

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.41

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЫШЬЯК В ПОЧВАХ И УЛИЧНОЙ ПЫЛИ ЮГО-ВОСТОЧНОГО АДМИНИСТРАТИВНОГО ОКРУГА г. МОСКВЫ: РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2020 г. Д. В. Ладонин^а, *, А. П. Михайлова^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 12, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ladonin@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.01.2020 г.

После доработки 20.04.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Исследованы химические свойства, а также содержание кислоторастворимых и подвижных форм соединений тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы. Время исследований охватывает окончание индустриального периода (1995 г.), переходный период (2004 и 2012 гг.), а также современный постиндустриальный период развития города (2017 г.). За время проведения исследований кислотно-основные свойства почв и уличной пыли не изменились. Существенно выросло содержание обменного натрия (до 20 раз) и кальция, а также содержание органического вещества. Валовое содержание ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли имеет тенденцию к снижению из-за сокращения числа промышленных предприятий и периодической замены газонных грунтов. Среди элементов, имеющих наибольшие кларки концентрации в почвах, находятся Ag, Hg, Sb, Zn и As. В уличной пыли наблюдаются высокие кларки концентрации Sb, Zn, Hg, Ag, Cu, Pb, Mo, As, Cd, Cr и Ni. Целый ряд металлов в почвах и уличной пыли характеризуются высокой степенью извлечения кислоторастворимых форм, которая уменьшается с 1995 по 2017 гг. Отмечено уменьшение количества подвижных форм ТМ, однако в почвах и уличной пыли по-прежнему велика доля проб с превышением ПДК подвижных форм Cu, Zn и Pb.

Ключевые слова: городские почвы, урбаноземы, загрязнение, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

DOI: 10.31857/S0032180X2011009X

ВВЕДЕНИЕ

История г. Москвы насчитывает несколько веков. За это время антропогенное и техногенное воздействие на городские почвы существенно изменялось, следуя за развитием общества. За последние десятилетия Москва завершила индустриальный период своего развития, на смену которому пришел постиндустриальный период. Крупные промышленные предприятия, являвшиеся на протяжении многих лет основными загрязнителями городских почв ТМ, такие как ЗИЛ, АЗЛК, “Серп и молот”, 1-й ГПЗ, Московский шинный завод и многие другие, не только прекратили производство, но и вообще исчезли с карты города [2].

Большие объемы строительных работ, связанные с перемещением грунта, а также работы по благоустройству городской территории способствовали практически повсеместному (кроме территории городских парков и лесопарков) обновлению верхнего слоя городских почв. Это привело к тому, что накопленные в верхней части профиля городских почв загрязняющие вещества

были либо засыпаны слоем нового грунта, либо срезаны и вывезены.

Не следует думать, что проводимые мероприятия способствовали кардинальному снижению степени загрязнения почв ТМ. На территории города продолжает функционировать большое количество небольших промышленных предприятий и городские ТЭЦ. Огромный вклад в загрязнение городской среды вносит многомиллионный городской транспорт, а также транспортная инфраструктура в целом. Все это поддерживает общегородской уровень загрязнения почв.

Выпадение из атмосферы аэрозолей и микрочастиц приводит к формированию так называемой уличной или дорожной пыли, представляющей из себя их смесь с более крупными несвязанными частицами различного происхождения. Так как пробы уличной пыли отбирают с поверхности асфальтированных дорог, то опасность их “разбавления” почвенными частицами существенно уменьшается. Вследствие этого концентрация техногенных атмосферных выпадений на единицу массы

уличной пыли оказывается очень большой, что делает уличную пыль удобным объектом для изучения загрязнения городской среды.

Юго-Восточный административный округ (ЮВАО) г. Москвы вследствие своего географического расположения и сосредоточения большого числа промышленных предприятий является одним из самых загрязненных округов столицы [7].

Целью данной работы является изучение загрязнения почв и уличной пыли ЮВАО ТМ и мышьяком, а также сравнение полученных данных с результатами исследований прошлых лет, проведенных в 1995, 2004 и 2012 гг. Задачи исследования — изучение временных изменений некоторых химических почвенных свойств, влияющих на поведение ТМ и мышьяка; характеристика состояния ТМ и мышьяка на примере валового содержания и содержания их кислоторастворимых и подвижных форм соединений в почвах и уличной пыли и оценка его изменения за время проведения исследований.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 1995 г. на территории ЮВАО было заложено 36 пробных площадок для отбора проб почвы. Места для них были выбраны случайным образом. В дальнейшем на тех же пробных площадках отбирали пробы не только почвы, но и уличной пыли. Расположение пробных площадок на территории округа представлено на рис. 1. Точки отбора проб располагались на газонах, примыкающих к проезжей части улиц, пространственно связанные с ними пробы уличной пыли отбирали с ближайших к газонам участков асфальтированных дорог. На момент закладки пробных площадок почвы были классифицированы нами как урбаноземы, в соответствии с классификацией Строгановой с соавт. [10]. Данные почвы характеризуются мощным (более 50 см) горизонтом U — урбик [13]. Впоследствии, в ходе работ по благоустройству городской территории, данный горизонт был перекрыт маломощным (до 10 см) техногенным рекультивационным горизонтом RAT. По мнению Прокофьевой с соавт. [13], такие почвы следует называть урбаноземами окультуренными.

В 1995 г. отбирали только пробы почв. В 2004, 2012 и в 2017 гг. отбирали пробы почв и уличной пыли.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В отобранных пробах почв и уличной пыли определяли некоторые основные химические свойства, а также содержание различных форм соединений ТМ. Для анализа уличной пыли использовали те же методы анализа, что и для почв, в соответствии с [14].

рН водной суспензии (1 : 2.5) определяли потенциометрически со стеклянным электродом. Определение обменных оснований (Na, K, Ca, Mg) проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии после извлечения из почвы 1 М раствором хлорида аммония. Определение углерода органических соединений выполняли по методу Тюрина с фотометрическим окончанием. В полученные результаты вносили поправку, связанную с содержанием в анализируемых пробах водорастворимых хлорид-ионов [15]. Содержание хлорид-ионов в водных вытяжках (1 : 10) определяли по методу Мора.

Валовое содержание ТМ и мышьяка определяли после разложения царской водкой при кипячении в открытой посуде (в 1995 г.) и в лабораторной микроволновой печи в автоклавах среднего давления (до 30 атм.) (в последующие годы). Концентрацию элементов в полученных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Выделение из проб почв и уличной пыли кислоторастворимых (1 н. HNO_3) форм соединений ТМ и мышьяка проводили в соответствии с [14], определение концентрации ТМ в полученных вытяжках проводили в 1995 г. атомно-абсорбционным методом, в последующие годы — методом ИСП-МС.

