



Экологическая химия 2019, 28(1); 22–28.

ОЦЕНКА УРОВНЯ ТОКСИЧНОСТИ ПОЧВЫ ВОКРУГ ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ

В. Н. Макарова^а, С. Б. Ярусова^{а,б*}

^а*Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
ул. Гоголя 41, Владивосток, 690014 Россия*

^б*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия*

**e-mail: yarusova_10@mail.ru*

Поступило в редакцию 22 октября 2018 г.

Исследован уровень загрязнения почв, которое формируется в местах хранения марганецсодержащих шлаков ферросплавного производства, исходя из содержания тяжелых металлов в почвах и уровня отклика используемого тест-объекта при проведении биотестирования. В результате проведенных исследований определено количество тяжелых металлов в почвах, рассчитаны коэффициенты опасности исследуемых веществ и определен уровень токсичности почвы. Проведение подобных исследований позволяет одновременно судить о количестве токсикантов в почве, а именно тяжелых металлов, и давать оценку уровню токсичности почвы по реакции биологических объектов, используемых при проведении биотестирования.

Ключевые слова: окружающая среда, почва, шлак, тяжелые металлы, биотестирование, загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Все процессы, связанные с обращением с промышленными отходами, несут серьезную опасность для окружающей среды [1–3]. Для складирования отходов отчуждаются значительные площади земельных угодий, в том числе сотни тысяч гектаров земель, пригодных для сельскохозяйственного использования.

Транспортирование и складирование металлургических отходов отвлекают значительные средства от основного производства и являются серьезными источниками локального загрязнения [4].

Разрыв между прогрессирующим накоплением отходов и уровнем их утилизации грозит углублением экологического кризиса и обострением экономической ситуации. Накопление

техногенных отходов, особенно в промышленно развитых регионах, вызывает значительное воздействие на окружающую среду (ОС).

Особенно значительные изменения компонентов окружающей природной среды (ОПС) наблюдаются в старых промышленных районах, где техногенное воздействие носит перманентный характер [5]. В основном техногенно-минеральные месторождения (ТММ) сформированы без предварительных инженерно-геологических исследований и мероприятий по устройству противодиффузионных экранов их оснований ТММ. Поэтому происходит существенная миграция различных химических элементов, в частности тяжелых металлов (ТМ). ТММ, как источник загрязнения ОС, характеризуются значительными концентрациями различных форм тяжелых металлов в своем составе. Они воздействуют на природные ресурсы – атмосферу, водные ресурсы и почву. В данной публикации ключевое внимание уделяется воздействию ТММ на почву. Воздействие ТММ на земельные ресурсы можно рассматривать в аспекте механического и химического загрязнения почвы, прилегающей к техногенно измененным территориям, что приводит к нарушению физико-механического состава и свойств почвенного покрова [5]. Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами характерна не только для некоторых регионов, с каждым годом она усугубляется в мировом масштабе [6]. Источником загрязнения биоценозов ТМ может служить вторичное загрязнение вследствие выноса ТМ из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками [7].

Известно, что в состав шлаков производства ферросиликомарганца ПАО “Никопольский завод ферросплавов” (г. Никополь, Украина) входят следующие ТМ: никель, кобальт, цинк и марганец [8].

Как низкое, так и высокое содержание марганца в почвенном покрове отрицательно сказывается на животных и растениях [7, 9]. Марганец принадлежит к числу накапливающихся в почве элементов [10]. При выветривании, как горных пород, так и ТММ никель легко высвобождается, а затем осаждается преимущественно с оксидами железа и марганца. Однако двухвалентный никель может мигрировать на значительные расстояния [1, 4].

Относительно высокая доля никеля, выщелачиваемого из почв, позволяет предполагать, что этот элемент менее активно фиксируется различными почвенными компонентами по сравнению с кобальтом [1, 11]. Кристаллическая структура оксидов и гидроксидов марганца имеет важное геохимическое значение. По мнению исследователей А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), она определяет высокую степень ассоциации с марганцевыми конкрециями некоторых тяжелых металлов, в частности, Co, Ni, Cu, Zn [4]. Цинк токсичен лишь в очень высоких концентрациях. При остром цинковом отравлении отмечается гибель листьев и побегов растений, у животных поражаются органы дыхания, печень и почки, нарушается кожный покров [5]. Цинк, попадающий в почву с отходами ферросплавного производства, очень мобилен [12–14].

