

Распределение тяжелых металлов в водоемах рекреационных зон мегаполиса

А.В. Сорокин, аспирант

Е.В. Сотникова, доцент, канд. хим. наук

Московский государственный машиностроительный университет

e-mail: alex_sorokin@list.ru

Ключевые слова:

тяжелые металлы,
почва,
донные отложения,
коэффициент вариации.

Проведен анализ загрязнения депонирующих сред (почв, вод и донных отложений) Большого Тропаревского пруда в г. Москве тяжелыми металлами и другими элементами. Исследования химического состава выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Рассчитаны коэффициенты вариации концентраций металлов в исследуемых средах, свидетельствующие о неравномерном распределении металлов. Установлены металлы, фоновые концентрации которых превышены или имеют приграничные значения.

1. Введение

Важной эколого-геохимической характеристикой городов является структура загрязнения. В депонирующих средах особенно четко прослеживаются приоритетные загрязнители мегаполисов, к которым относятся тяжелые металлы [1].

Тяжелые металлы — группа химических элементов, с атомной массой более 40–50. К ним относятся ртуть (Hg), кадмий (Cd), свинец (Pb), таллий (Tl), мышьяк (As), селен (Se), теллур (Te) и некоторые другие элементы. К тяжелым металлам отнесена группа элементов, имеющих большое биохимическое значение: медь (Cu), цинк (Zn), молибден (Mo), кобальт (Co), марганец (Mn). Они обладают высокой токсичностью для живых организмов в относительно низких концентрациях, способны к биоаккумуляции и биомagnификации. По степени опасности химические элементы разделены на три класса [2]:

- As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, F — вещества высокоопасные;
- B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr — вещества умеренно опасные;
- Ba, V, W, Mn, Sr — вещества малоопасные.

Наиболее высокие кларки¹ концентраций тяжелых металлов в загрязненных почвах городов России име-

ют кадмий, свинец, цинк и медь, а наиболее контрастные локальные техногенные аномалии — никель, кадмий, цинк, медь и ртуть. Каждый промышленный город имеет свою геохимическую «специализацию» [3]. В некоторых случаях максимальное содержание тяжелых металлов достигает десятков и даже сотен кларков концентраций. При интенсивной урбанизации и росте мегаполисов самым неблагоприятным экологическим фактором природной среды в городе является автомобильный транспорт. С его выбросами в воздух поступает до 75% содержащихся в бензине свинца, ванадия и других тяжелых металлов.

В России с 1 января 2003 г. введен запрет на применение этилированного бензина, при производстве которого использовался тетраэтилсвинец. В настоящее время вместо тетраэтилсвинца используются менее вредные высокооктановые добавки, например ферроцен. Несмотря на постановление от 15 ноября 2002 г. № 3302-III ГД [4], предписывающее ограничение оборота этилированного бензина в РФ, из ГОСТ Р 51942-2002 [5] следует, что содержание свинца в бензине допускается менее предела обнаружения метода определения — 2,5 мг/л, для железа — менее 0,01 г/л (ГОСТ Р 52530-2006) [6], для марганца в виде органического соединения — менее 0,25 мг/л в пересчете на

¹ Кларк — число, выражающее среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы. Выражается в % или г/кг (мкг/кг).

марганец (ГОСТ Р 51925-2002) [7]. Кроме того, согласно ГОСТ 1012-72 [8] тетраэтилсвинец до сих пор применяются при изготовлении авиационного топлива.

За длительное время использования этилированного бензина в биосферу мегаполисов было выброшено колоссальное количество продуктов его распада, а с учетом длительного времени полураспада последних актуальность проблемы их накопления в биосфере не вызывает сомнения. Особенно интересны проблемы геохимической миграции, депонирования загрязнителей, критерии проведения мониторинга и реальное кларковое число, соответствующее фоновому загрязнению почвы и донных отложений рекреационных зон мегаполиса.