Выделение из почв и уличной пыли подвижных форм соединений ТМ проводили с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора (ААБ) с рН 4.8 [14], определение концентрации ТМ в полученных вытяжках проводили методом ИСП-МС.

В 1995 г. были изучены химические свойства почв, валовое содержание и содержание кислоторастворимых форм ТМ в почвах [7]. В 2004 г. изучены химические свойства почв и уличной пыли, валовое содержание, содержание кислоторастворимых и подвижных форм ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли [9]. В 2012 г. определено валовое содержание ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли. И, наконец, в 2017 г. изучены химические свойства почв и уличной пыли, валовое содержание, содержание кислоторастворимых и подвижных форм ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химические свойства почв. Почвы Москвы, как и любого другого мегаполиса, подвержены сильному воздействию человека. Происходит постоянное изменение городской среды с целью развития городской инфраструктуры, строительства зданий различного назначения, рекреационных объектов и так далее. При этом осуществляются большие объемы земляных работ, связанные с

Таблица 1. Валовое содержание ТМ и мышьяка в почвах (над чертой) и уличной пыли (под чертой), мг/кг

Год	Параметр	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	Th	U
1995	Кларк в почвах [17]	135.0	59.5	488	11.3	29	38.9	70	6.83	175	1.1	0.13	0.41	0.67	460	0.07	0.5	27	9.2	3
	Медиана	<u>100</u> Н.д.	<u>50</u> Н.д.	<u>500</u> Н.д.	<u>8.0</u> Н.д.	<u>20</u> Н.д.	<u>100</u> Н.д.	<u>300</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>8.0</u> Н.д.	<u>2.0</u> Н.д.	<u>0.3</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>200</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>80</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.
	Максимум	<u>150</u> Н.д.	<u>1500</u> Н.д.	<u>1500</u> Н.д.	<u>100</u> Н.д.	<u>1000</u> Н.д.	<u>1500</u> Н.д.	<u>4000</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>500</u> Н.д.	<u>4.0</u> Н.д.	<u>30</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>800</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>600</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.
	Минимум	<u>30</u> Н.д.	<u>15</u> Н.д.	<u>300</u> Н.д.	<u>3.0</u> Н.д.	<u>15</u> Н.д.	<u>30</u> Н.д.	<u>30</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>30</u> Н.д.	<u>1.5</u> Н.д.	<u>0.1</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>100</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>15</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.	<u>Н.д.</u> Н.д.
2004	Медиана	<u>25.12</u> 37.10	<u>54.22</u> 58.17	<u>220.6</u> 390.9	<u>4.60</u> 6.07	<u>16.67</u> 26.52	<u>31.73</u> 73.35	<u>184.6</u> 257.8	<u>18.36</u> 19.91	<u>45.10</u> 110.7	<u>1.15</u> 2.23	<u>0.74</u> 0.69	<u>0.76</u> 1.10	<u>1.26</u> 4.11	<u>112.1</u> 196.1	<u>0.22</u> 0.24	<u>0.09</u> 0.12	<u>35.36</u> 96.82	<u>3.16</u> 8.14	<u>0.86</u> 1.96
	Максимум	<u>68.05</u> 55.33	<u>1452</u> 212.1	<u>1244</u> 634.2	<u>19.74</u> 11.06	<u>197.2</u> 116.8	<u>581.4</u> 312.9	<u>2239</u> 855.8	<u>70.26</u> 29.47	<u>238.0</u> 264.5	<u>11.71</u> 13.62	<u>39.30</u> 3.51	<u>42.44</u> 5.82	<u>5.02</u> 13.99	<u>963.5</u> 583.9	<u>0.93</u> 0.54	<u>0.29</u> 0.25	<u>204.1</u> 799.3	<u>7.59</u> 12.63	<u>3.13</u> 4.65
	Минимум	<u>14.32</u> 23.48	<u>25.60</u> 28.62	<u>57.83</u> 248.8	<u>2.29</u> 3.22	<u>10.06</u> 14.87	<u>14.10</u> 20.13	<u>52.72</u> 70.62	<u>12.60</u> 15.39	<u>22.74</u> 47.25	<u>0.33</u> 0.95	<u>0.19</u> 0.29	<u>0.27</u> 0.44	<u>0.21</u> 0.83	<u>32.51</u> 106.3	<u>0.07</u> 0.10	<u>0.04</u> 0.05	<u>7.20</u> 21.99	<u>1.37</u> 4.69	<u>0.53</u> 1.26
	Медиана	<u>25.24</u> 0.30	<u>43.27</u> 0.70	<u>224.9</u> 0.61	<u>3.75</u> 0.49	<u>15.16</u> 0.77	<u>33.29</u> 1.79	<u>139.5</u> 2.90	<u>21.07</u> 3.04	<u>44.40</u> 0.54	<u>0.73</u> 1.72	<u>0.63</u> 3.36	<u>0.56</u> 1.09	<u>1.06</u> 5.71	<u>108.2</u> 0.35	<u>0.35</u> 4.33	<u>0.09</u> 0.20	<u>37.31</u> 1.81	<u>2.76</u> 0.69	<u>0.72</u> 0.54
2012	Максимум	<u>43.16</u> 0.39	<u>108.9</u> 1.43	<u>624.9</u> 0.83	<u>7.74</u> 0.66	<u>31.48</u> 1.19	<u>129.7</u> 8.53	<u>1149</u> 8.79	<u>29.27</u> 3.83	<u>85.19</u> 1.13	<u>2.11</u> 3.36	<u>3.11</u> 9.89	<u>3.14</u> 4.04	<u>5.94</u> 15.95	<u>212.9</u> 0.67	<u>1.00</u> 13.08	<u>0.25</u> 0.41	<u>538.4</u> 3.84	<u>14.37</u> 1.18	<u>1.36</u> 0.76
	Минимум	<u>16.23</u> 0.21	<u>29.49</u> 0.50	<u>111.6</u> 0.42	<u>2.12</u> 0.33	<u>6.61</u> 0.48	<u>6.95</u> 0.78	<u>25.98</u> 1.40	<u>17.53</u> 2.15	<u>26.43</u> 0.35	<u>0.20</u> 0.62	<u>0.15</u> 0.95	<u>0.11</u> 0.53	<u>0.28</u> 1.61	<u>43.10</u> 0.22	<u>0.29</u> 3.71	<u>0.04</u> 0.14	<u>6.60</u> 0.71	<u>1.11</u> 0.46	<u>0.45</u> 0.45
	Медиана	<u>28.11</u> 52.57	<u>50.55</u> 81.35	<u>253.9</u> 418.5	<u>4.27</u> 8.25	<u>16.09</u> 34.99	<u>36.61</u> 105.7	<u>122.1</u> 348.6	<u>9.40</u> 11.84	<u>44.78</u> 121.3	<u>0.30</u> 2.22	<u>0.26</u> 0.36	<u>0.38</u> 0.60	<u>1.20</u> 4.22	<u>90.27</u> 155.6	<u>0.13</u> 0.20	<u>0.06</u> 0.09	<u>22.02</u> 55.67	<u>1.97</u> 4.18	<u>0.60</u> 1.34
	Максимум	<u>37.90</u> 97.68	<u>110.6</u> 107.3	<u>448.1</u> 626.3	<u>7.77</u> 11.93	<u>29.14</u> 44.20	<u>82.39</u> 216.6	<u>554.9</u> 1239	<u>14.27</u> 15.97	<u>115.3</u> 198.6	<u>1.46</u> 12.44	<u>1.82</u> 9.11	<u>2.86</u> 1.70	<u>5.14</u> 11.39	<u>145.1</u> 267.5	<u>0.37</u> 3.51	<u>0.11</u> 0.17	<u>55.38</u> 530.1	<u>4.86</u> 7.20	<u>1.28</u> 1.68
2017	Минимум	<u>21.06</u> 35.02	<u>39.10</u> 62.20	<u>154.5</u> 363.6	<u>2.75</u> 6.72	<u>10.04</u> 25.11	<u>18.82</u> 56.06	<u>62.79</u> 148.6	<u>6.30</u> 8.84	<u>28.23</u> 91.01	<u>0.02</u> 0.84	<u>0.09</u> 0.13	<u>0.15</u> 0.35	<u>0.45</u> 1.57	<u>53.64</u> 103.9	<u>0.04</u> 0.11	<u>0.04</u> 0.07	<u>7.83</u> 24.75	<u>1.12</u> 2.42	<u>0.33</u> 1.02