Характерным типом почв для Северной Степи Украины является чернозем обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый на лессе, с величиной рН более 6 [15]. Низкая растворимость оксидов и гидроксидов ТМ наблюдается в почвах с нейтральной реакцией. Для почв с рН > 6, соответственно для Северной Степи Украины, особенно в присутствии фосфатов, подвижность цинка в силу образования труднорастворимых соединений сильно снижается [7]. Как отметил А.И. Перельман (1966), наблюдается общая закономерность – высокая концентрация ТМ в верхних 0–5 и 0–10 см до 30 см слоях почв. При этом наиболее высокая подвижность их характерна для 0–10 см слоя почвы, миграция тяжелых металлов происходит, в основном в вертикальном направлении сверху вниз и ограничивается тридцатисантиметровым слоем [16].

В общем виде, учитывая растворимость соединений различных ТМ, можно расположить их по токсичности в зависимости от степени кислотности в следующий убывающий ряд: так, одни авторы приводят данные, что никель \geq цинк \geq марганец [7], а другие – Co \sim Ni < Zn [17].

Биодоступность ТМ антропогенного происхождения, таких как Mn и Zn, уменьшается с уменьшением размера частиц почвы. Это показывает, что значительное количество антропогенных тяжелых металлов существуют в их устойчивой форме в мелких частицах почвы [18].

Так, в работе [19] представлена возможность стабилизации ТМ в почве с использованием органобентонитов, что позволит восстанавливать загрязненные ТМ почвы.

В отличие от других загрязнителей, способных разлагаться под действием физико-химических и биологических факторов из почвы, ТМ сохраняются в ней длительное время, даже после устранения источника загрязнения, поэтому почва – многолетний индикатор загрязнения ОС тяжелыми металлами [20].

За последние годы, как для Украины, так и для России характерным является снижение количества образовавшихся отходов, что связано с сокращением объемов промышленного производства, в частности, из-за экономического кризиса, однако накопленные объемы отходов промышленности оказывают существенное влияние на состояние ОС Днепропетровщины, как одного из промышленно развитых регионов Украины. Крупнейшее предприятие по переработке марганцевого концентрата и производству ферросплавов находится в г. Никополе Днепропетровской области. Валовое содержание ТМ в почвах данного населенного пункта превышает ПДК. По данным Т.Ф. Яковишиной, наибольший вклад вносит в загрязнения почв марганец (5.7–8.1 ПДК) [15]. Суммарный показатель загрязнения, рассчитанный по валовому содержанию ТМ, составляет для г. Никополя – 28.4. Содержание подвижных форм ТМ в черноземных почвах Северной Степи Украины в наитивных условиях обычно невелико и редко достигает 1.0 % от валовых [15]. А.В. Павличенко (2008) предлагает отнести марганец и цинк к приоритетным металлам на территории города Никополь, на основании оценки токсичности почв им было обнаружено “неудовлетворительное” состояние почв в города [21].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что проводится зачастую общая оценка городской среды, и отсутствуют данные о локальном загрязнении почв (за пределами санитарно-защитной зоны предприятия). Данные исследования особенно актуальны для территории ПАО “Никопольский завод ферросплавов”, где в непосредственной близости от предприятия находятся земли сельскохозяйственного назначе-

ния. Известно, что биодоступные тяжелые металлы, содержащиеся в почве, могут накапливаться в сельскохозяйственных культурах, в частности в рисовом зерне [22].

Целью данного исследования является определение уровня загрязнения почв вблизи техногенно-минеральных месторождений с помощью физико-химических методов исследований и биологических индикаторов.

Для достижения вышеуказанной цели был поставлен ряд задач: определение количества тяжелых металлов в почве на границе санитарно-защитной зоны предприятия; определение коэффициентов опасности тяжелых металлов; оценка токсичности почв с помощью биотестирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Фактическое содержание различных форм тяжелых металлов I–III классов опасности, в составе шлака ферросиликомарганца производства ферросплавов, а также в пробах почвы определялась методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии.

Исследования проводились на Украине по государственным нормативным документам. Индексы токсичности для каждого ТМ определяли по ГСанПиН 2.2.7.029-99 “Гигиенические требования по обращению с промышленными отходами и определение их класса опасности для здоровья населения” путем расчетов индексов токсичности [23]. Для оценки воздействия на ОС шлаков ферросплавного производства был проведен отбор почвенных проб на расстоянии 1000 м от отвала ферросплавных шлаков, который в общей терминологии является ТММ. Подготовка проб почвы к анализу в соответствии со стандартами – ГОСТ 17.4.3.01-83 “Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб”. При контроле загрязнения почв вблизи промышленных предприятий пробные площадки намечались с учетом “розы ветров” согласно ГОСТ 17.4.4.02-84 “Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа”. Перечень химических веществ, которые подлежат контролю, определялся функциональным назначением земель согласно ГОСТ 17.4.2.01-81 “Охрана природы. Почвы.