2. Объекты исследования

Объектом исследования геохимической миграции и депонирования загрязнителей стала система природных сред: почва–вода–донные отложения Большого Тропаревского пруда, расположенного на Теплостанской возвышенности в ландшафтном заказнике «Теплый Стан» (г. Москва). Ландшафтный заказник со всех сторон окружен оживленными улицами. Его южной границей являются улицы Теплый Стан, Академика Варги, Московская кольцевая автодорога, с северной стороны он граничит с улицей Островитянова; западной границей являются улицы Академика Бакулева и Ленинский проспект, с востока — Профсоюзная.

Находясь в черте мегаполиса, Ландшафтный заказник имеет богатую флору и фауну, на его территории зарегистрировано большое количество растений, занесённых в Красную книгу города Москвы: ландыш майский, купена многоцветковая, купальница европейская, ветреница лютиковая, чина весенняя, земляника, первоцвет весенний, медуница неясная, колокольчики широколистный, раскидистый и крапиволистный, нивяник обыкновенный, ветреница дубравная, горицвет кукушкин, незабудки лесная и болотная. Фауна и животный мир на территории заказника представлены около 80 видами наземных позвоночных животных.

Большой Тропаревский пруд — один из немногих московских водоемов, где вода официально чистая для купания. Однако именно благодаря своей мутности она привлекла внимание исследователей, так как считается, что в водных потоках многие химические элементы мигрируют преимущественно во взвешенной форме. Поэтому при оценке загрязнения водных систем большое значение приобретает мутность воды. Пруд образован в 1970 г. в верхней части оврага, служившего истоком реки Очаковка, и является русловым водоемом, по назначению, декоративным. В соответствии с ГОСТ 17.1.2.04-77 [9] Большой Тропаревский пруд относится к рыбохозяйствен-

ному водоему второй категории. Площадь зеркала пруда — 2,7 га; длина линии регулирования — около 1200 погонных метров; ширина — 65 м; длина — 420 м. Уровень водной поверхности пруда находится на абсолютной отметке 200,7 м. Максимальная глубина пруда составляет 8,2 м в районе русла реки Очаковка; средняя глубина по пруду — 3,13 м. Питание пруда осуществляется за счет поверхностного стока, включая сток по пересыхающим долинам притоков реки Очаковка, а также за счет подземного стока.

3. Отбор проб и проведение анализа

Отбор проб почвы проводился согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 [10] и ГОСТ 17.4.4.02-84 [11]. При этом береговая линия была равномерно разделена на семь пробных площадок по 0,5 га каждая. Исключением стали северо-западная и северная части береговой линии, на которых организованы лодочная станция, пляж и бетонная плотина. Объединенная проба почвы с каждой площадки состояла из двух, на некоторых пробных площадках из трех, точечных проб, которые состояли из проб с глубиной отбора 0–5 см и 5–20 см. Всего было отобрано 32 пробы, проанализировано 7 объединенных проб (по числу пробных площадок). Пробы донных отложений отбирались согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 [12]. При отборе проб старались получить пробу, которая характеризовала бы участок донных отложений между точками отбора проб почвы. Всего было отобрано 8 проб донных отложений, проанализировано 7 проб. Пробы воды отбирались согласно ГОСТ Р 51592-2000 [13], ГОСТ 17.1.5.05-85 [14], ГОСТ 17.1.3.07-82 [15]. Отобранные пробы воды подкислялись азотной кислотой. Всего было отобрано 12 проб воды. Для получения достоверной информации о составе воды на всей площади Большого Тропаревского пруда объединение проб воды не проводилось.

Все отобранные пробы были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, согласно ПНДФ 14.1:2:4.135-98 [16] и ПНДФ 16.1:2.3:3.11-98 [17]. Определяли элементы, входящие в 1, 2 и 3-й классы опасности (ГОСТ 17.4.1.01-83) [2], железо. Для определения валового содержания химических элементов пробы почв и донных отложений подвергались полному разложению минеральными кислотами, согласно вышеприведенным нормативным документам.

