

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 550.424

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ МАЛОПРОМЫШЛЕННЫХ ГОРОДОВ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2021 г. Н. А. Бородина^{1,*}, В. И. Радомская^{1,**}

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, пер. Речной, 1, Благовещенск, 675000 Россия

*E-mail: Borodina53@yandex.ru

**E-mail: Radomskaya@ascnet.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы особенности накопления и распределения тяжелых металлов (Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Co, Pb, Cd) в почвах наиболее крупных городов Амурской области: Благовещенска, Белогорска и Свободного. Основными техногенными загрязнителями урбаноземов исследуемых городов являются Zn, Pb, Mn, Cu. Оценка фракционного распределения тяжелых металлов (ТМ) показала, что поступающие в урбаноземы металлы в основном аккумулируются: Cu – во фракции, связанной с органическим веществом; Mn – связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn; Zn и Cd – связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и специфически сорбированной; Ni, Co, Pb и Cr – связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом. С возрастанием техногенной нагрузки увеличивается доля подвижных форм ТМ (оксидной, связанной с органическим веществом и специфически сорбированной). Установлено, что в городских почвах возрастает потенциальная подвижность ТМ по сравнению с фоновой территорией. В почвах трех городов наибольшую потенциальную опасность среди изученных элементов представляют Zn, Cd и Mn, у которых потенциальная мобильность соответствует высокому уровню опасности. Средний риск включения в пищевые цепи характерен для Pb, Ni, Co.

Ключевые слова: тяжелые металлы, подвижность, фракционный состав, городские почвы, техногенное загрязнение

DOI: 10.31857/S0869780921040020

ВВЕДЕНИЕ

Изучение техногенного загрязнения окружающей среды – одна из актуальных проблем в экологических исследованиях. Урбанизация и техногенное воздействие способствуют изменению свойств городских почв, распределению элементов по почвенному профилю и их активному включению в процессы биогеохимической миграции. Урбанизированным территориям в настоящее время уделяется пристальное внимание исследователей. Это обусловлено серьезным нарушением комфортности среды обитания в городских экосистемах. Техногенные элементы и их соединения в городских почвах в значительной степени подвергаются различного рода трансформациям и практически не выводятся из экосистемы, постоянно накапливаясь в трофических цепях, что отличает городские почвы от естественных.

В промышленных центрах России, ближнего и дальнего зарубежья ведутся большие экологи-

геохимические исследования. В Амурской области подобные исследования также имеют место. Изучением экологического состояния Благовещенска, в том числе загрязнения почв тяжелыми металлами (ТМ), занимались многие исследователи [2, 9, 11, 12]. Работы этих авторов направлены, в основном, на определение валового содержания ТМ в почвах и их кислоторастворимых форм. Для выяснения поведения ТМ в почвах, их подвижности и доступности для живых организмов необходимы знания о других формах существования ТМ, более значимых и информативных в отношении действия на биоту.

Практически не изучены формы соединений ТМ при различной степени загрязнения почв малопромышленных городов Амурской области, в которых отсутствуют крупные промышленные предприятия, но имеется много мелких и средних источников загрязнения, свойственных урбанизированным территориям. Исследования проводили в городах Амурской области с наибольшим

количеством населения: Благовещенск, Белогорск и Свободный, которые являются территориями опережающего развития Приамурья.

Благовещенск — административный центр Амурской области, находится на государственной границе с КНР, занимает площадь 321 км² с населением 226 тыс. человек [1]. Объем промышленного производства в нем сравнительно небольшой. Работающие предприятия в городе — заводы стройматериалов, железо-бетонных изделий, “Амурский металлист”, судостроительный, асфальтовый и домостроительный комбинаты, предприятия пищевой промышленности. Основные загрязнители атмосферного воздуха в Благовещенске — стационарные источники промышленных предприятий, ТЭЦ, котельных предприятий коммунального хозяйства и автотранспорт. В Благовещенске намечено строительство предприятий по производству микробиологических удобрений и комбикормов, создается комплекс по переработке нефти и транспортировке нефтепродуктов.

Свободный — второй по занимаемой площади город Приамурья — 225 км², с населением 58 тыс. человек [1], расположен на правом берегу р. Зея. Основные предприятия — электроаппаратный и вагоноремонтный заводы, а также предприятия пищевой промышленности. В Свободном формируется новый уникальный центр газопереработки и газохимии. В активной стадии строительство одного из крупнейших в стране и мире Амурского газоперерабатывающего завода. Также ведется строительство нового стартового комплекса для ракет-носителей на космодроме “Восточный” вблизи Свободного. В Свободненской зоне опережающего развития будут сформированы строительный комплекс, высокотехнологичное приборостроение и машиностроение, ориентированные на обеспечение потребностей строительства и функционирования космодрома.

Белогорск расположен на левом берегу нижнего течения р. Томь — бассейна р. Зея, занимает площадь 136 км², с населением 65 тыс. человек [1]. Действующие предприятия — ОАО Комбинат “Восточный”, ООО ЗЖБК “Монолит”, ООО “Строительная Компания “Мост-Восток”, вагонное и локомотивное депо. Белогорск — крупный транспортный узел Транссибирской магистрали. В городе осуществлен ввод первой очереди завода по глубокой переработке сои. Планируется осуществить пуск завода по изготовлению металлоконструкций, а также предприятий, специализирующихся на выпуске пиломатериалов и древесного угля, строительных материалов, переработке промышленных отходов.

Перспективы развития Амурской области по реализации этих масштабных проектов диктуют необходимость детального изучения экологиче-

ского состояния городов Благовещенск, Белогорск и Свободный, в частности, изменения форм соединений ТМ в почвах в зависимости от уровня техногенной нагрузки. Данная работа может служить в качестве отправной точки при изучении изменения окружающей среды в Амурской области от воздействия вновь создаваемых промышленных предприятий.

