

УДК 502/504:628.394+628.516

А. Г. КОЧАРЯН, И. П. ЛЕБЕДЕВА

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт водных проблем Российской академии наук, г. Москва

ДИФфузные ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ВОДОСБОРНЫХ ТЕРРИТОРИЯХ И ОЦЕНКА ИХ ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ И ПОЧВЕННЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Распределенные (диффузионные) источники тяжелых металлов (ТМ) на водосборах играют существенную роль в загрязнении водных объектов. Основной депонирующей средой для элементов, поступающих на водосбор от этих источников, являются почвы. В них формируются литохимические ореолы повышенных концентраций ТМ, которые находятся в различной степени связи с элементами почвенного комплекса. При различных гидрологических ситуациях элементы, находящиеся в водорастворимых и обменных фракциях, могут выщелачиваться из почвы и поступать в водные объекты. При разработке водоохранных мероприятий на водосборе необходимо количественно оценить запас подвижных соединений ТМ, который может представлять опасность для водных объектов в случае их выноса из почв, а также определить степень их токсичности для водной и почвенной биоты. Предложены методы количественной оценки массы подвижных форм ТМ в диффузионных литохимических ореолах и степени их индивидуальной и суммарной опасности для почвенных и водных экосистем. Определение массы подвижных форм производится по материалам полевых исследований на водосборе. Степень токсичности ТМ для водных экосистем оценивается по рыбохозяйственным ПДК. Для оценки токсичности элементов в почвенных экосистемах нормативы отсутствуют. В работе были использованы результаты экотоксикологических исследований, проведенных в Нидерландах, которые позволили установить предельно допустимые превышения для 17 элементов, лимитирующие их токсичность для почвенной биоты. Выявлены существенные различия в оценке токсичности отдельных элементов для почвенной и водной биоты, что необходимо учитывать при назначении водоохранных мероприятий в речных бассейнах. Предложенные методы позволяют ранжировать диффузионные литохимические ореолы по степени их опасности для биоты.

Диффузные источники загрязнения, ряд токсичности тяжелых металлов, аэральные выбросы.

Dispersed (diffusion) sources of heavy metals (HM) in watersheds play an essential role in the pollution of water bodies. The main depositing medium for the elements entering on the watershed are soils. There are formed lithochemical halos of HM elevated concentrations in them which are in a different degree of connection with the elements of the soil complex. Under various hydrological situations the elements being in water-soluble and exchangeable fractions, can be leached from the soil and flow into water bodies. When developing water-protecting measures on the watershed it is necessary to quantitatively assess the supply of mobile HM compounds which can be dangerous for water bodies in case of their removal from the soil as well as to determine the extent of their toxicity for the aquatic and soil biota. There are proposed methods for the quantitative assessment of the weight of the HM mobile forms in lithochemical halos and the degree of their individual and total danger for the soil diffusion and aquatic ecosystems. Determination of the weight of mobile forms is made according to the materials of field researches on the watershed. The degree of HM toxicity for water ecosystems is assessed using fishery MPC. For assessment of the toxicity of elements in soil ecosystems there are no normatives. We used the results of ecotoxicological researches conducted in the Netherlands which allowed establish maximum permissible exceeds for 17 elements limiting their toxicity for the soil biota. Significant differences were revealed in the toxicity assessment of certain elements for the soil and aquatic biota which should be considered when assigning water protection measures in river basins. The proposed methods allow rank diffusion lithochemical halos according to the degree of their danger for biota.

Diffusion sources of pollution, a number of toxicity of heavy metals, aerial emissions.

Многочисленные источники загрязнения природных водных объектов находятся на их водосборах. Это и контролируемые источники – сбросы сточных вод промышленности и коммунального хозяйства, канализованные поверхностные стоки с городских территорий и промплощадок, и неконтролируемые, так называемые диффузные источники – рассредоточенные по площади водосбора. По мере совершенствования технологии основного производства промышленности, внедрения малоотходных технологий и прогрессивных методов очистки сточных вод, роль диффузных источников в процессах загрязнения водных объектов будет только возрастать.

Под диффузными источниками мы понимаем такие, которые характеризуются разнообразным генезисом, неравномерным распределением загрязняющих веществ по водосборной площади, нерегулярностью воздействия на водный объект, тесной связью с метеоусловиями, широким набором токсических элементов и их соединений и разнообразным диапазоном концентраций.

В зависимости от депонирующей среды выделяются следующие геохимические неоднородности на водосборе: литохимические – в почвах, гидрохимические – в подземных водах; снохимические – в снеговом покрове; биогеохимические – в растительности. Геохимические аномалии в этих депонирующих средах – это участки, в пределах которых статистические параметры распределения химических элементов отличаются от геохимического фона территории.