4. Результаты исследования

Всего было проанализировано 26 проб методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. При обработке результатов исследуемые элементы были расположены в порядке возрастания их концентрации в природных средах, что позволило

в первом приближении сказать о доминировании в природных телах цинка, марганца, бария, железа:

- **вода:** $Hg < Cd < W < Co < Se < Pb < Sb < As < Mo < V < Cr < Cu < Ni < Zn < B < Mn < Ba < Sr < Fe$;
- **почва:** $Sb < Hg < W < Mo < Cd < Se < As < B < Co < Cu < Sr < Pb < Ni < Cr < V < Zn < Ba < Mn < Fe$;
- **д. отл.:** $Sb < Hg < W < Mo < Cd < Se < As < B < Co < Pb < Cu < Ni < Sr < Cr < V < Ba < Zn < Mn < Fe$.

Произведенная математическая обработка результатов включала расчет коэффициентов вариации с целью поиска диапазона однородности изучаемой совокупности металлов (не более 33%). По её результатам удалось установить, что в диапазон однородности входит 79% общего числа исследуемых в воде элементов. При этом максимальное варьирование характерно для меди (36,3%), кадмия (36,4%), цинка (47,4%) и свинца (53,6%). Диапазон однородности составляет от 1,5% для стронция до 32,2% для марганца (рис. 1).

При расчете коэффициента вариации в почве установлено, что диапазон однородности состав-

ляет от 14,1% для ванадия до 32,8% для молибдена. В указанный диапазон входит 63% общего числа исследуемых элементов. При этом максимальное варьирование, как видно на рис. 2, характерно для вольфрама (60,9%), кадмия (50,3%), цинка (48,7%), марганца (47%); умеренное — для бора (44,5%), бария (38,9%), стронция (44,5%).

Что касается донных отложений Большого Тропаревского пруда, то для них максимальное варьирование характерно для ванадия (164%), молибдена (102%), цинка (85%), бария (77%), марганца (72%); умеренное для свинца, сурьмы, кобальта, кадмия, мышьяка, меди, ртути, бора, ванадия, никеля. Минимальное варьирование у стронция (14%), селена (26%), хрома (36%). Таким образом, диапазон однородности в донных отложениях весьма узкий — от стронция до хрома (рис. 3).

Подобный результат можно объяснить сложностью механизма депонирования химических элементов в донных отложениях, их постоянным

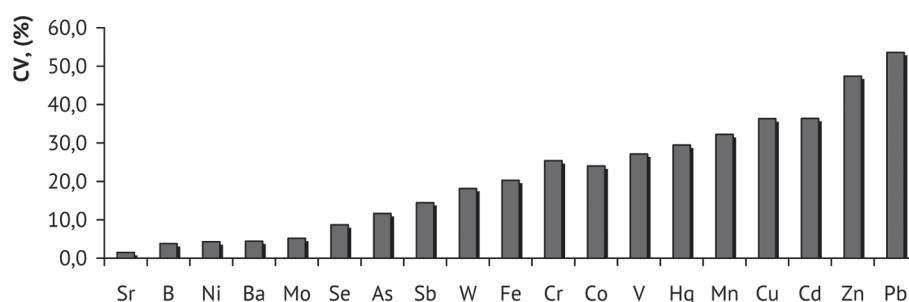


Рис. 1. Распределение элементов по коэффициенту вариации исследуемых элементов в воде

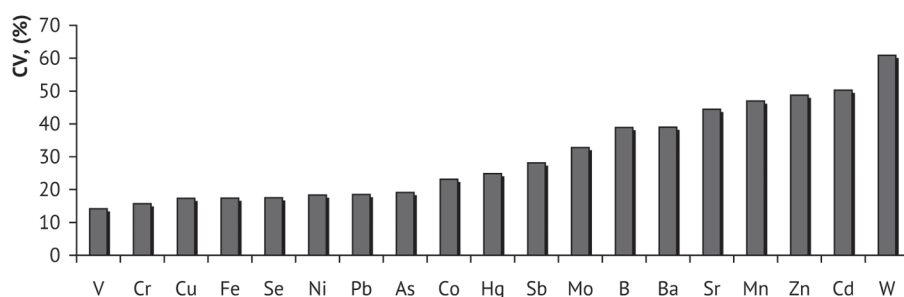


Рис. 2. Распределение элементов по коэффициенту вариации исследуемых элементов в почве