Примечание. Здесь и далее Н.д. — нет данных.

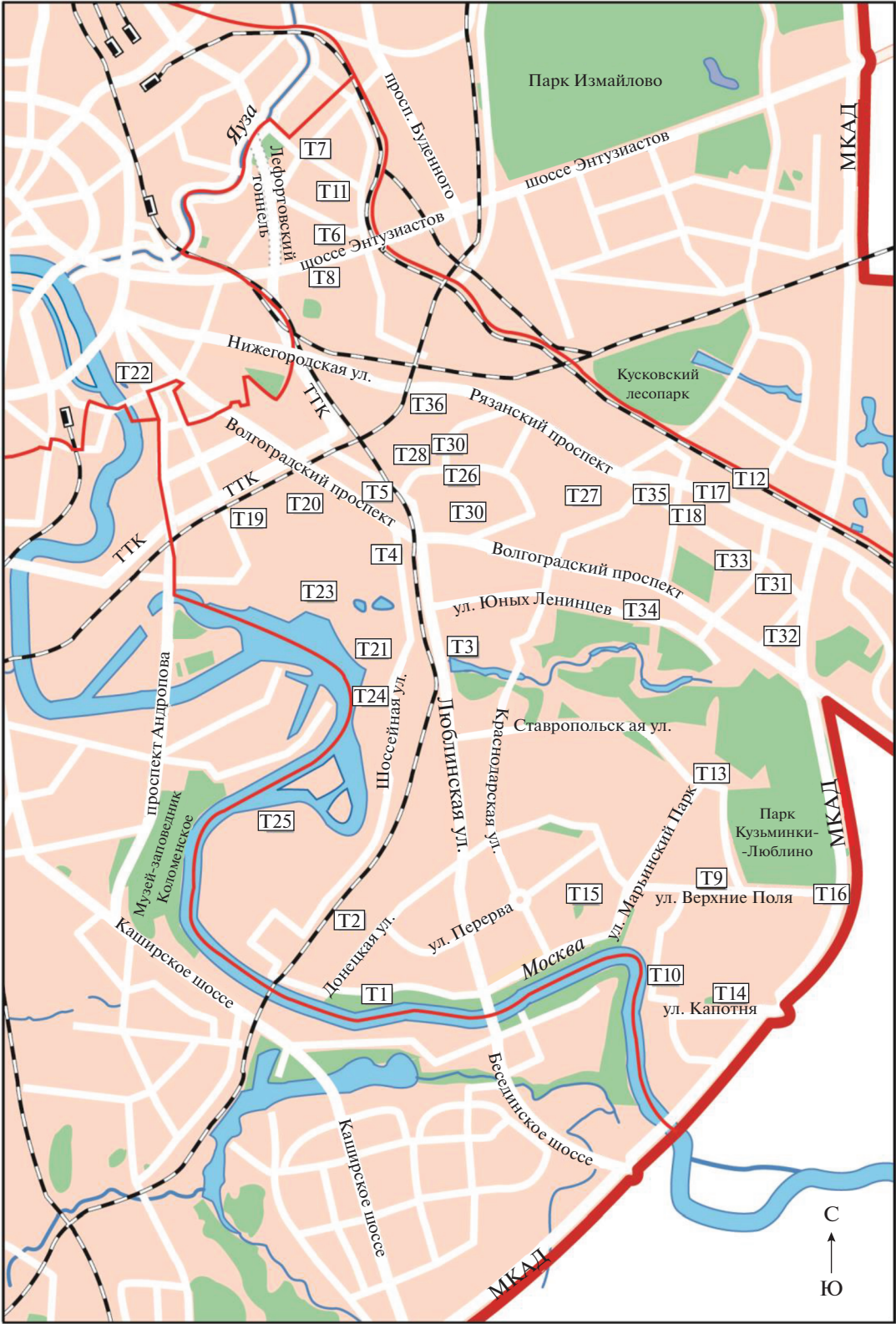


Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб почв и уличной пыли на территории ЮВАО.

привозом и размещением почв и грунтов на городской территории.

Вновь созданные почвогрунты зачастую более не имеют генетической связи с местными почвообразующими породами и, теоретически, их химические свойства могут меняться в широких пределах. Представляет интерес изменение свойств городских почвогрунтов и уличной пыли во времени, которое связано не только с поступлением на поверхность почв различных веществ, но и с земляными работами.