Доминирующую роль, безусловно, играет почвенный покров, в котором

формируются литохимические ореолы рассеяния элементов. Они обусловлены петрохимическим составом почвообразующих пород, наличием месторождений и поступлением загрязняющих веществ (ЗВ) от источников антропогенного генезиса. Основными путями поступления тяжелых металлов (ТМ) в почвы водосбора являются аэральный внос, вынос из отвалов разного генезиса на поверхность почвы, запахивание с удобрениями, рекреационное использование.

В условиях промышленного загрязнения в почву поступает целый ряд ТМ, которые вступают во взаимодействие с различными почвенными компонентами в условиях конкуренции и избирательного поглощения. Типичными сорбентами при этом являются гумусовые вещества, глинистые минералы, гидроксиды железа, марганца и алюминия. При этом даже при сравнительно низком уровне техногенного загрязнения наблюдается доля подвижных соединений ТМ.

Почва имеет определенную способность удерживать ТМ, но эта способность исчерпывается при увеличении техногенной нагрузки. Это приводит к резкому увеличению доли воднорастворимой фракции ТМ и фракции обменных соединений. Именно эти фракции могут выноситься из почвы в половодье, паводки в поверхностные водные объекты с внутрипочвенным стоком. Изучение содержания воднорастворимых и подвижных форм ТМ в гумусовых горизонтах дерно-подзолистых почв, находящихся под непосредственным воздействием аэральных выбросов Конаковской ГРЭС в Тверской области, показало их существенную долю по отношению к валовому содержанию (таблица 1).

Таблица 1

Предельное содержание водорастворимых и подвижных форм тяжелых металлов в % от валовых концентраций в гумусовых горизонтах дерново-подзолистых почв, подверженных аэральному влиянию Конаковской ГРЭС

Форма нахождения	Элементы								
	Pb	Mo	Cr	Ni	Cu	Zn	Co	Fe	Mn
Водорастворимые соединения	12	22	21	17	23	–	11	9	3
Обменные соединения	29	32	26	41	40	40	29	19	25

Проведение экспериментов с почвенными образцами с ненарушенной структурой показало, что при нагрузке одного компонента – меди, только 12 % этого элемента экстрагируется серией последо-

вательных вытяжек, причем 70 % из них экстрагируется при обработке почвы перекисью водорода с 1 н HNO₃. Если учесть, что эта вытяжка разрушает не только гуминовые кислоты, но и затрагивает

силикатную часть матрицы, становится ясно, что в этом опыте способность почвы удерживать медь не утрачена, и подвижные соединения элемента практически не образовались. Фактически в каждом конкретном случае необходимо проводить эксперименты, показывающие распределения загрязняющего металла по всем фракциям почв, способных к удержанию загрязняющих веществ. Увеличивая в экспериментальных условиях нагрузку ТМ, можно проследить за изменением их потенциально подвижных соединений и количественно оценить не только возможный вынос элементов в водные объекты, но и барьерную роль почвенного покрова.

Практически во всех современных математических моделях формирования качества воды на водосборе модуль выноса веществ из диффузных источников принимается постоянным или пропорциональным расходам воды. Прогностическая ценность таких моделей равна нулю, так как нет экспериментальных определений подвижных форм ТМ в ореолах и нет учета продолжительности и объема внутрпочвенного стока.

При изучении уровней загрязнения почвенного покрова широко используется суммарный показатель загрязнения тяжелыми металлами Z_c , предложенный Ю. Е. Саеком. Он характеризует степень загрязнения почвы с выделением различных классов опасности. Расчеты проводятся по формуле:

$$Z_c = \sum_1^n K_c - (n - 1),$$

где K_c – отношение концентрации химического элемента в оцениваемом объекте к его фоновому содержанию; n – число хим. элементов, входящих в изучаемую ассоциацию.

Разработана четырехранговая шкала оценки опасности загрязнения компонента природной среды по величине Z_c [1]:

$Z_c < 16$ – допустимая степень загрязнения;

$16 < Z_c < 32$ – умеренно опасная степень загрязнения;

$32 < Z_c < 128$ – опасная степень загрязнения, при которой отмечен высокий уровень общей заболеваемости населения;

$Z_c > 128$ – чрезвычайно опасная степень загрязнения [2].

Помимо сложности определения фоновых показателей, надо отметить обоснованности оценки токсической опас-

ности суммарного показателя. Одна и та же степень загрязнения, определенная по нему, может быть вызвана различными по токсичным свойствам элементами. При этом используются валовые содержания элементов.