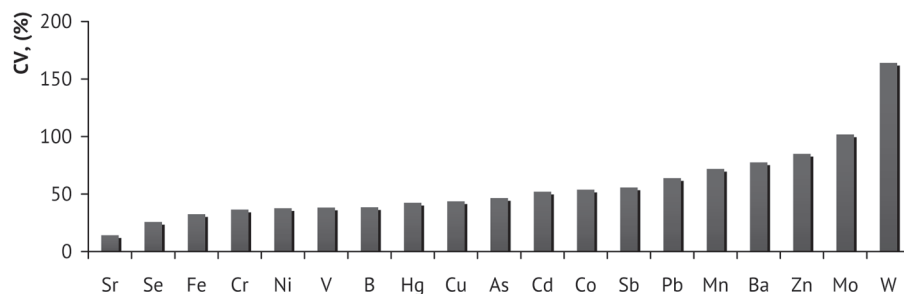


Рис. 3. Распределение элементов по коэффициенту вариации исследуемых элементов в донных отложениях

взаимодействием с водной средой, температурными флуктуациями и другими факторами. Распределение химических элементов и тяжелых металлов в пробах почвы и донных отложений представлено на рис. 4 в виде величин десятичных логарифмов концентрации.

По полученным данным был рассчитан усредненный коэффициент депонирования химических элементов и тяжелых металлов в донных отложениях. Предполагается, что данный коэффициент после дополнительных исследований можно использовать при построении математических моделей, позволяющих прогнозировать содержание тяжелых металлов в почве и донных отложениях. Благодаря полученному распределению элементов по коэффициенту вариации, необходимо рассмотреть возможность применения нескольких дополнительных корректирующих коэффициентов, которые можно

использовать совместно с коэффициентом депонирования для получения достоверной информации при прогнозировании накопления тяжелых металлов в почвах и донных отложениях мегаполиса. При математической обработке для выявления отношения полученных концентраций к фоновому значению (кларку почв) использовались усредненные значения, указанные для дерново-подзолистых суглинистых и глинистых почв (СП 11-102-97) [18]. Для элементов, не вошедших в СП 11-102-97, использованы средние значения кларковых чисел, указанных Ведыполем (1967) и Виноградовым (1962, 1957), см. табл. 1.

По результатам сравнения логарифма полученных концентраций с логарифмом фоновых значений установлено, что содержание элементов первого класса опасности в почве превышает фоновые значения либо находятся на критической отметке — $1 \lg K[\text{Me}]/[\text{кларк}]$ (рис. 5).

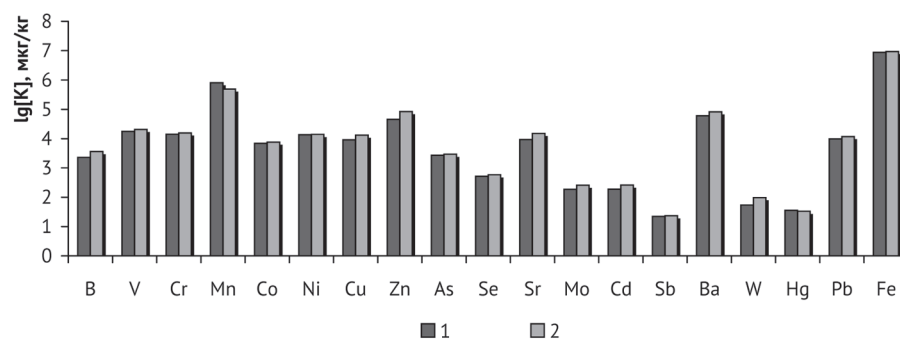


Рис. 4. Концентрации элементов в мкг/кг в почве (1) и донных отложениях (2).

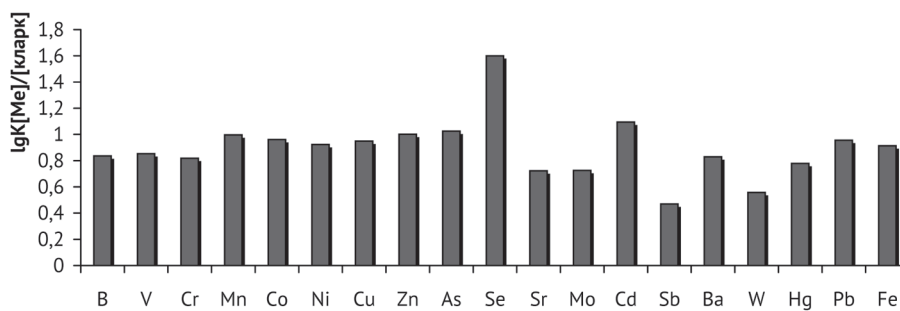


Рис. 5. Отношение концентраций элементов к кларкам в почве.