Таблица 1. Фоновое содержание и ПДК элементов в почвах, мг/кг

Элемент	Фоновое содержание	ПДК
Mn	600	1500
Zn	30	100
Ni	10	85
Co	9	50.0

Номенклатура показателей санитарного состояния”. Согласно “Методическим указаниям по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами № 4266–87” и “Методическим рекомендациям по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почвах”, оценка опасности загрязнения почв химическими веществами проводилась с использованием ряда геохимических и санитарно-гигиенических показателей: коэффициента опасности контролируемых веществ (K_0). Фоновое содержание и ПДК элементов (валовые формы) в почвах (табл. 1) [24].

Для изучения уровня загрязнения почв ТМ вблизи шлакового отвала были учтены основные направления ветра с наибольшей повторяемостью согласно ГСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 “Строительная климатология”, поскольку ветровой режим является важной характеристикой для учета распространения техногенного загрязнения атмосферы и как последствия дальнейшего оседания загрязнителей на поверхность почвы [25]. Для данного региона (г. Никополь) такими направлениями являются восточное, а также следующие по величине повторяемости – северо-восточное и северное.

Токсичность почвы можно определить по уровню отклика используемого тест-объекта. Биотестирование почв проводилось согласно МР 2.2.12-141-2007 “Обследование и районирование территории по степени влияния антропогенных факторов на состояние объектов окружающей среды с использованием цитогенетических методов. Методические рекомендации” с помощью “Ростового теста”. Опыты проводили в чашках Петри. По Р.Р. Кабирову (1997) биологическими параметрами являлись длина проростков и корешков [26]. Наблюдения за растениями проводили в фазе проростков (семидневные у ячменя) [27]. В качестве тест-культуры использовался яровой ячмень сорта

Таблица 2. Содержание ТМ в шлаке ферросиликомарганца

Форма присутствия	Содержание металла, мг/кг			
	Zn	Ni	Co	Mn
ТМ				
Валовая	60.8	108.5	140.7	3300
Подвижная	13.9	9.6	26.9	649
Водорастворимая	3.6	3.7	13.1	158.7

“Галактик”. В качестве контрольного образца при исследовании отбирались пробы почвы с территории лечебно-оздоровительного комплекса “Соленый Лиман”, который находится на территории Днепропетровской области. Для оценки влияния фактора на биоиндикатор использовалась классификация, разработанная Р.Р. Кабировым (1997) [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведено фактическое содержание различных форм тяжелых металлов I–III классов опасности, в составе шлака ферросиликомарганца производства ферросплавов.

Как видно из табл. 1, для состава шлака ферросиликомарганца характерно наибольшее содержание марганца.

Рассчитан суммарный индекс токсичности шлаков ферросплавного производства на основании индексов токсичности кобальта, никеля и цинка (табл. 3).

Как видно из табл. 3, суммарный индекс токсичности составляет 37.2, что позволяет отнести шлак производства ферросиликомарганца по показателям химической токсичности к малоопасным отходам – IV-й класс опасности для здоровья населения.

На основании лабораторных исследований рассчитаны средние значения концентраций валовых форм ТМ в пробах почвы, взятых по направлениям с наибольшей повторяемостью ветра (табл. 4).

Таблица 3. Определение суммарного индекса токсичности

Элемент	Co	Ni	Zn
Индекс токсичности	85	100	150
Суммарный индекс токсичности (K_{Σ})	37.2		

Таблица 4. Среднее содержание валовых форм ТМ

Направление	Валовое содержание ТМ, мг/кг			
	Mn	Zn	Ni	Co
З	1722.37±17.13	185.43±2.97	16.28±3.53	4.39±0.44
ЮЗ	1698.70±25.45	91.20±2.74	8.89±1.14	4.39±0.93
Ю	1702.87±43.39	96.14±5.69	10.87±1.57	4.71±0.47

Таблица 5. Значения коэффициентов опасности веществ (валовая форма)