Цель данной работы — изучение фракционного состава соединений тяжелых металлов (Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Co, Pb, Cd) в почвах малопромышленных городов Амурской области в зависимости от уровня техногенного загрязнения окружающей среды.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили почвы разных функциональных зон городов: промышленной, транспортной, селитебной, рекреационной и фоновой. В Благовещенске использовали 34 пробные площадки, в Белогорске и Свободном — по 10. В качестве фона в Благовещенске была выбрана территория заповедного урочища Мухинка, расположенная в 38 км северо-восточнее города, в Белогорске и Свободном — участки лесных массивов в 20 км от городов, которые испытывают минимальное антропогенное воздействие.

Отбор образцов почв проводили по ГОСТ Р 53123-2008. Валовое содержание ТМ в почвах определяли после разложения смесью концентрированных кислот: фтористоводородной, азотной и соляной с последующим растворением в растворе 1 М соляной кислоты. Для характеристики техногенной составляющей почв использовали кислоторастворимые формы ТМ в вытяжках 1 М соляной кислоты.

Для выделения форм ТМ различной подвижности использован метод последовательной экстракции ТМ из одной навески почвы. Доля каждой выделенной фракции, в %, рассчитывалась относительно валового содержания. Были определены формы (или фракции) соединений ТМ в почвах.

I. Водорастворимая фракция содержит соединения ТМ, переходящих в водную вытяжку. Для извлечения этой фракции брали почву и бидистиллированную воду в соотношении 1:10, встряхивали 1 ч. Раствор центрифугировали и концентрировали упариванием в 10 раз.

II. Специфически сорбированная фракция ТМ. Эту фракцию выделяли ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4.8 в соотношении почва:раствор — 1:10 в течение 1 ч при непрерывном встряхивании. При этом выделяются из почвы легко подвижные формы ТМ, которые отли-

Таблица 1. Концентрация ТМ (мг/кг) в урбаноземах городов

ТМ	Благовещенск ($n = 6$ 8)	Белогорск ($n = 20$)	Свободный ($n = 20$)	Фон	ПДК, ОДК
Cu	(14.0–72.0) 25.3 ± 10	(11.0–44.0) 20.1 ± 10	(14.0–44.0) 22.7 ± 10	8.0–12.0	132
Zn	(32.0–739) 103 ± 42	(33.0–92.0) 66.0 ± 20	(41–113) 75.3 ± 26.6	25.0–32.0	220
Mn	(204–1647) 649 ± 332	(246–859) 536 ± 198	(276–763) 500 ± 189	229–280	1500
Cr	(14.0–200) 64.2 ± 23	(61.0–211) 102 ± 56	(18.0–178) 73.7 ± 34	28.0–32.0	90
Ni	(6.0–61.,9) 23.0 ± 10	(8.5–28.5) 18.2 ± 6.4	(9.3–40.4) 23.4 ± 10	11.0–17.0	80
Co	(4.0–47.0) 11.9 ± 4.5	(2.0–9.1) 5.1 ± 2.3	(8.0–20.0) 14.0 ± 5.0	4.0–6.0	–
Pb	(19.6–311) 63.3 ± 26	(23.9–92.2) 513 ± 22	(26.7–96.9) 45.8 ± 23	8.1–12.5	130
Cd	(<1.0–2.2) /< 1.0	<10/< 10	(<1.0–1.4) < 1.0	<1.0	2
Z _c	(5.4–67.0) 17.5	(6.0–16.8) 12.3	(4.0–14.0) 9.7	1.0	

Примечания: полужирным шрифтом выделено среднее значение; в скобках – диапазон концентраций ТМ; $\pm$ – стандартные отклонения от среднего арифметического; n – число проб.

чаются высокой миграционной способностью и биологической доступностью.

III. Фракция ТМ, связанная с аморфными оксидами и гидроксидами Fe и Mn, содержит металлы, образующие прочные комплексы на поверхности гидратированных оксидов Fe и Mn и высвобождающиеся при их разрушении. Фракцию выделяли с помощью 0.04 М раствора гидроксил-амин-солянокислого в 25% растворе уксусной кислоты при температуре 96°C в течение 6 ч, периодически помешивая через каждые 15 мин. [15]. Фракция характеризует содержание потенциально-подвижных форм ТМ.

IV. Фракция, связанная с органическим веществом. К ней относятся металлы, образующие комплексы с органическим веществом, а также подвергающиеся частичному разрушению сульфиды ТМ. Фракцию выделяли после разрушения органического вещества почвы 30% раствором пероксида водорода в кислой среде (pH 2) при 85°C в течение 2 ч и последующим экстрагированием ТМ раствором ацетатно-аммонийного буфера (pH 4.8) в течение 1 ч.

V. Остаточная фракция. Содержит ионы ТМ, прочно закрепленные в кристаллических решетках минералов почвы. Содержание металлов в остаточной фракции рассчитывали по разности между валовым их содержанием и суммой других выделенных фракций.

Для оценки степени загрязнения почв ТМ использовали нормативы содержаний химических веществ в почвах – ПДК (ГН 2.1.7.2041-06) и ОДК (ГН 2.1.7.2511-09) и показатель суммарного загрязнения (Z_c), который рассчитывали по формуле: $Z_c = \sum K_c - (n - 1)$, где Z_c – суммарный показатель загрязнения; K_c – коэффициенты концентраций элементов; n – число химических элементов с $K_c > 1$. Коэффициент концентрации K_c рассчитывали по формуле:

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

где C_i – содержание определяемого элемента в почве; C_{ϕ} – фоновое содержание этого элемента.

Потенциальную подвижность элементов (MFp) рассчитывали по формуле:

$$MFp = (F_1 + F_2 + F_3 + F_4) / C_{\text{вал}} \times 100\%, \quad (2)$$

где F_1, F_2, F_3, F_4 – концентрация элемента в водорастворимой, специфически сорбированной, гидроксидной и органической фракциях ТМ, $C_{\text{вал}}$ – валовое содержание поллютанта.