По состоянию на 2017 г. среднее значение *pH* водной вытяжки почв ЮВАО составлял 7.64, уличной пыли — 8.13. Сравнение результатов за разные периоды пробоотбора показывает, что какая-либо динамика *pH* водной вытяжки за все время наших исследований отсутствует. Почвы ЮВАО характеризуются слабощелочной реакцией среды, устанавливающейся в результате карбонатно-кальциевого равновесия. Величины *pH* уличной пыли на 0.5–0.6 единиц больше. Это свидетельствует о непрекращающемся поступлении на поверхность городских почв гидролитически щелочных компонентов, связанных со сжиганием топлива городскими предприятиями и ТЭЦ. Несмотря на закрытие за исследуемый период многих предприятий, подщелачивающая нагрузка на городские почвы по-прежнему остается существенной.

По состоянию на 2017 г. почвы ЮВАО содержат в среднем 12.06 смоль(экв)/кг, а уличная пыль — 10.07 смоль(экв)/кг обменных оснований (Ca, Mg, Na, K). На рис. 2 приведено содержание обменных оснований в почвах и уличной пыли ЮВАО за все время исследований.

Из графиков видно, что преобладающим обменным катионом как в почвах, так и в уличной пыли ЮВАО является кальций. В период с 1995 по 2017 гг. среднее содержание обменного кальция в почвах увеличилось вдвое. Кальций, как и натрий, входит в состав современных противогололедных реагентов [15]. Кроме того, увеличение содержания обменного кальция может быть связано с широким использованием при строительстве дорог известнякового щебня и с продолжающимся выпадением зольных компонентов на поверхность почвы. Увеличившееся количество обменных позиций в составе почвы, связанное с применением для создания газонов субстратов на основе торфа или различных компостов занимается в первую очередь катионами кальция, как самыми распространенными. Меньшее количество обменного кальция в уличной пыли, по сравнению с почвами, свидетельствует о том, что в составе пыли присутствуют не только почвенные компоненты, но и частицы другого происхождения.

Содержание обменных калия и магния невелико и вполне согласуется с данными для зональных почв южно-таежной зоны [11].

Обращает на себя внимание существенное увеличение содержания обменного натрия, достигающее в среднем 27.5% от суммы обменных оснований в почвах и 33.1% — в уличной пыли. Это является продолжением тенденции, наметившейся еще в 2004 г., и является следствием массированного применения противогололедных реагентов, содержащих ионы натрия. При этом, как и в случае с кальцием, данный катион компенсирует часть увеличившейся вследствие внесения органических компонентов емкости катионного обмена.

Содержание *органического углерода* в почвах ЮВАО по состоянию на 2017 г. составляет в среднем 10.9%, а в уличной пыли — 4.4% (рис. 3). Несмотря на широкое варьирование содержания органического углерода, наблюдается тенденция к увеличению его содержания в почвах по сравнению с 1995 и 2004 гг. Это связано с повсеместным применением при замене газонных грунтов торфо-песчаных смесей и компостов с высоким содержанием органического вещества.

Таким образом, анализ химических свойств почв показал, что в почвах ЮВАО г. Москвы сохраняются условия для прочного закрепления ТМ, выражающиеся в сохранении слабощелочной реакции среды, а также в увеличении поглощательной способности почв и содержания органического вещества. Уличная пыль по сравнению с почвами обладает иными, менее благоприятными химическими свойствами, заключающимися в меньших емкостях поглощения и содержании органического вещества, но отличается более высокими значениями *pH*.

Валовое содержание ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли ЮВАО приведено в табл. 2. Графическая оценка полиэлементного загрязнения почв ТМ по величинам валового содержания затруднена, так как приходится иметь дело с содержаниями разных элементов, различающимися на порядки. Нормирование содержания ТМ проводили путем расчета кларков концентрации, используя данные по среднему содержанию элементов в почвах, приведенные в работе Кабата–Пендиас [17]. Кларки концентрации ТМ и мышьяка в почвах и уличной пыли были ранжированы в порядке их убывания по данным 2017 г.

Валовое содержание элементов в почвах (рис. 4) показывает, что по состоянию на 2017 г. произошло его существенное уменьшение по сравнению с предыдущими периодами пробоотбора. Это может быть связано не только со снижением техногенного воздействия, но и, скорее всего, отражает результат замены газонных грунтов на субстраты с меньшим содержанием литогенных составляющих. Этот факт подтверждают и в целом достаточно низкие

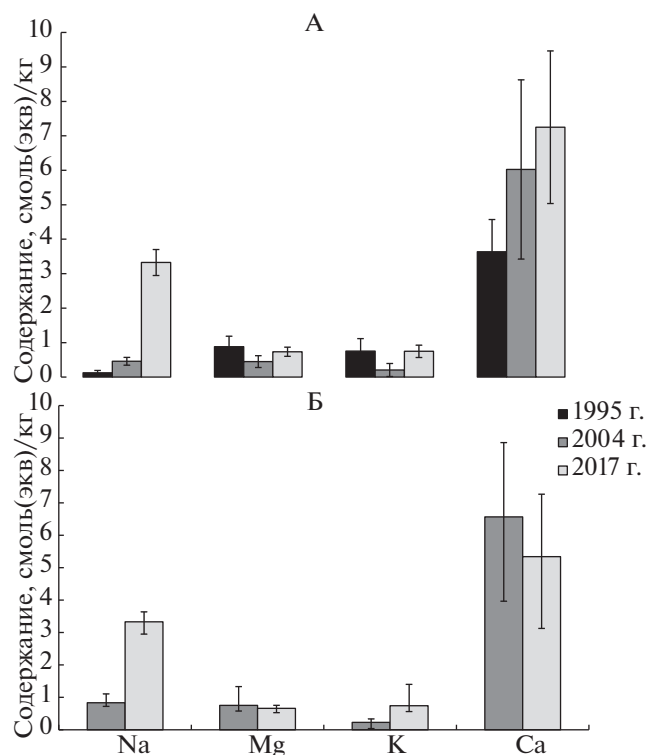


Рис. 2. Содержание обменных оснований в почвах (А) и уличной пыли (Б) ЮВАО, смоль(экв)/кг, средние и стандартные отклонения.

величины кларков концентрации вследствие разбавления природной почвенной массой песком, входящим в состав песчано-торфяных смесей.

Сравнивая содержание ТМ и мышьяка в почвах ЮВАО в 2017 г. с предыдущими периодами пробоотбора, можно сказать, что произошло существенное уменьшение содержания в почве Ag, Hg, Sb, Zn, As, Cd, Pb, Mn, Mo, V, Sr и Ba.

