0,15
Обозначения:		Природная флюктуация ($K_c < 5$)			
		Слабое загрязнение ($5 < K_c < 10$)			
		Умеренное загрязнение ($10 < K_c < 30$)			
	xxx	Сильное загрязнение ($K_c > 30$)			

Таблица 6 – Показатели суммарного загрязнения почв ТМ после фиторемедиации

Место отбора почвы	Zc	Zc при Kc>2	Zct	Zc(г)	Zct(г)
Учалы	8,1	5,0	11,2	5,0	5,2
Карабаш	134,7	133,5	174,3	30,1	30,9
Обозначения:		Загрязнение не опасное $Zc < 16$			
		Загрязнение умеренно опасное $16 < Zc < 32$			
		Загрязнение опасное $32 < Zc < 128$			
	xxx	Загрязнение чрезвычайно опасное $Zc > 128$			

пасному уровню загрязнения вместо умеренно опасного, а почва Карабаша по показателям Zc(г) и Zct(г) перешли из категории опасного загрязнения перешли в умеренно опасное.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Для оценки снижения уровня загрязнения почвы с помощью фиторемедиации проведен анализ валового содержания Zn, Fe, Zn, Cu, Mn, и Cd в пробах, отобранных вблизи предприятий металлургической отрасли до и после использования фиторемедиационной технологии.

2. Установлено, что суммарный показатель загрязнения позволяет сделать общую оценку, но не учитывает токсичность элементов и, как правило, дает завышенные значения показателей. Для характеристики полиэлементного за-

грязнения почв, характерного для исследуемых проб, более информативным является применение показателя, предложенного Ю.Н. Водяницким, учитывающего разную токсичность тяжелых элементов и основанного на подсчете средних геометрических значений коэффициентов концентрации.

3. Показано, что применение фиторемедиационной технологии способствует снижению уровня суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами. Наиболее эффективно растения удаляют из почвы медь и цинк, в несколько меньшей степени кадмий и железо. Учитывая глобальность проблемы загрязнения земель в зоне влияния предприятий металлургической отрасли необходимы научно-обоснованные подходы для реализации предложенной технологии.

12.09.2017

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-44-020574

Список литературы:

1. Елизарьева, Е. Н. Токсическое действие тяжелых металлов / Е. Н. Елизарьева // В сборнике: Актуальные вопросы университетской науки. Сборник научных трудов. – Уфа: БашГУ, 2016. - С. 110-120.
2. Дабахов, М.В. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования / М. В. Дабахов, Е. В. Дабахова, В. И. Титова. – Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.
3. Кутлиахметов, А.Н. Техногенно-минеральные образования Башкирского Зауралья и их экологическая роль / А.Н. Кутлиахметов, В.В. Дьяконов // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. – 2016. - № 3. - С. 19-24.
4. Mourato, M. P., Moreira, I. N., Leitão, I., Pinto, F. R., Sales, J. R., Martins, L.L. Effect of Heavy Metals in Plants of the Genus Brassica / M. P. Mourato, I. N. Moreira, I. Leitão, F. R. Pinto, J. R. Sales, L.L. Martins // Int. J. Mol. Sci. – 2015. -16(8). – P. 17975-17998.
5. Мартынычев, А. В. Применение фиторемедиации почв для очистки земель сельскохозяйственного назначения / А. В. Мартынычев // Вестник НГИЭИ. - 2012. - №10. - С.56-63.
6. Трибис, Л. И., Селицкая, О. В., Борисов, Б.А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из техногенного грунта и состояние почвенных микроорганизмов / Л. И. Трибис, О. В. Селицкая, Б.А. Борисов// Известия ТСХА. - 2015. - №2. - С.50-56.
7. Алибаева, Л. Г., Кулагин, А. Ю. Оценка уровня загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв рек Башкирского Зауралья / Л. Г. Алибаева, А. Ю. Кулагин // Вестник Удмуртского университета. Серия «Биология. Науки о Земле». - 2012. - №2. - С. 3-9.
8. ГН 2.1.7.2511-09 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве». - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. - 5 с.
9. Добровольский, В.В. Ландшафтно-геохимические критерии оценки загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами / В. В. Добровольский // Почвоведение. - 1999. - №5. - С. 639-645.
10. Водяницкий, Ю. Н. Формулы оценки суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. - 2010. - № 10. - С. 1276-1280.
11. Андреев, Д. Н., Дзюба, Е. А. Суммарное химическое загрязнение почв тяжелыми металлами в различных биотопах на территории Вишерского заповедника / Д. Н. Андреев, Е. А. Дзюба // Известия Самарского научного центра РАН. - 2016. - №2-2. - С.283-287.

12. Водяницкий, Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Бюллетень Почвенного института В.В. Докучаева. - 2011. - Вып. 68. - С. 56-82.
13. Angulo, E. The Tomlinson pollution load index applied to heavy metal "Mussel-Watah" data: a useful index to assess coastal pollution / E. Angulo // Sci. Tot. Environ. - 1996. - V. 187. - P. 19-56.
14. Yang, T., Liu, Q., Chan, L., Cao, G. Magnetic investigation of heavy metals contamination in urban topsoils around the East Lake, Wuhan, China / T. Yang, Q. Liu, L. Chan, G. Cao // Geophys. J. Int. - 2007. - V. 171. - P. 603-612.
15. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский. - М.: Academia, 2003. - 397 с.

Сведения об авторах:

Елизарьева Елена Николаевна, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности и охраны окружающей среды Института управления и безопасности предпринимательства Башкирского государственного университета, кандидат технических наук
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32, e-mail: elizareva_en@mail.ru

Янбаев Юлай Аглямич, проректор по учебной работе Башкирского государственного университета, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности и охраны окружающей среды, доктор биологических наук, профессор
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32, e-mail: yanbaev_ua@mail.ru

Редькина Нина Николаевна, профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Башкирского государственного университета, доктор биологических наук
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32, e-mail: redkinina@mail.ru

Кудашкина Наталья Владимировна, заведующий кафедрой фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии Башкирского государственного медицинского университета, доктор фармацевтических наук, профессор
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 47, e-mail: phytoart@mail.ru

Байков Айдар Гизярович, старший преподаватель кафедры кадастра недвижимости и геодезии Башкирского государственного аграрного университета
450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, 50-летия Октября, 34, e-mail: aydar@mail.ru