Измерение концентраций ТМ проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре “Hitachi”-180-50, iCE-3000 Series в ацетилено-воздушном пламени, на ААС “Аналист 400” в Центре лабораторного анализа и технических измерений” по Амурской области (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511649). Статистическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием программы Microsoft Office Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В городских почвах отмечены повышенные валовые содержания ТМ, которые в урбаноземах варьирует в широких пределах и превышают фоновые концентрации (табл. 1).

В Белогорске и Свободном концентрации ТМ в почвах, кроме Cr, ниже ПДК и ОДК. На трех площадках Белогорска (мелькомбинат, завод ЖБИ и горпарк) и Свободного (вагоноремонтный и электроаппаратный заводы и городская больница) отмечено превышение ПДК Cr в 2 раза.

В Благовещенске превышение ПДК для почв зафиксировано по Mn в урбаноземах района судостроительного завода, где концентрация Mn достигала 1647 мг/кг (ПДК 1500 мг/кг). Выявлено превышение ПДК Cr на 3 площадках промышленной зоны в 1.2–2 раза, которое объясняется загрязнением почв хромом, содержащимся в отходах мелких предприятий по деревообработке и

производству мебели (район спичфабрики), где хром выделяется из красок и пропитанной ими древесины [5]. На одной площадке, где отмечено максимальное содержание Cr (200 мг/кг) возможно влияние полигона бытовых отходов (по розе ветров). Повышенные концентрации Zn отмечены в урбаноземах промышленной зоны (до 739 мг/кг — силикатный завод), что превышает ОДК для почв почти в 3.5 раза. Источниками накопления Zn на данных территориях могут быть промышленные выбросы, коррозия металлических частей зданий и автотранспортное загрязнение. На почвы набережной р. Амур, где содержание Zn в почве 191 мг/кг, может оказывать влияние находящийся рядом электроаппаратный завод или пылевые потоки из Китая.

Концентрация Cd урбаноземах Благовещенска незначительна (<1.0 мг/кг), за исключением 5 площадок промышленной зоны, где содержание Cd выше кларка, но ниже ОДК и варьирует от 1.0 до 2.2 мг/кг, что обусловлено техногенным привносом данного элемента. Cd содержится в лакокрасочных материалах, батареях и аккумуляторах, а также применяется как антикоррозийный материал. В небольших количествах Cd выделяется при сжигании топлива [5].

Валовые концентрации Pb в урбаноземах Благовещенска превышают фоновый показатель в 1.8–38 раз. Максимальные валовые концентрации Pb (в мг/кг) зафиксированы в индустриоземах спичфабрики и силикатного завода — 177 и 311, где превышение ОДК составляет 1.3–2.4 раза соответственно. Pb попадает в почву при сгорании жидкого топлива, при разрушении аккумуляторных пластин и частично с отходами предприятий деревообрабатывающей промышленности (Pb_3O_4 — свинцовый сурик, пигмент красок) [5].

Концентрации Cu и Ni в урбаноземах Благовещенска не превышают ОДК, хотя наблюдается некоторая аккумуляция этих элементов, отражающая антропогенное влияние, к которому относятся выбросы котельных и автотранспорта [6].

Концентрации химических элементов в почвах городов варьируют в широком диапазоне в зависимости от хозяйственного использования городских территорий. Особенно значимые превышения фона в урбаноземах Благовещенска были выявлены для Pb, Zn, Cu и Mn, Свободного — для Co, а Белогорска — для Cr.

Города Амурской области являются малопромышленными городами, в связи с чем отмечены невысокие показатели суммарного химического загрязнения почв ТМ (Zc). Оценка степени загрязнения почв ТМ по шкале загрязнения [13] показала, что 61% исследованных площадок Благовещенска имеют, в основном, допустимый уровень загрязнения ($Zc < 1$). Умеренно опасный уровень загрязнения ($Zc = 16–32$) выявлен на

5 пробных площадках, расположенных в промышленной и транспортной зонах и Первомайском парке, где источниками загрязнения почв ТМ являются расположенные рядом нефтебаза и котельные. Опасный уровень загрязнения почв ТМ ($Zc = 32–128$) отмечен в индустриоземах спичфабрики ($Zc = 45$) и силикатного завода ($Zc = 67$).

Все исследованные пробные площадки Свободного имеют допустимый уровень загрязнения почвы ТМ, в Белогорске на трех участках отмечен умеренно опасный уровень загрязнения. Возможными источниками загрязнения могут быть расположенные рядом автодороги и котельные.

Обобщая данные по накоплению ТМ в почвах, можно отметить, что урбаноземы трех городов имеют повышенное содержание ТМ по сравнению с фоном. Повышенное содержание Cu, Zn, Ni и Co в урбаноземах Свободного по сравнению с Белогорском, возможно, связано с техногенным поступлением ТМ, худшим состоянием автодорог или составом почвообразующих пород. Урбаноземы Благовещенска характеризуются более высоким содержанием ТМ, чем Белогорска и Свободного, что свидетельствует о более высокой степени загрязнения его атмосферы ТМ в связи с повышенной техногенной нагрузкой, обусловленной большей насыщенностью города промышленными предприятиями и транспортными средствами.

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ТМ В ПОЧВАХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Валовое содержание характеризует общее содержание ТМ в почвах, но наибольшую экологическую опасность представляют подвижные формы ТМ. Подвижность химических элементов в почвах подразумевает их способность переходить из твердых фаз почвы в почвенный раствор под воздействием определенных экстрагирующих реагентов [7].

Были определены следующие фракции соединений ТМ в почвах.

1. Водорастворимая фракция ТМ считается более агрессивной, характеризует степень подвижности элементов в почве, их миграционную активность в ионной форме и часто используется для оценки возможных масштабов загрязнения гидросферы. Для животных и растений наиболее доступны химические элементы именно в водорастворимой форме [14]. На долю этой фракции в урбаноземах обследуемых городов приходится до 1.8% от валового количества Cu, Zn, Cr, Mn, Ni, Co и Cd. Доля водорастворимого Pb на отдельных площадках промышленной зоны Благовещенска достигает 3.0% от его валового содержания, а в Свободном — 3.8%. В урбаноземах Благовещенска в водорастворимую фракцию (в мг/кг) боль-

ше переходят (в среднем) Ni и Co, Свободного — Pb, Cu и Cr, а Белогорска — Mn.