Вместе с тем можно выделить закономерности, показывающие, что исследуемые почвы продолжают испытывать определенное техногенное воздействие. Все элементы по величинам кларков концентрации можно разделить на три группы (по состоянию на 2017 г.). В первую группу попадают Ag, Hg, Sb, Zn и As, имеющие самые высокие кларки концентрации в почвах ЮВАО (>1). По данным различных исследователей [1, 4], повышенное содержание в почвах городов Ag, Hg и As является весьма характерным. Вследствие процессов техногенеза, даже при отсутствии в городе предприятий цветной металлургии, содержание этих элементов может на порядок превышать средние величины для почв.

Такие элементы, как Sb и Zn, в настоящее время являются одними из основных загрязняющих городскую среду веществ, связанных своим происхождением с транспортом и городской инфра-

структурой. Sb, наряду с Cu, является одним из основных компонентов автомобильных тормозных колодок и дисков сцепления [16], при износе которых она поступает на окружающие дороги территории. Zn поступает в почвы в большом количестве в результате износа автомобильных шин, а также при внешнем воздействии на оцинкованные дорожные ограждения, столбы и другие металлоконструкции, которых в последнее время в городе стало очень много [5]. Естественно, поступление обсуждаемых элементов в почву превосходит уменьшение содержания этих элементов вследствие разбавления песком и приводит к росту их кларков концентрации.

Вторая группа элементов в почвах ЮВАО — это Cu, Cd, Cr, Pb, Ni и Mn с кларками концентрации от 0.5 до 1.0. Pb в настоящее время поступает в почвы г. Москвы исключительно с продуктами сгорания твердого топлива [6]. Если мы говорим о замене газонных грунтов, то унаследованное загрязнение, связанное с использованием в прошлом этилированного бензина, может не проявляться. Cu была обсуждена выше. Остальные элементы поступают в окружающую среду в результате износа металлических частей машин и механизмов, и, также, как и Pb, в результате сжигания твердого топлива.

Третья группа элементов имеет кларки концентрации от 0.1 до 0.4 и состоит из Co, Mo, Sr, Th, V, U, Ba и Tl. Очевидно, данные элементы если и поступают в почвы ЮВАО, то только в незначительном количестве, не сильно влияющем на содержание этих элементов в почвах.

Кларки концентрации химических элементов уличной пыли ЮВАО (рис. 5) свидетельствуют о том, что по сравнению с почвами, уличная пыль характеризуется большим содержанием в ней продуктов техногенеза. Это подтверждает наши данные, полученные ранее [6]. По величинам кларков концентраций элементов в уличной пыли, ранжированных в убывающую последовательность по данным 2017 г., все элементы также можно разделить на 3 группы. В первую группу с величинами кларков концентрации >2.8 входят Sb, Zn, Hg, Ag, Cu. За исключением Cu, список элементов такой же, как и в случае почв, но величины кларков концентрации гораздо более высокие. Во вторую группу попадают элементы с кларками концентрации от 2.1 до 1.0. Это Pb, Mo, As, Cd, Cr и Ni. Кроме Mo и As, список также совпадает со второй группой элементов для почв. И, наконец, в третью группу наименее накапливающихся в уличной пыли элементов попадают Mn, Co, Sr, Th, U, V, Ba и Tl — также почти, как в рассмотренных выше почвах. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [3, 18].

По состоянию на 2017 г., по сравнению с предыдущими периодами пробоотбора, в уличной пыли существенно выросло содержание Sb, Zn, Cu, Mo, Cr и Ni. Это отражает сохраняющийся высокий уровень полиэлементного техногенного воздействия на территорию города.

Можно сделать вывод о том, что почвы и уличная пыль представляют собой объекты, в которых есть общие черты, касающиеся как их происхождения (в составе пыли много почвенных частиц), так и влияния на них техногенного загрязнения (в составе уличной пыли концентрация современных атмосферных выпадений гораздо выше, чем в почве, но и почва, и пыль загрязняются одними и теми же химическими элементами из одних и тех же источников).

Содержание кислоторастворимых форм ТМ. Содержание кислоторастворимых (1 н. HNO_3 -вытяжка) форм ТМ и мышьяка в почвах и в уличной пыли ЮВАО приведено в табл. 2. Видно, что по большинству исследованных элементов к 2017 г. произошло уменьшение их содержания. Это может быть связано не только со снижением уровня техногенного загрязнения, но и, как в случае с валовым содержанием, с изменением химического состава вследствие замены газонных грунтов.

Для более точной оценки степени техногенного загрязнения необходимо выражать результаты в относительных единицах. Содержание ТМ и мышьяка в однонормальной азотной вытяжке, выраженное в процентах от валового со-

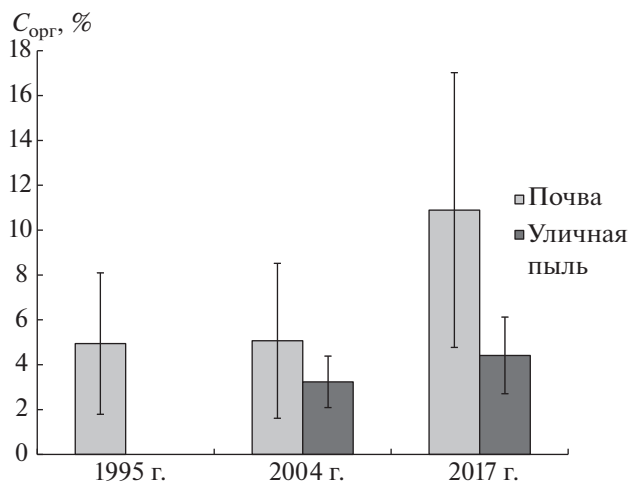


Рис. 3. Содержание органического углерода в почвах и уличной пыли ЮВАО, средние и стандартные отклонения.

держания, давно используются для экспрессной оценки степени техногенного загрязнения почв, так как не требуют для сравнения данных ни по фоновому содержанию, ни по ПДК. В сильнозагрязненных почвах 1 н. HNO_3 извлекает из почв более 90% от валового содержания элементов [8].