Действующие в РФ санитарно-гигиенические нормативы нормируют в почвах валовое содержание только 9 ТМ и концентрацию подвижных форм, таких, как Ni, Cu, Co, Zn, Cr [3]. Эта система не учитывает региональную специфику элементного состава, функционального назначения их использования, охватывает небольшое число элементов, оперирует валовыми содержаниями. Хорошо известно, что нормы допустимого воздействия, способность почв удерживать загрязняющие вещества зависят от условий почвообразования и региональной специфики, целевого использования почв. Поэтому существующие нормативы для оценки токсичности литохимического ореола непригодны. Необходим учет подвижных форм ТМ в ореоле и оценка токсичности элементов как для водных, так и для почвенных экосистем.

Для оценки потенциально опасности диффузного ореола рассеяния ТМ для водной и почвенной экосистем необходимо проведение полевых и экспериментальных работ.

Для выявления диффузных очагов рассеяния тяжелых металлов проводятся полевые работы с отбором почвенных образцов на химический анализ. Работы проводятся в несколько этапов, а отбор образцов выполняется по стандартам ИСО 10381-1.

В подготовительном этапе собираются материалы о районе исследования, в том числе сведения о геологическом и геоморфологическом строении территории, почвенном покрове, гидрологии, размещении источников загрязнения и характере их функционирования. Рекогносцировочный этап должен подтвердить наличие диффузного ореола рассеяния определенных тяжелых металлов. Разреженность сети опробования от 0,5x0,5 км до 5x5 км. Отбираются почвенные образцы с глубины 0...5 см; 5...20 см на пашне; 0...15 см в степи; 0...10 см в лесу; 0...10 см на промплощадках, в селитебной зоне и в парках. В каждой точке отбора берется смешанная проба из 5 образцов, взятых по «методу конверта».

О. В. Чернова и О. В. Бекецкая [4] по литературным источникам и результатам собственных исследований оценили валовые концентрации некоторых ТМ в фоновых почвах Европейской территории России. Все данные условно разделены на Черноземный и Нечерноземный регионы для тяжелых и легких почв с условной границей между ними – «легкий суглинок». За верхнюю границу фоновых содержаний ТМ они предложили принять величину, которая на 3 стандартных отклонения σ выше среднего C регионального уровня ($C + 3\sigma$). Превышение верхней границы фонового содержания может свидетельствовать о наличии диффузной аномалии.

Учитывая, что реальную опасность для водных экосистем представляет вынос только подвижных форм ТМ, в конкретном случае необходимо определять их экспериментально, а токсичность учитывать с помощью эколого-рыбохозяйственного ПДК.

Экотоксикологические исследования биологов, проведенные в Нидерландах, позволили установить предельно-допустимые превышения (ПДП) для 17 ТМ и металлоидов в почвах по сравнению с фоно, которые представляют реальную опасность для почвенной экосистемы (таблица 2).

Таблица 2

Предельно допустимая концентрация подвижных форм тяжелых металлов/металлоидов в почвах ПДК_{подв} по данным Российских нормативов и предельно допустимое превышение ПДП тяжелых металлов и металлоидов по данным нидерландских экологов, мг/кг [5]

Металл/металлоид	ПДК _{подв}	ПДП
Бериллий Be		0,0061
Селен Se		0,11
Таллий Tl		0,25
Сурьма Sb		0,53
Кадмий Cd		0,76
Ванадий V		1,1
Ртуть Hg		1,9
Никель Ni		2,6
Медь Cu	4	3,5
Хром Cr	3	3,8
Мышьяк As	6	4,5
Барий Ba	–	9,0
Цинк Zn	–	16
Кобальт Co	23	24
Олово Sn	5	34
Свинец Pb		253

Методической основой этой работы послужило изучение влияния реальных водных вытяжек из загрязненных почв на разные типы организмов почвенной экосистемы.