II. Специфически сорбированная фракция ТМ. В данной фракции в урбаногемах трех городов в 10–100 раз больше подвижных форм ТМ, чем в водорастворимой, а Mn — до 400 раз, что делает загрязнение почв этими элементами наиболее опасным. Наибольшей подвижностью в ацетатно-аммонийной вытяжке отличались Zn и Mn, наименьшей — Cr и Cu. Для Mn и Zn зафиксировано превышение ПДК на двух площадках Благовещенска, для Pb — на шести, в основном, это площадки промышленной и транспортной зон.

В урбаногемах Свободного отмечено незначительное превышение ПДК для данной фракции по Cu и Pb. В урбаногемах Белогорска превышение ПДК для ТМ в специфически сорбированной фракции не зафиксировано. Таким образом, наибольшая доля ТМ в данной фракции выявлена для Zn, Cd, Pb и Mn, что может приводить к накоплению этих металлов в растениях, а наименьшая — для Cu и Cr.

III. Фракция ТМ, связанная с аморфными оксидами и гидроксидами Fe и Mn, характеризует содержание потенциально-подвижных форм ТМ. В урбаногемах Благовещенска среди элементов в этой фракции первое место занимает Mn, его концентрация достигает 660 мг/кг, что составляет 80% от его валового количества. Следующий по содержанию в данной фракции — Zn, концентрация которого достигает 74 мг/кг (60% от валового). Подобная картина наблюдается и для почв Свободного и Белогорска, где доля соединений Mn в III фракции достигает 80% от валового содержания в Белогорске и 92% — в Свободном. Доля Zn на некоторых площадках Белогорска доходит до 74% и до 79% — в Свободном, а доля Co — до 72% от его валового содержания.

Концентрации соединений Zn, Cr, Ni, Co, Cd в III фракции преобладают в урбаногемах Свободного, превышая их содержания в урбаногемах Благовещенска и Белогорска до 3 раз. Возможно, это связано с переувлажнением почв Свободного во время пробоотбора, когда количество осадков было почти в 2 раза больше, чем в Благовещенске и Белогорске.

При переувлажнении происходит частичное разрушение почвенных конкреций и восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , соединения которого более подвижны, а вместе с ними освобождаются и соединения других ТМ, соосажденных с оксидами и гидроксидами Fe и Mn [8]. Таким образом, в урбаногемах исследованных городов наиболее преобладающими в III фракции являются Mn, Zn, Co, Pb и Ni, а наименее — Cr и Cu.

IV. Фракция ТМ, связанных с органическим веществом почв. Для IV фракции в урбаногемах трех городов характерно более высокое содержание

Cu и Pb. Их доля достигает 42% и 27% от валового количества, соответственно. Средние концентрации Cu, Cr, Ni и Co в данной фракции больше в урбаногемах Свободного. В урбаногемах Благовещенска только содержание Pb в IV фракции больше в 2.5 раза, чем в других городах.

Наибольшее сродство ТМ с данной фракцией почв характерно для Cu, Pb, Zn и Ni. Наименее связаны с органическим веществом почвы Mn и Cr.

V. Остаточная фракция ТМ. В остаточной фракции урбаногемов обследуемых городов больше удерживается Cr, в городах Благовещенск и Белогорск — Cu, до 98% от валового содержания, в то время как в Свободном доля Cu в этой фракции составляет только 65% от валового количества. В урбаногемах Благовещенска содержание Pb и Cd в инертной фракции достигает 90% — в селитебной зоне и 75% — в промышленной. Доля Ni, Co и Zn в остаточной фракции урбаногемов трех городов варьирует от 1.5 до 90% в зависимости от типа почв и характера загрязнения, доля Mn не более 40%.

Доля ТМ, прочно закрепленных в кристаллических решетках минералов почвы, убывает в ряду: $Cr > Cu > Cd > Ni > Pb > Co > Zn > Mn$.

Техногенное загрязнение урбаногемов способствует увеличению доли подвижных форм ТМ; по сравнению с фоновыми территориями, снижается доля ТМ в остаточной фракции и увеличивается их содержание в специфически сорбированной фракции, во фракциях, связанных с аморфными соединениями Fe и Mn и органическим веществом. Это объясняется тем, что ТМ, попадая в почву, взаимодействуют с глинистыми минералами, гидроксидами и оксидами железа и марганца, органическим веществом, меняя свою подвижность.

Для оценки потенциальной подвижности тяжелых металлов Д.В. Власовым [4] был предложен коэффициент подвижности MFp и следующие критерии риска включения ТМ в пищевые цепи: риск отсутствует — менее 5%, низкий — 5–25%, средний — 25–50%, высокий — 50–75%, очень высокий — более 75%.

В почвах трех городов наибольшую потенциальную опасность среди изученных элементов представляют Zn, Cd и Mn, MFp которых соответствует высокому уровню опасности (табл. 2). Средний риск включения в пищевые цепи характерен для Pb, Ni, Co, в Свободном добавляется Cu.

Кислоторастворимые формы ТМ. Для оценки уровня техногенного загрязнения городских почв было использовано отношение содержания ТМ в вытяжке 1 М HCl к их валовому содержанию, выраженный в процентах [3].

В урбаногемах трех городов содержится 9–72% кислоторастворимых форм Cu; 5.8–85% — Zn; 14–73% — Mn; 0.3–27% — Cr; 6–43% — Ni; 5–54% — Co;

Таблица 2. Потенциальная подвижность ТМ в почвах городов, %

Города	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Pb	Cd
Благовещенск	16	58	64	11	34	41	40	70
Белогорск	19	53	67	6	27	48	43	—
Свободный	45	56	73	14	44	50	37	36

9-74% — Pb; 10-66% — Cd, что в 3–10 раз больше фоновых показателей. Повышенная доля ТМ, экстрагируемых 1 М HCl, указывает на техногенность происхождения элемента.