В табл. 3 приведена степень извлечения ТМ и мышьяка из почв и уличной пыли ЮВАО, выраженная в процентах от валового содержания. Видно, что степень извлечения существенно варьирует

Таблица 2. Содержание кислоторастворимых (1 н. HNO_3) форм ТМ и мышьяка в почвах (над чертой) и уличной пыли (под чертой) ЮВАО, мг/кг

Год	Параметр	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sb	Pb	Th	U
1995	Медиана	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	6.00	28.84	83.61	1.80	Н.д.	0.20	0.80	Н.д.	40.00	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
	Максимум	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	150.0	403.5	739.6	15.00	Н.д.	2.00	30.00	Н.д.	200.0	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
2004	Минимум	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	1.00	6.97	19.71	0.30	Н.д.	0.10	0.10	Н.д.	6.00	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
	Медиана	3.34	6.05	140.4	0.73	2.74	16.30	92.56	0.97	0.34	0.02	0.52	0.20	24.60	1.95	0.23
		10.06	20.77	311.2	4.38	10.41	75.19	325.3	Н.д.	Н.д.	Н.д.	1.16	Н.д.	67.83	Н.д.	Н.д.
2017	Максимум	7.58	610.3	292.6	4.29	84.85	343.3	5713	22.75	0.87	3.25	23.58	0.82	137.2	2.31	1.26
		22.15	99.96	606.1	7.80	31.68	310.9	1231	Н.д.	Н.д.	Н.д.	4.54	Н.д.	625.3	Н.д.	Н.д.
	Минимум	0.37	0.35	15.74	0.16	1.24	1.58	2.19	0.06	0.28	0.00	0.14	0.13	1.09	1.90	0.11
		7.85	10.45	181.8	2.53	3.15	22.34	91.14	Н.д.	Н.д.	Н.д.	0.56	Н.д.	16.49	Н.д.	Н.д.
2017	Медиана	6.81	8.70	278.0	2.69	7.35	38.73	106.8	2.31	0.05	0.01	0.47	0.14	18.48	0.07	0.47
		3.31	6.29	129.6	1.33	3.72	20.16	105.6	0.72	0.08	0.01	0.11	0.14	10.07	0.06	0.28
	Максимум	11.69	118.8	559.1	8.08	27.06	120.1	481.7	5.32	0.12	1.82	4.36	0.26	62.54	0.25	0.88
		9.99	44.22	509.8	5.24	9.80	118.2	814.8	1.94	0.48	1.23	0.47	0.36	136.0	0.19	0.47
2017	Минимум	3.18	2.96	134.0	1.56	4.43	19.15	49.39	0.76	0.03	0.00	0.17	0.05	9.59	0.04	0.17
		1.31	2.20	44.78	0.35	1.45	4.69	30.62	0.26	0.03	0.00	0.05	0.04	2.58	0.02	0.13

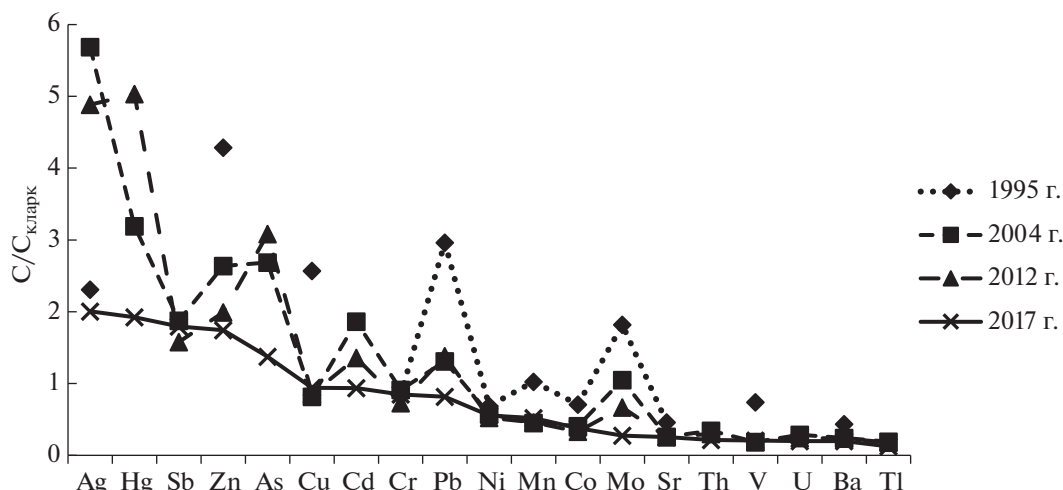


Рис. 4. Кларки концентрации ТМ и мышьяка в почвах ЮВАО (медианные значения).

как для разных периодов пробоотбора, так и для разных элементов. Так, в почвах в 2004 г. по сравнению с 1995 г. существенно увеличилась доля кислоторастворимых соединений Ni, Cu, Zn и Pb. В 2017 г. оставалась столь же высокой доля извлечения Ag; практически не изменилась или уменьшилась доля извлечения V, As, Cr, Mo, Sb, Th; увеличилась доля извлечения Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb и U. Очень высокую степень извлечения, указывающую на техногенное происхождение извлекаемых из почвы ТМ, имеют Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, U.

В уличной пыли в 2017 г. по сравнению с 2004 г. уменьшилась или практически не изменилась степень извлечения V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb. По сравнению с почвами, очень высоких значений степени извлечения в уличной пыли не наблюдается, но отдельные максимальные значения, достигающие 100%, наблюдаются для Mn, Cu, Zn и Ag.

Сравнивая результаты определения кислоторастворимых форм ТМ и мышьяка в уличной пыли и в почвах, видно, что данные объекты характеризуются различными наборами химических элементов, имеющими предположительно преимущественно техногенное происхождение. Этого не было заметно по результатам валового анализа.

Содержание подвижных форм ТМ. Содержание подвижных (извлекаемых ААБ с рН 4.8) форм соединений ТМ в почвах и уличной пыли приведено в табл. 4. Сравнивая результаты, полученные в 2004 и в 2017 гг., видно, что в содержании подвижных форм ТМ произошли изменения. Медианное содержание всех изученных нами элементов в почвах и в уличной пыли за период исследований существенно уменьшилось. Это говорит о том, что современное поступление загрязняющих веществ

на поверхность почвы, очевидно, сокращается, что согласуется с данными по степени извлечения из пыли кислоторастворимых форм ТМ.

Несмотря на уменьшение содержания подвижных форм ТМ, оно по-прежнему остается достаточно высоким. Представляет интерес оценка превышения ПДК подвижных форм и его изменение в период с 2004 по 2017 гг. В табл. 5 приведена процентная доля точек пробоотбора с превышением ПДК. В почвах превышение ПДК для кобальта не фиксировалось ни в 2004, ни в 2017 гг. Для Cr, Mn, Ni, Cu и Pb к 2017 г. произошло существенное уменьшение количества случаев превышения ПДК, причем у Mn, Cu и Pb случаи превышения сохраняются и в 2017 г. Для Zn, несмотря на сокращение содержания подвижных форм, характерна очень высокая (90%) доля почв с превышением ПДК. Аналогичная картина для этого элемента наблюдается и в уличной пыли. Это говорит о том, что Zn являлся в прошлом и остается сейчас элементом, интенсивно загрязняющим городскую среду.