Сравнение российских токсикологических эколого-рыбохозяйственных нормативов с ПДП показало, что ряды токсичности элементов для водных и почвенных экосистем не совпадают:

ряд токсичности для экосистемы почвы
 $Be > Se > Sb > Cd > Hg > Ni > Cu >$
 $> Cr > As > Zn > Pb > Mo,$

ряд токсичности для водных экосистем
 $As > Cd > Hg > Pb > Zn > Co > Ni >$
 $> Mo > Cu > Sb > Se.$

Использование реальных водных вытяжек при установлении ПДП позволило учитывать влияние на биоту различных миграционных форм элементов, что никогда не учитывалось при создании санитарных и рыбохозяйственных нормативов. Наши исследования показали, что в водную вытяжку из подзолистых и дерново-подзолистых почв переходят в виде комплексных соединений с фульвокислотами следующие элементы (в % от валового содержания): Cu (99 %), Zn (56 %), Fe (81 %), Mn (90 %). Оставшаяся часть элементов находится в ионной форме. В водную вытяжку из чернозема переходят в виде комплексных соединений с фульвокислотами такие элементы, как Cu (99 %), Zn (55 %), Fe (40 %), Mn (90 %). Оставшаяся часть элементов находится в растворе в ионной форме. Такие элементы, как Ca и Mg в водную вытяжку переходят, в основном, в ионной форме.

Таким образом, существует реальная возможность оценивать потенциальную опасность литохимического полиэлементного ореола рассеяния для почвенной, водной экосистем и человека.

Необходимо оценить степень индивидуальной опасности каждого элемента и суммарную опасность совокупности всех элементов для почвенной и водной экосистем и человека. Это тем более важно, что уровни опасности для этих сообществ будут совершенно различными.

Индивидуальная опасность для i -го элемента определяется, как величина A_i обратная его рыбохозяйственному ПДК – для водной экосистемы, обратная санитарному ПДК – для человека и ПДП – для почвенной экосистемы.

$A_{i1} = (\text{ПДК}_{\text{рыб}})^{-1}$ – для водной экосистемы;

$A_{i2} = (\text{ПДК}_{\text{гиг}})^{-1}$ – для человека (гигиенический);

$A_{i3} = (\text{ПДП})^{-1}$ – для почвенной экосистемы.

Суммарная опасность совокупности всех металлов, характерных для данной литохимической аномалии и обладающих токсичностью, определяется как сумма индивидуальных опасностей элементов:

$$A_{g1} = \sum_{i \in g} A_{i1}; \quad A_{g2} = \sum_{i \in g} A_{i2}; \quad A_{g3} = \sum_{i \in g} A_{i3}.$$

Коэффициент опасности i -го элемента в данной совокупности определяется как доля этого вещества в суммарной опасности элементов:

$$K_{i1} = \frac{A_{i1}}{A_{g1}}; \quad K_{i2} = \frac{A_{i2}}{A_{g2}}; \quad K_{i3} = \frac{A_{i3}}{A_{g3}}.$$

Эквивалентная масса элемента – это его масса в литохимическом ореоле, находящаяся в подвижной форме, умноженная на его коэффициент опасности. Единица его измерения: кг-экв. Вычисляется для всех K_{i1} , K_{i2} и K_{i3} эквивалентная масса суммы всех элементов ореола, находящихся в подвижной форме. Эти данные позволяют сравнивать уровни токсичности потенциально опасных масс ТМ в литохимическом ореоле для почвенной и водной экосистем и для человека, и ранжировать индивидуальные элементы по степени их токсичности для этих сообществ.

Заключение

В процессе выноса ТМ из техногенного литохимического ореола в водную среду участвуют практически только подвижные формы ТМ твердой фазы почв.

Дается методика определения массы подвижных форм ТМ в техногенном литохимическом ореоле.

Сделана оценка опасности ореолов рассеяния раздельно для водной и

почвенной экосистем.

Выявлены существенные различия в оценке токсичности отдельных элементов для почвенной и водной биот. Эти различия необходимо учитывать при назначении водоохраных мероприятий в бассейнах рек.

1. Саэт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. Геохимия окружающей среды. – М. Недра, 1990. – 335 с.

2. Оценка степени опасности загрязнения почв по комплексному показателю нарушенного геохимического поля / Выборов С.Г., Павелко А.И., Щукин В. Н. [и др.] / Современные проблемы загрязнения почв: Междунар. науч. конф. – М.: МГУ. 2004. – С. 195–197.

3. Гигиенические нормативы. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: ГН.2.1.7.2041–06. – М. 2006. – 6 с.

4. Чернова О. В., Бекецкая О. В. Экологическое нормирование фоновых концентраций микроэлементов и тяжелых металлов в почвах / Современные проблемы загрязнения почв: III Междунар. науч. конф. – М.: МГУ. 2010. – С. 454–458

5. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В., Савичев А. Г. Загрязнение почв тяжелыми металлами. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2012. – 304 с.

Материал поступил в редакцию 15.09.2015.

Кочарян Андрей Гургенович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент
E-mail: kochar@aqualaser.ru

Лебедева Ирина Петровна, кандидат географических наук, старший научный сотрудник

E-mail: iplebed@gmail.com