Наибольший вклад техногенной составляющей в валовое содержание ТМ в урботехноземах в Благовещенске вносит Zn, тогда как в Белогорске и Свободном — Pb, а наименьший во всех городах — Cr (табл. 3).

Доля кислоторастворимых форм ТМ, от валового содержания, для разных элементов различна и убывает в ряду: Благовещенск: $Zn > Pb > Mn > Cu > Cd > Co > Ni > Cr$; города Белогорск и Свободный: $Pb > Mn > Cu > Zn > Co > Ni > Cr > Cd$.

Таким образом, Zn, Pb, Mn, Cu — основные техногенные загрязнители урбаноземов исследуемых городов. Для всех исследуемых элементов, кроме хрома, наблюдается связь между валовым содержанием ТМ и их кислоторастворимыми формами, что подтверждается корреляционным анализом (табл. 4).

Максимальный процент кислоторастворимых форм ТМ наблюдается на тех же площадках городов, где отмечено повышенное валовое содержание ТМ, — это промышленные зоны и районы с наибольшим транспортным потоком.

На фоновых участках трех городов ТМ находятся в прочнофиксированном состоянии, поэтому солянокислая вытяжка извлекала, в среднем, до 15% элементов. Доля кислоторастворимых форм ТМ на фоновых участках убывает в ряду: $Cu > Mn > Zn > Ni \sim Co$.

Соединения ТМ, поступившие в почву из техногенных источников, постепенно трансформируются и перераспределяются между теми почвенными компонентами, взаимодействие с которыми наиболее характерно для данного ТМ [10]. Количество ТМ, извлекаемых из почвы при последовательном экстрагировании и с помощью 1 М соляной кислоты, показало преимущественные пути перехода ТМ из состава почвенных компонентов в солянокислую вытяжку. На рис. 1 показаны зависимости, выявленные для почв Благовещенска.

С возрастанием техногенного привноса ТМ, которое определяется содержанием кислоторастворимой формы, происходит аккумуляция Mn в наибольшей степени во фракции, связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn (рис. 1).

Cu в наибольшей степени переходит в солянокислую вытяжку из состава органических почвенных компонентов. Для Cu наблюдается связь между ее содержанием в 1 М HCl вытяжке с содержанием во фракции, связанной с органическим веществом почв (см. рис. 1). В промышленной зоне Благовещенска доля подвижных соединений Cu в данной фракции достигает на отдельных площадках 42% от ее валового содержания.

Cr, Co, Ni образуют устойчивые соединения как с органической, так и с минеральной частью почвы, что выразилось в относительно высокой процентной доле фракций, связанных с органическим веществом и гидроксидами Fe и Mn (см. рис. 1). При увеличении содержания кислоторастворимых форм Cr, Co, Ni в почвах увеличивается содержание этих элементов во фракциях, связанных с органическим веществом и с железистыми минералами.

Для Zn проявилась связь между его содержанием в кислотной вытяжке и во фракции, связанной с гидроксидами Fe и Mn (см. рис. 1). Техногенное воздействие в урбоэкосистеме способствует увеличению накопления Zn и в

Таблица 3. Кислоторастворимые формы ТМ в урбаноземах городов, % от валового содержания

Элемент	Благовещенск ($n = 66$)	Белогорск ($n = 20$)	Свободный ($n = 20$)
Cu	(8.9–58.3) 29.4 ± 12	(15.2–72.2) 36.0 ± 19	(22.0–54.0) 36.9 ± 10
Zn	(11.3–85.4) 53.7 ± 20	(13.0–48.1) 31.0 ± 13	(5.8–47.4) 26.5 ± 14
Mn	(14.5–73.5) 42.6 ± 12	(25.1–56.9) 36.2 ± 15	(25.1–62.8) 38.9 ± 13
Cr	(0.22–8.6) 3.3 ± 1.4	(1.3–18.0) 11.4 ± 6.5	(9.9–27.7) 16.3 ± 6.1
Ni	(8.2–43.0) 20.5 ± 9.0	(8.6–29.3) 20.2 ± 8.1	(6.8–30.1) 17.6 ± 10
Co	(5.0–53.7) 25.3 ± 14	(13.8–30.0) 24.0 ± 6.0	(5.0–43.0) 22.9 ± 14
Pb	(6.0–81.3) 45.9 ± 17	(9.9–72.7) 44.8 ± 20	(36.8–74.1) 55.0 ± 15
Cd	(<1.0–66.0) 29.0 ± 10	<1.0/<1.0	(<1.0–33.3) 15.9 ± 8.2

Примечания: полужирным шрифтом выделено среднее значение; в скобках — диапазон концентраций ТМ; $\pm$ — стандартные отклонения от среднего арифметического; n — число проб.

Таблица 4. Корреляционная зависимость между валовым содержанием ТМ в почвах Благовещенска и содержанием кислоторастворимых форм

ТМ в почве валовое	Кислоторастворимые формы ТМ (n = 66)							
	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Pb	Cd
Cu	0.86	0.06	0.30	0.18	0.38	0.21	0.81	–0.39
Zn	–0.02	0.99	–0.13	–0.02	–0.20	–0.10	0.50	–0.82
Mn	0.35	–0.01	0.91	0.08	0.84	0.80	0.19	–0.13
Cr	0.66	0.29	0.41	0.10	0.53	0.37	0.77	–0.63
Ni	0.28	–0.05	0.78	0.09	0.84	0.87	0.04	0.11
Co	0.42	0.06	0.89	0.01	0.87	0.85	0.24	–0.16
Pb	0.36	0.84	–0.09	0.21	–0.08	–0.14	0.84	–0.84
Cd	–0.15	–0.73	–0.08	0.32	0.01	–0.25	–0.56	0.89

Примечание: жирным шрифтом выделены значимые коэффициенты корреляции.