Металлы	Направления		
	З	ЮЗ	Ю
Mn	1.15	1.13	1.14
Zn	1.85	0.91	0.96

Таблица 6. Значения тест-функций

Оцениваемый показатель	Почва, отобранная по направлениям			
	З	ЮЗ	Ю	Контроль
Длина корешка	9.10±0.20	10.20±0.19	8.69±0.21	11.97±0.32
Высота проростка	12.40±0.20	13.90±0.21	13.03±0.25	14.96±0.36
Среднее значение	10.75	12.05	10.86	13.47

Таблица 7. Индекс токсичности оцениваемого фактора

Показатель	Почва, отобранная по направлениям		
	З	ЮЗ	Ю
Индекс токсичности	0.80	0.90	0.80

Как следует из табл. 4, концентрации валовых форм никеля превышают фоновые значения для западного и южного направления. В остальных случаях концентрации данного элемента ниже фонового значения. Концентрации валовых форм кобальта не превышают фонового значения и ПДК. Концентрации цинка превышают ПДК для западного направления. Концентрации марганца превышают ПДК для проб почвы по всем направлениям. Коэффициент опасности для Ni не рассчитывался, поскольку величина концентрации данного элемента в валовой форме не превышает ПДК.

Значения коэффициентов опасности, полученные расчетным путем, представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, согласно классификации, коэффициенты опасности веществ, исходя из их содержания в почве, являются достаточно высокими. Значения коэффициента находятся в пределах от 0.91 до 1.85.

На основании значений тест-функций (табл. 6, длина проростков и корешков) рассчитан индекс токсичности оцениваемого фактора (табл. 7).

Согласно данным, приведенным в табл. 6, наилучшие и максимальные показатели длины проростков и корешков характерны для контрольных образцов, выращенных на “эталонном” образце почвы, далее следуют показатели для юго-западного направления. Наименьшие значения тест-функций получены для западного и южного направления, по которым были отобраны образцы почвы.

На основании данных табл. 7 для проб почвы с западного, юго-западного и южного направления можно сделать вывод о IV классе токсичности почвы, то есть низкая токсичность почвы. При математической обработке данных по биотестированию F-критерий Фишера находится в пределах от 1.06 до 1.45. Варьирование считается средним, и колеблется в пределах 11–25%.

Подобные исследования следует продолжать (по определению количества тяжелых металлов в почве и уровня токсичности почвы с помощью биотестирования) с целью обобщения информации по воздействию на почву предприятий металлургического комплекса и получения более объективной оценки состояния почвы. Полученные результаты полезны для объективной экологической оценки уровня загрязнения почв вблизи техногенно-минеральных месторождений, в частности, шлаковых отвалов металлургического производства.

ВЫВОДЫ

При проведении оценки уровня загрязнения почв вблизи техногенно-минеральных месторождений получены следующие результаты:

(1) Установлено содержание тяжелых металлов в отходах ферросплавного производства, а именно шлаков ферросиликомарганца, их потенциальная экологическая опасность рассчитанная по суммарному индексу токсичности составляет 37.2 – они относятся к малоопасным отходам – IV-й класс опасности для здоровья населения.

(2) Установлено количество валовых форм тяжелых металлов в пробах почвы, взятых на расстоянии 1000 м от отвала феросплавных шлаков ПАО “Никопольский завод ферросплавов” г. Никополь, Украина.

(3) По результатам измерения количества ТМ в пробах почвы, полученных с исследуемой территории (г. Никополь, Украина), следует отметить, что опасность загрязнения высокая, поскольку значения коэффициентов опасности исследуемых веществ находятся в пределах от 0.91 до 1.85.

(4) Установлен уровень токсичности почвы по уровню отклика используемого тест-объекта, что показал IV класс токсичности почвы, то есть низкую токсичность почвы при отдалении от ТММ на 1 км по направлениям ветра с наибольшей повторяемостью.