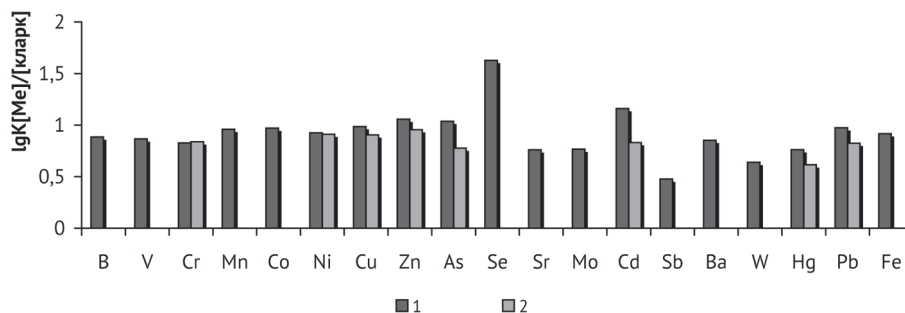


Рис. 6. Отношение концентраций элементов к кларкам (по табл. 1) и фоновым концентрациям по [19] в донных отложениях

Для расчета относительных концентраций (рис. 6) исследуемых элементов в донных отложениях использованы кларки для почв, указанные в табл. 1, и фоновые значения для донных отложений по [19].

При сравнении логарифма полученных концентраций с логарифмом фоновых значений в табл. 1 видно, что содержание элементов первого класса опасности в донных отложениях превышает фоновые значения либо находится на критической отметке $-1 \lg K[Me]/[\text{кларк}]$. Однако при сравнении с фоновыми значениями по данным [19] значения концентрации тяжелых металлов не выходят за установленные границы.

5. Выводы

По результатам исследований можно говорить о неравномерном распределении исследуемых элементов в донных отложениях, для которых средний коэффициент вариации составил 56,9%. При этом коэффициент вариации для воды и почвы равен 21,3 и 30,3% соответственно. При определении содержания тяжелых металлов целесообразно контролировать металлы, концентрация которых превышает фоновые значения ($1 \lg K[Me]/[\text{кларк}]$). Для почвы это *Mn, Zn, As, Se, Cd*; граничные значения имеют *Ni, Cu, Co, Pb, Fe*. Для донных отложений элементы с превышением фоновых значений имеют *Zn, As, Se, Cd*; граничные значения имеют *Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Fe*. Для установления кларкового числа (кларка) в конкретной рекреационной зоне необходимо проводить дополнительные исследования на схожих территориях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сотникова Е.В., Дмитренко В.П. Техносферная токсикология. — СПб.: Лань+, 2013.
2. ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения». — М.: Стандартинформ, 2008.
3. Дмитренко В.П., Сотникова Е.В., Черняев А.В. Экологический мониторинг техносферы. — СПб.: Лань, 2012.
4. Постановление от 15 ноября 2002 г. N 3302-III ГД о проекте ФЗ № 209067-3 «Об ограничении оборота этилированного бензина в РФ».
5. ГОСТ Р 51942-2002 «Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии» / ИПК Издательство стандартов, 2002.
6. ГОСТ Р 52530-2006 «Бензины автомобильные Фотокolorиметрический метод определения железа». — М.: Стандартинформ, 2007.
7. ГОСТ Р 51925-2002 «Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии» / ИПК Издательство стандартов, 2002.