специфически сорбированной фракции, что представляет экологическую опасность. В специфически сорбированной фракции доля Zn в урбано-ноземах транспортной зоны Благовещенска достигает 20% от валового количества. Можно предположить, что кислоторастворимые соединения элемента при их трансформации в почве являются источником элементов, переходящих в непрочно связанные с почвой фракции.

С ростом техногенной нагрузки Pb активно взаимодействует с органическим веществом почвы и железистыми минералами. С увеличением концентрации Pb увеличилось его доля и в специфически сорбированной фракции, которая в транспортной зоне Благовещенска достигает 22% от валового содержания.

Cd характеризуется высокой подвижностью и с увеличением техногенного привноса Cd возрастает его содержание в специфически сорбированной фракции и связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn (см. рис. 1). Так, в ацетатно-аммонийную вытяжку в промышленной и транспортной зонах Благовещенска переходит до 23% Cd от валового содержания, а в оксидную – до 47%.

Таким образом, при поступлении ТМ из техногенных источников Cu закрепляется в почве преимущественно за счет взаимодействия с органическим веществом; Mn концентрируется в оксидной фракции; Cr, Co, Ni и Pb взаимодействуют как с органическим веществом, так и с гидроксидами Fe и Mn. Cd и Zn при высоких уровнях загрязнения закрепляются в почве как за счет специфической сорбции, так и за счет взаимодействия с гидроксидами Fe и Mn.

Было проведено сравнение количества ТМ, извлекаемых реагентами в подвижные фракции (I–IV), с количеством ТМ, извлекаемых 1 М соляной кислотой. Было выявлено, что количество Pb, экстрагируемое при фракционировании в почвах Благовещенска, примерно равно количе-

ству, переходящему в 1 М солянокислую вытяжку (табл. 5).

Количество Cu и Zn, переходящее в 1 М солянокислую вытяжку из почв Благовещенска, больше извлекаемых в подвижные фракции. В почвах Белогорска и Свободного солянокислой вытяжкой больше извлекается Pb, в Белогорске добавляется Cu. Для Mn, Cr, Ni, Co, Cd наблюдали обратную зависимость – при фракционировании больше извлекается этих элементов, чем переходит в солянокислую вытяжку. Превышение содержания соединений Cu, Pb и Zn в солянокислой вытяжке свидетельствует об их техногенном происхождении. Следовательно, при техногенном загрязнении почв ТМ использование 1 М солянокислого раствора позволяет извлекать из почв техногенные соединения и продукты их трансформации.

Таким образом, анализ фракционного состава ТМ выявил механизмы их закрепления в почвенных компонентах исследуемых городов. Зная механизмы закрепления ТМ в почве, можно ограничить их миграцию и доступность растениям

Таблица 5. Количество ТМ, извлеченных в I–IV фракциях и 1М соляной кислотой, мг/кг

Фракции	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Pb	Cd
Благовещенск								
I–IV фракции	3.63	34.5	343	4.50	7.05	5.90	16.8	0.38
1 М HCl	6.06	38.0	243	1.34	4.60	3.10	16.7	0.24
Белогорск								
I–IV фракции	3.80	35.0	361	5.70	5.05	3.20	18.0	–
1 М HCl	15.2	19.3	183	3.39	3.50	1.20	21.0	–
Свободный								
I–IV фракции	10.3	42.0	398	6.64	10.4	7.10	16.9	0.34
1 М HCl	8.06	24.5	176	3.30	3.30	2.70	23.8	0.17