Уличная пыль по превышению ПДК характеризуется в целом теми же закономерностями, что и почвы. Обращает на себя внимание тот факт, что сокращение доли случаев с превышением ПДК происходило в больших масштабах, а также то, что доля случаев с превышением ПДК свинца в 2017 г. оставалась такой же высокой, как и в 2004 г.

Сохранение высокой доли случаев с превышением ПДК подвижных форм ТМ в 2017 г. связано с сохранением техногенного воздействия (в первую очередь Zn). Кроме того, при устройстве газонов и замене газонных грунтов в соответствии с постановлением Правительства г. Москвы № 743-ПП от 2002 г., содержание подвижных форм ТМ не контролируется. Следовательно, превышения ПДК могут быть и не связаны с техногенным воздействием на почвы на территории города.

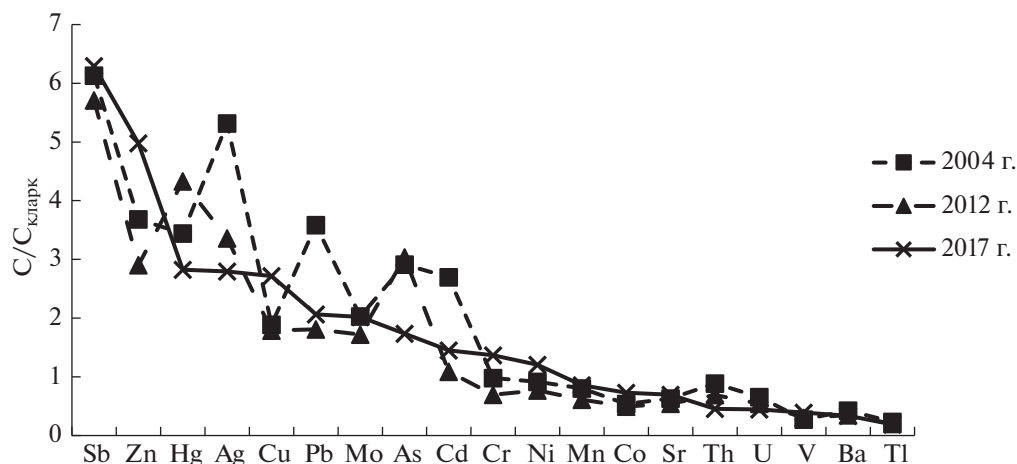


Рис. 5. Кларки концентрации ТМ и мышьяка в уличной пыли ЮВАО (медианные значения).

Следует признать, что в целом произошло сокращение техногенного воздействия на городскую территорию, выражающееся в уменьшении числа случаев превышения ПДК подвижных форм ТМ в почвах и уличной пыли ЮВАО.

ВЫВОДЫ

1. Исследуемые городские почвы характеризуются химическими свойствами, отличающимися от зональных почв, расположенных за территорией города. Величины pH водной вытяжки отражают

слабощелочные условия, соответствующие карбонатно-кальциевому равновесию. Изменение городской среды, в том числе замена газонов и применение противогололедных реагентов, приводит к изменению катионо-обменных свойств почв. В период с 1995 по 2017 г. произошло существенное увеличение содержания обменных натрия (в 27 раз) и кальция (в 2 раза) в почвах, а также обменного натрия (в 4 раза) в уличной пыли ЮВАО г. Москвы. Содержание органического углерода за тот же период в почвах ЮВАО возросло в 2 раза, в уличной пыли – на 25%.

Таблица 3. Содержание кислоторастворимых форм соединений ТМ и мышьяка в почвах (над чертой) и уличной пыли (под чертой) ЮВАО, % от валового содержания

Год	Параметр	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sb	Pb	Th	U
1995	Медиана	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	15	64	28	Н.д.	Н.д.	6	Н.д.	Н.д.	63	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
	Максимум	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	30	70	66	Н.д.	Н.д.	100	Н.д.	Н.д.	70	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
2004	Минимум	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	10	60	18	Н.д.	Н.д.	1	Н.д.	Н.д.	40	Н.д.	Н.д.
		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.
	Медиана	23	27	63	20	28	68	73	15	73	2	100	22	75	71	42
		30	41	87	72	39	100	100	Н.д.	Н.д.	Н.д.	100	Н.д.	76	Н.д.	Н.д.
2004	Максимум	37	59	80	52	65	100	100	32	100	100	100	48	100	100	70
		48	100	100	100	69	100	100	Н.д.	Н.д.	Н.д.	100	Н.д.	100	Н.д.	Н.д.
	Минимум	2	2	7	1	2	6	3	10	19	0.1	61	11	7	28	7
		16	10	39	36	9	25	36	Н.д.	Н.д.	Н.д.	24	Н.д.	20	Н.д.	Н.д.
2017	Медиана	24	18	100	64	49	100	95	22	15	4	98	11	88	4	74
		7	8	32	16	12	21	31	6	4	2	20	3	18	1	20
	Максимум	41	100	100	100	97	100	100	52	100	100	100	17	100	12	100
		18	55	99	54	22	100	96	15	18	100	53	6	50	5	32
2017	Минимум	11	6	60	35	27	57	52	10	4	1.0	15	2	46	1	28
		3	3	9	4	4	5	8	2	1	0.2	7	1	5	1	9

Таблица 4. Содержание подвижных форм ТМ (ААБ с рН 4.8) в почвах (над чертой) и уличной пыли (под чертой) ЮВАО, мг/кг

Год	Параметр	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
2004	Медиана	0.23	1.35	79.64	0.22	1.75	3.21	88.86	37.62	0.81	73.40	6.67
		0.35	1.88	118.8	0.68	2.22	10.29	152.8	78.04	0.77	49.18	28.97
	Максимум	0.62	2.46	172.4	1.17	65.35	121.2	1625	137.0	31.14	273.8	49.63
		0.82	5.31	221.2	1.25	5.50	41.64	446.7	153.7	3.16	79.00	359.9
	Минимум	0.08	0.46	33.65	0.13	0.41	0.59	15.06	13.94	0.22	43.51	1.26
		0.12	0.83	81.79	0.30	1.20	1.73	45.95	29.57	0.27	27.31	3.40
2017	Медиана	0.07	0.88	22.56	0.12	1.04	0.96	18.15	28.32	0.15	23.83	1.73
		0.19	1.12	26.64	0.23	1.59	2.17	28.46	22.58	0.08	9.75	18.48
	Максимум	0.33	1.55	124.4	0.28	3.97	7.41	100.2	104.2	1.74	40.42	6.55
		0.81	1.84	58.69	0.50	2.84	7.85	142.5	45.42	0.24	29.18	62.54
	Минимум	0.04	0.62	8.34	0.05	0.59	0.47	7.71	13.04	0.09	13.43	0.36
		0.06	0.71	8.04	0.07	0.55	0.45	7.60	6.82	0.04	3.47	9.59