Таблица 1

Фоновые концентрации (кларки) для дерново-подзолистых суглинистых и глинистых почв по различным данным

Элемент	Кларки, мг/кг				Среднее значение
	По Вед-полю (1967)	По Вино-градову (1962)	По Вино-градову (1957)	По СП 11-102-97	
As	—	—	—	2,2	2,2
B	9	12	10	—	10,3
Ba	590	650	500	—	58,0
Cd	—	—	—	0,12	0,12
Co	—	—	—	10	10,0
Cr	70	83	200	—	117,7
Cu	—	—	—	15	15,0
Hg	—	—	—	0,1	0,1
Mn	—	—	—	850	850,0
Mo	1	1,1	2	—	1,37
Ni	—	—	—	30	30,0
Pb	—	—	—	15	15,0
Sb	—	0,5	1	—	0,75
Se	0,09	0,05	0,01	—	0,05
Sr	290	340	300	—	310,0
V	95	90	100	—	95,0
W	1,3	1,3	—	—	1,3
Zn	—	—	—	45	45,0
Fe	35400	46500	38000	—	39966,7

8. ГОСТ 1012-72 «Бензины авиационные. Технические условия». — М.: Стандартинформ, 2009.
9. ГОСТ 17.1.2.04-77 «Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов». — М., 1977.
10. ГОСТ 17.4.3.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб». — М.: Стандартинформ, 2008.
11. ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». — М., 2008.
12. ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» / ИПК Издательство стандартов, 2002.
13. ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». — М.: Стандартинформ, 2008.
14. ГОСТ 17.1.5.05-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков». — М., 1985.

15. ГОСТ 17.1.3.07-82 «Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков». — М., 2010.
16. ПНДФ 14.1:2.4.135-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. — М., 2008.
17. ПНДФ 16.1:2.3:3.11-98 Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. — М., 2005.
18. СП 11-102-97 Свод правил «Инженерно-экологические изыскания для строительства». — М., 2008.
19. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Утверждены главным государственным санитарным врачом по Санкт-Петербургу 17.06.1996 и комитетом по охране окружающей среды и природных ресурсов Санкт-Петербурга и Ленинградской области 22.07.1996). — СПб., 1996.

Heavy Metals Distribution in Water Bodies of Metropolis Recreational Areas

A.V. Sorokin, Post-graduate student, Moscow State Engineering University, Moscow

E.V. Sotnikova, Associate Professor, Ph.D. of Chemistry, Moscow State Engineering University, Moscow

Analysis of deposit environment (i.e. soil, water and sediment) pollution of Bolshoi Troparevskiy pryd, Moscow with heavy metals and other elements has been carried out. The chemistry studies were performed by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Calculations of coefficients of variation and concentration of metals in the test environments, which can indicate uneven distribution of metals, have been made. Metals with exceeded background concentrations and border values have been determined.

Keywords: heavy metals, soil, sediments, coefficient of variation.

Выдержка из Приложения к проекту приказа «Об установлении соответствия Номенклатуре специальностей научных работников направлений подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре)»

Коды направлений подготовки в аспирантуре (адъюнктуре)	Наименования направлений подготовки в аспирантуре (адъюнктуре)	Шифры специальностей в соответствии с номенклатурой специальностей научных работников (Приказ Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59)	Отрасли науки, по которым присуждается ученая степень
20.00.00 ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ПРИРОДООБУСТРОЙСТВО			
20.06.01 20.07.01*	Техносферная безопасность	03.02.08 Экология	Биологические Технические Химические Биологические Технические
		03.02.13 Почвоведение	
		05.07.06 Наземные комплексы, стартовое оборудование, эксплуатация летательных аппаратов	
		05.07.10 Инновационные технологии в аэрокосмической деятельности	Технические
		05.23.19 Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства	Технические
		05.26.01 Охрана труда (по отраслям)	Технические
		05.26.02 Безопасность в чрезвычайных ситуациях (по отраслям)	Технические Психологические Химические Технические
		05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность (по отраслям)	Психологические Медицинские Технические
		05.26.05 Ядерная и радиационная безопасность	Биологические
		05.26.06 Химическая, биологическая и бактериологическая безопасность	Технические Химические Технические
		19.00.03 Психология труда, инженерная психология, эргономика	Технические
		25.00.03 Геоэкология (по отраслям)	Технические

* — в адъюнктуре.

Примечание: предложения УМС «Техносферная безопасность» — курсивом выделено то, что предлагается снять, полужирным шрифтом — ввести.