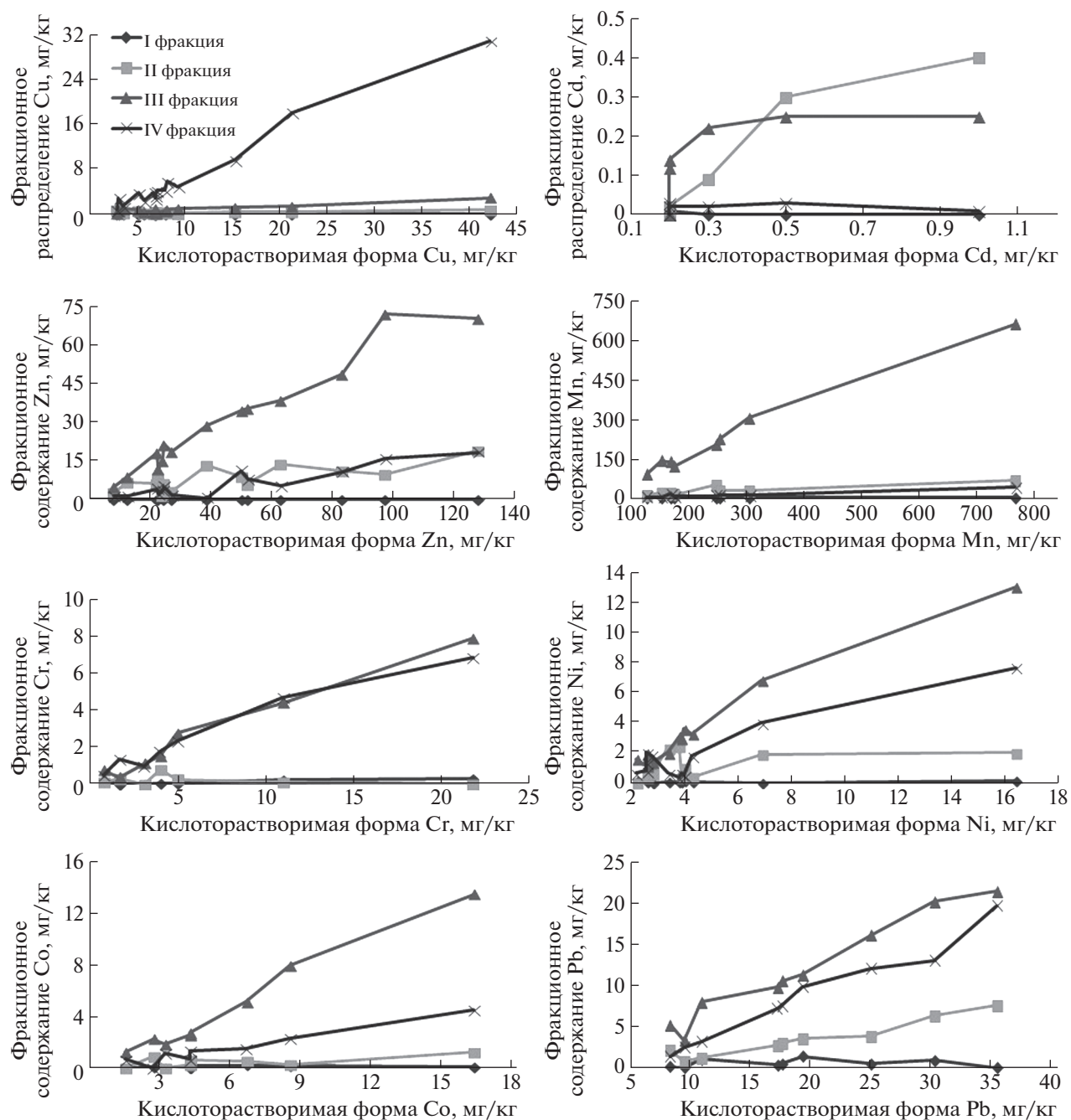


Рис. 1. Зависимость между содержаниями ТМ в экстракте 1М соляной кислоты и их содержаниями во фракциях: I – водорастворимой; II – специфически сорбированной, III – связанной с гидроксидами Fe и Mn, IV – связанной с органическим веществом.

при формировании почвогрунтов при озеленении городов. Например, для связывания избыточного количества мобильных форм ТМ, закрепленных в большей степени во фракции, связанной с органическим веществом почв (Cu, Cr, Pb, Ni, Co), можно применять гуминовые препараты. Повышенное содержание элементов, преобладающих во фракции, связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, (Zn, Mn, Cd) можно сни-

зить известкованием или внесением цеолитов. Глинистые минералы оказывают существенное влияние в закреплении соединений ТМ в почвах, поэтому при формировании почвогрунтов целесообразно внесение глины. Это особенно актуально для рекреационных зон исследованных городов, которые по экологическому состоянию почвенно-растительного покрова не соответствуют требованиям, предъявляемым к зонам отдыха.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что основными загрязнителями почв трех городов, относительно фона, являются соединения Pb, Zn, Cu и Mn. Наибольший вклад техногенной составляющей, по содержанию кислоторастворимых форм, в валовое содержание ТМ в урбанизированных почвах Благовещенска отмечен для Zn, Pb и Mn, а Белогорска и Свободного — для Pb и Cu.

2. Анализ фракционного распределения ТМ показал, что в урбанизированных почвах поступающие в почву металлы закрепляются, в основном, в следующих фракциях:

Cu — во фракции, связанной с органическим веществом;

Mn — связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn;

Zn и Cd — связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и специфически сорбированной;

Ni, Co, Pb и Cr — связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом почв.

С возрастанием техногенной нагрузки уменьшается содержание элементов в остаточной фракции и увеличивается доля подвижных форм ТМ.

3. В почвах трех городов, по сравнению с фоновой почвой, увеличилась потенциальная подвижность тяжелых металлов. Наибольшую опасность среди изученных элементов представляют Zn, Cd и Mn, коэффициент подвижности которых соответствует высокому уровню опасности. Средний риск включения в пищевые цепи отмечен для Pb, Ni, Co.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амурстат, территориальный орган федеральной службы. URL: <http://amurstat.gks.ru>.
2. Бородин Н.А. Техногенное загрязнение тяжелыми металлами урбанизированных почв Амурской области // Вестник ДВО РАН. 2018. № 2. С. 43–49.
3. Бородин Н.А. Оценка техногенного загрязнения по содержанию кислоторастворимых форм тяжелых металлов в урбанизированных почвах города

Свободного (Амурская область) // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16 № 1 (4). С. 1055–1058.

4. Власов Д.В. Фракционный состав цинка в почвах восточной Москвы // Комплексные проблемы техносферной безопасности. Безопасный город: матер. XII науч.-практ. конф., посв. 30-летию аварии на Чернобыльской АЭС. Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2016. С. 91–99.
5. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. 184 с.
6. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
7. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.
8. Плеханова И.О. Влияние условий увлажнения на фракционный состав соединений тяжелых металлов в агродерново-подзолистых почвах, загрязненных осадком сточных вод // Почвоведение. 2012. № 7. С. 735–743.
9. Павлова Л.М., Радомская В.И., Юсупов Д.В. Высокотоксичные элементы в почвенном покрове на территории г. Благовещенск // Экология и промышленность России. 2015. № 5. С. 50–55.
10. Пляскина О.В., Ладонин Д.В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами // Почвоведение. 2009. № 7. С. 877–885.
11. Радомская В.И., Радомский С.М., Куимова Н.Г. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Благовещенск // Вестник ДВО РАН. 2008. № 3. С. 37–43.
12. Радомская В.И., Бородин Н.А. Оценка антропогенного загрязнения почвы урбанизированной территории на примере города Благовещенска // Геоэкология. 2019. № 6. С. 79–93.
13. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
14. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 277 с.
15. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. № 51. P. 844–851.

INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC POLLUTION ON MOBILITY OF HEAVY METALS IN SOILS OF LOW-INDUSTRIAL CITIES IN AMUR REGION

N. A. Borodina^{a,##} and V. I. Radomskaya^{a,##}

^a Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Relochnyi per., 1, Blagoveshchensk, 675000 Russia

[#]E-mail: Borodina53@yandex.ru

^{##}E-mail: Radomskaya@ascnet.ru

Accumulation and distribution of heavy metals (Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Co, Pb, and Cd) have been studied in soils of the largest cities in the Amur region, i.e., Blagoveshchensk, Belogorsk and Svobodny. It was found that Pb, Zn, Cu and Mn are the main pollutants of urban soils in these three cities. Mobility of heavy metals

in urban soils was estimated comprehensively proceeding from the fractional distribution of heavy-metal compounds. The metals coming to urban soils are fixed mainly in the following fractions: Cu – in the fraction associated with organic matter; Mn – in that associated with Fe and Mn oxides and hydroxides; Zn and Cd – in the specifically adsorbed fraction associated with Fe and Mn oxides and hydroxides; Ni, Co, Pb and Cr – associated with Fe and Mn oxides and hydroxides, as well as soil organic matter. The content of elements in the residual fraction decreases, and the proportion of HM mobile forms (oxides associated with organic matter and specifically adsorbed) rise with an increase in technogenic load. The excess of Cu, Pb and Zn acid-soluble compounds' content over their total amount derived by sequential extraction indicates that town soils had been contaminated by HM compounds of technogenic origin. The largest contribution of technogenic component, in terms of acid-soluble forms' content, into the total HMs' content of Blagoveshchensk urban soils was noted for Zn, Pb and Mn, in Belogorsk and Svobodny – for Pb and Cu. In comparison with the background area, the potential mobility of heavy metals increases in urban soils. Among the studied elements, Zn, Cd and Mn, which potential mobility corresponds to a high level of risk, pose the greatest danger. The moderate risk of inclusion into food chains is typical for Pb, Ni, Co.

Keywords: heavy metals, mobility, fractional composition, urban soils, technogenic pollution

REFERENCES

1. *Amurstat, territorial'nyi organ federal'noi sluzhby*. [Amurstat, a territorial body of the federal service]. URL: <http://amurstat.gks.ru>.
2. Borodina, N.A. *Tekhnogennoe zagryaznenie tyazhelyimi metallami urbanizirovannykh pochv Amurskoi oblasti* [Technogenic pollution of urbanized soils in the Amur region by heavy metals]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk*, 2018, no. 2, pp. 43–49. (in Russian).
3. Borodina, N.A. *Otsenka tekhnogennoho zagryazneniya po sodержaniyu kislotorastvorimyykh form tyazhelykh metallov v urbanizirovannykh pochvakh goroda Svobodnogo (Amurskaya oblast')* [Assessment of technogenic pollution by the content of acid-soluble forms of heavy metals in urbanized soils of the city of Svobodny (Amur region)]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*, 2014, vol. 16, no. 1(4), pp. 1055–1058. (in Russian).
4. Vlasov, D.V. *Fraktsionnyi sostav tsinka v pochvakh vo-stochnoi Moskvy* [Fractional composition of zinc in the soils of Eastern Moscow]. *Kompleksnye problemy tekhnosfernoi bezopasnosti. Bezopasnyi gorod: materialy XII nauch.-prakt. konf., posvyashchennoi 30-letiyu avarii na Chernobyl'skoi AES*. [Complex problems of technosphere safety. Safe City. Materials of the XII Scientific and Practical Conference dedicated to the 30th anniversary of the Chernobyl AES]. *Voronezh, "Voronezh State Technical University"*, 2016, pp. 91–99. (in Russian).
5. Vodyanitskii, Yu.N. *Tyazhelye i sverkhlyazhelye metally i metalloidy v zagryaznennykh pochvakh*. [Heavy and super heavy metals and metalloids in polluted soils]. Moscow, Dokuchaev Soil Science, 2009, 184 p. (in Russian).
6. Kabata-Pendias, A. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh* [Microelements in soils and plants]. Moscow, Mir, 1989, 439 p. (in Russian).
7. Ladonin, D.V. *Soedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh – problemy i metody izucheniya* [Heavy metal compounds in soils: problems and methods of study]. *Pochvovedenie*, 2002, no. 6, pp. 682–692. (in Russian).
8. Plekhanova, I.O. *Vliyaniye uslovii uvlazhneniya na fraktsionnyi sostav soedinenii tyazhelykh metallov v agroder-novo-podzolistykh pochvakh, zagryaznennykh osadkom stochnykh vod*. [Influence of humidification conditions on the fractional composition of heavy metal compounds in agro-soddy-podzolic soils contaminated with sewage sludge]. *Pochvovedenie*, 2012, no. 7, pp. 735–743. (in Russian).
9. Pavlova, L.M., Radomskaya, V.I., Yusupov, D.V. *Vysokotoksichnye elementy v pochvennom pokrove na ter-ritorii g. Blagoveshchensk* [High-toxic elements in the soil cover in the territory of Blagoveshchensk]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2015, no. 5, pp. 50–55. (in Russian).
10. Plyaskina, O.V., Ladonin, D.V. *Zagryaznenie gorodskikh pochv tyazhelyimi metallami* [Heavy metal pollution of urban soils]. *Pochvovedenie*, 2009, no. 7, pp. 877–885. (in Russian).
11. Radomskaya, V.I., Radomskii, S.M., Kuimova, N.G. *Otsenka zagryazneniya pochvennogo pokrova g. Blagoveshchensk* [Assessment of soil cover pollution in Blagoveshchensk town]. *Vestnik DVO RAS*, 2008, no. 3, pp. 37–43. (in Russian).
12. Radomskaya, V.I., Borodina, N.A. *Otsenka antropo-gennoho zagryazneniya pochvy urbanizirovannoi territorii na primere goroda Blagoveshchenska* [Assessment of anthropogenic soil pollution of urbanized territory by the example of Blagoveshchensk town]. *Geoekologiya*, 2019, no. 6, pp. 79–93. (in Russian).
13. Saet, Yu.E., Revich, B.A., Yanin, E.P., Smirnova, et al. *Geokhimiya okruzhayushchei sredy* [Environmental geochemistry]. Moscow, Nedra, 1990, 335 p. (in Russian).
14. Syso, A.I. *Zakonomernosti raspredeleniya khimicheskikh elementov v pochvoobrazuyushchikh porodakh i pochvakh Zapadnoi Sibiri* [Regularities of distribution of chemical elements in soil-forming rocks and soils of Western Siberia]. Novosibirsk, SB RAS Publishing House, 2007, 277 p. (in Russian).
15. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem*, 1979, no. 51, pp. 844–851.