Таблица 5. ПДК подвижных форм ТМ (ААБ с рН 4.8) и доля проб с превышением ПДК

Параметр	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
ПДК для подвижных форм, мг/кг	6	100	5	4	3	23	6
Доля проб почв с превышением ПДК, %, 2004	6	33	0	19	56	94	58
Доля проб почв с превышением ПДК, %, 2017	0	3	0	0	1	90	18
Доля проб уличной пыли с превышением ПДК, %, 2004	0	0	0	5	25	100	98
Доля проб уличной пыли с превышением ПДК, %, 2017	0	0	0	0	1	90	100

2. Валовое содержание ТМ в почвах и уличной пыли ЮВАО постепенно уменьшается в результате сокращения числа промышленных предприятий — источников загрязнения почв ТМ и замены газонных грунтов. Вместе с тем эксплуатация большого количества автомобилей и деятельность предприятий, сжигающих твердое топливо, приводит к тому, что по состоянию на 2017 г. в почвах ЮВАО наблюдаются высокие содержания Ag, Hg, Sb, Zn и As. Уличная пыль характеризуется более высоким содержанием продуктов техногенеза. Содержание Sb, Zn, Hg, Ag, Cu, Pb, Mo, As, Cd, Cr и Ni в уличной пыли превышает среднее содержание элементов в почвах.

3. Использование 1 н. азотнокислой вытяжки позволяет более полно оценить степень техногенного загрязнения почв ТМ. Целый ряд элементов в почвах и уличной пыли ЮВАО характеризуется высокой степенью извлечения кислоторастворимых форм, что свидетельствует о высокой доле техногенных соединений. Однако на протяжении всего периода исследований данный показатель постепенно уменьшается.

4. Содержание подвижных форм ТМ в почвах и уличной пыли ЮВАО в ряде случаев продолжает оставаться высоким. Однако в период с 2004 по 2017 гг. медианное содержание подвижных форм всех изученных нами элементов в почвах и в улич-

ной пыли существенно уменьшилось. Также произошло снижение доли проб почв и уличной пыли с превышением ПДК подвижных форм соединений ТМ. По состоянию на 2017 г. в почвах ЮВАО зафиксировано превышение ПДК для Mn, Cu, Zn и Pb, в уличной пыли — для Cu, Zn и Pb. Обращает на себя внимание высокая (90–100%) доля проб с превышением ПДК для цинка в почвах и уличной пыли, и для свинца — в уличной пыли.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-50093.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А., Алексеев А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв сельских ландшафтов. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2013. 388 с.
2. Битюкова В.Р., Саульская Т.Д. Изменение антропогенного воздействия производственных зон Москвы в постсоветский период // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2017. № 3. С. 34–41.

3. Капустина И.С., Кошелева Н.Е. Анализ свойств и концентраций тяжелых металлов в дорожной пыли на территории ЮВАО г. Москвы // Мат-лы междунар. симп. Инженерная экология – 2019. Инженерная экология. Вып. X. Московское НТО радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова. М., 2019. С. 246–251.
4. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
5. Ладонин Д.В. Загрязнение почв тяжелыми металлами, связанное с автотранспортом // Мат-лы Всеросс. научн. конф. Химическое и биологическое загрязнение почв. Пушкино, 2018. С. 29–32.
6. Ладонина Н.Н., Ладонин Д.В., Наумов Е.М., Большаков В.А. Загрязнение тяжелыми металлами почв и травянистой растительности Юго-Восточного административного округа г. Москвы // Почвоведение. 1999. № 7. С. 885–893.
7. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Изотопный состав свинца в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы // Почвоведение. 2009. № 1. С. 106–118.
8. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Под ред. Зырина Н.Г. и Малахова С.Г. М.: Гидрометеиздат, 1981. 109 с.
9. Пляскина О.В., Ладонин Д.В. Загрязнение городских почв тяжелыми // Почвоведение. 2009. № 7. С. 877–885.
10. Почва. Город. Экология / Под ред. Добровольского Г.В. М.: Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
11. Почвы Московской области и их использование. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2002. Т. 1. 500 с.
12. Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155–1164.
13. Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А. Систематика почв и почвообразующих пород Москвы и возможность их включения в общую классификацию // Почвоведение. 2011. № 5. С. 611–623.
14. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
15. Хомяков Д.М. Хлорид натрия в противогололедных реагентах // Дорожная держава. Информ.-изд. центр “Держава”. СПб., 2019. № 93. С. 70–73.
16. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 2491–2504.
17. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Plants and Soils. Fourth Edition. CRC Press, 2011. 505 p.
18. Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Nabelkina K.S., Ryzhov A.V. Physicochemical properties of road dust in Moscow // Geography, environment, sustainability. 2019. № 12(4). P. 96–113.

Heavy Metals and Arsenic in Soils and Street Dust of South-East Administrative District of Moscow: Multyear Results

D. V. Ladonin¹, * and A. P. Mikhaylova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ladonin@inbox.ru

Chemical properties and content of acid-soluble and mobile compounds of heavy metals (HM) and arsenic in soils and street dust of the South-Eastern administrative district of Moscow were studied. The research time spans comprise the end of industrial (1995), transitional (2004 and 2012) and recent post-industrial period of city development (2017). During the research period, acid-base properties of soils and street dust have not changed. At the same time the content of exchangeable sodium (up to 20 times), calcium, and organic matter has significantly increased. The total content of HMs and arsenic in soils and street dust tends to decrease due to the reduction of industrial enterprises activity and periodic replacing the ground with a new one. Among the elements that have the highest concentration Clarke in soils are the following: Ag, Hg, Sb, Zn, and As, in street dust – Sb, Zn, Hg, Ag, Cu, Pb, Mo, As, Cd, Cr and Ni. A number of metals both in soils and street dust are characterized by a high degree of extraction of acid-soluble compounds, which decreases from 1995 to 2017. Despite the decrease in number of mobile compounds of HM, the proportion of samples exceeding the maximum permissible concentrations of mobile forms of Cu, Zn and Pb in soils and street dust is still high.

Keywords: urban soils, street dust, pollution, heavy metals, inductively coupled plasma mass-spectrometry