(5) Проведение подобных исследований позволяет одновременно судить о количестве токсикантов в почве, а именно тяжелых металлов, и давать оценку уровню токсичности почвы по реакции биологических объектов, используемых при проведении биотестирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров, А.Б., Талалай, А.Г., Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль, *Литосфера*, 2012, № 1, сс. 172–176.
2. Reuter, M., Xiao, Y., Boin, U., *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. (The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004), 2004, pp. 349–356.
3. Зверева, В.П., Крупская, Л.Т., *Экологическая химия*, 2012, 21(4), сс. 225–233.
4. Орлов, Д.С., Садовникова, Л.К., Лозановская, И.Н., *Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. Вузов*. Москва: Высшая школа, 2002, 334 с.
5. Шильцова, Г.В., Морозова, Р.М., Литинский, П.Ю., *Тяжелые металлы и сера в почвах Валаамского архипелага*, Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008, 109 с.
6. Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., *Journal of Geochemical Exploration (Amsterdam)*, 2017, pp. 247–268
7. Berrow, M.L., Mitchell, R.L., *Location of trace elements in soil profile: total and extractable contents of individual horizons*, Edinburgh: Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci., 1980, 103 p.
8. Макарова, В.Н., *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*, 2016, № 4 (217), с. 35–42.
9. Кабата-Пендиас, А., Пендиас, Х., *Микроэлементы в почвах и растениях*, Москва: Мир, 1989, 439 с.
10. Грифионов, К.И., Девисилов, В.А., *Физико-химические процессы в техносфере: учебник*. Москва: Форум: инфра, 2007, 240 с.
11. Исидоров, В.А., *Экологическая химия*, Спб: Химиздат, 2001, 304 с.
12. John M.K., Laerhoven C.C., Christine H., *Environ. Lett.*, 1975, vol.10, no 1. pp. 25–35.
13. Raghbir, S., Shukla, U.C., *Geoderma*, 1976, vol. 15, no 4, pp. 313–321.
14. Cheremisnoff, Nicholas P., *Handbook of solid waste management and waste minimization technologies*. USA, 2003, 492 p.
15. Яковичина, Т.Ф., *Выбор формы соединения тяжелых металлов при проведении экологического мониторинга почв крупных промышленных агломераций*, www.rusnauka.com/27_OINXXI_2011/Ecologia/6_92589.doc.htm.
16. Перельман, А.И., Касимов, Н.С., *Геохимия ландшафта*, Москва: Высшая школа, 1966, 610 с.
17. Seyed, A.M., Reza, S.A., Faezeh, H., *Journal of African Earth Sciences*(Amsterdam), 2017, vol. 134, pp. 106–112.

18. Liua, G., Wang, J., Liuc, X., Liub, X., Lia, X., Rena, Y., Wang, Jing, Dong, L., *Geoderma*, 2018, vol. 312, pp. 104–113.
19. Yu, K., Xu, J., Jiang, X., Liu, C., McCall, W., Lu, J., *Chemosphere*, 2017, vol. 184, pp. 884–891.
20. Грушка, В.В., Сердюк, С.М., *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія*, 2009, № 17, Т.1. сс. 51–56.
21. Павличенко, А.В., Автореф. дисс. канд. биол. наук, Черновцы: ЧНУ имени Юрия Федьковича, 2008, 16 с.
22. Xiao, L., Guan, D., Peart, M.R., Chen, Y., Li, Q., Dai, J., *Chemosphere*, 2017, 185, pp. 868–878.
23. Савин, Л.С., Макарова, В.Н., *Збірник наукових праць НГУ*, 2012, № 38, сс. 217–221.
24. Фатеева, А.І., Пащенко, Я.В., *Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України*, Харків, 2003, 115 с.
25. Макарова, В.Н., Гилёв, В.В., *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*, 2015, № 4 (205), сс. 62–67.
26. Кабиров, Р.Р., Сагитова, А.Р., Суханова, Н.В., *Экология*, 1997, № 6, сс. 408–411.
27. Таланова, В.В., Титов, А.Ф., Боева, Н.П., *Физиология растений*, 2001, Т. 48, № 1. сс. 119–123.

Estimation of the Soil Toxicity Level in the Area of Technogenic Mineral Deposits with the Usage of Quantitative Indicators and Biotesting

V. N. Makarova^a and S. B. Yarusova^{a,b*}

^a *Vladivostok State University of Economy and Service, ul. Gogolya 41, Vladivostok, 690014 Russia*

^b *Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Abstract—Based on the content of heavy metals in soils and on the response level of the test object used during the biotesting, studied is the level of soil pollution that is formed in the area of storage of manganese-containing slags of ferroalloy production. As a result of the studies, the amount of heavy metals in soils was determined, danger coefficients for the researched substances were calculated and the level of soil toxicity was detected. Carrying out such studies allows to estimate the amount of toxicants, namely heavy metals, in the soil, and to simultaneously assess the level of soil toxicity based on reaction of biological objects used in the course of biotesting conduction.

Keywords: environment, soil, slag, heavy metals, biotesting, pollution