

УДК 908.470.40.+504.05

**Сезонная динамика содержания тяжёлых металлов и мышьяка в почвах зоны защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка Пензенской области**

© 2016. А. Г. Горохова<sup>1</sup>, к. б. н., м. н. с., С. В. Язынин<sup>1</sup>, к. т. н., начальник, А. Ю. Кармишин<sup>2</sup>, к. т. н., доцент, начальник НИЦ, Е. В. Кинаш<sup>1</sup>, к. х. н., начальник отдела, Р. В. Осокин<sup>2</sup>, к. п. н., начальник отдела,

<sup>1</sup> Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

<sup>2</sup> Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия, 115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а, e-mail: gor\_anna78@mail.ru, fubhuho@mail.ru

В период с апреля 2008 г. по октябрь 2012 г. проведены исследования содержания тяжёлых металлов и мышьяка в пробах почв, находящихся под лесной растительностью, и воды, отобранной на правобережной части водосборной площади Пензенского водохранилища в зоне защитных мероприятий объекта по уничтожению химического оружия в пос. Леонидовка Пензенской области.

Отбор проб производился на пробных площадках системы государственного экологического мониторинга объекта уничтожения химического оружия. На описанных выше площадках пробы отбирались ежемесячно с апреля по октябрь. Результаты измерений подвергались статистической обработке и сравнивались со средними фоновыми показателями для серых лесных почв Пензенской области, рассчитанными на основе данных ФГБУ НПО «Тайфун», Росгидромета, а также принятых для них предельно допустимых концентраций.

Сезонные колебания концентраций изученных химических элементов в почвах зоны защитных мероприятий объекта уничтожения химического оружия имеют различный характер.

Наиболее ярко они выражены у меди и цинка, которые входят в состав ферментов и активно поглощаются растениями. Изменения концентраций этих химических элементов связаны с ритмами функционирования лесных экосистем, а не с техногенным воздействием.

Стабильное содержание в почве никеля и мышьяка определяется тем, что они требуются растениям в ультрамалых концентрациях. Поэтому биологическая аккумуляция не оказывает заметного влияния на их концентрации в почве.

Свинец в физиологических процессах у растений вообще не участвует, что исключает сезонную динамику его содержания в почве.

*Ключевые слова:* мышьяк, тяжёлые металлы, экологический мониторинг.

**Seasonal dynamics of heavy metals and arsenic content in soils of chemical weapons destruction facility protective zone in the settlement of Leonidovka, Penza region**

A. G. Gorokhova<sup>1</sup>, S. V. Yazynin<sup>1</sup>, A. Yu. Karmishin<sup>2</sup>, E. V. Kinash<sup>1</sup>, R. V. Osokin<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

<sup>2</sup> Research and Development center of the Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons, 4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487, e-mail: gor\_anna78@mail.ru, fubhuho@mail.ru

From April 2008 to October 2012 the research had been carried out of heavy metals and arsenic content of in the samples of forest soil and of water collected in the right side of the water catchment area of the Penza water basin in the zone of protective measures of the chemical weapons storage and destruction facility in the settlement Leonidovka, Penza region.

Sampling was made at the experimental areas of the system of state ecological monitoring of the chemical weapons destruction facility. At the above-mentioned areas sampling had been made monthly, from April to October. The results of measuring were statistically processed and compared with the average background results for gray forest soil in Penza region calculated on the database of FGBU NPO «Taifun», Rosgidromet, as well as on the basis of the accepted maximum admissible concentration.

Seasonal fluctuations of concentration of the chemicals under research in soil of the protective zone of the chemical weapons destruction facility vary. The most prominent fluctuations are for copper and zinc which are a part of the enzyme composition and are actively absorbed by facilities. Changes in their concentration are connected with the rhythms of forest ecosystems, not with technogenic impact.

The amount of nickel and arsenic is constant due to facilities require but very ultra-small amounts of these chemicals. Thus biological accumulation is not influential as for their concentration in soil.

As for lead, this chemical is not processed by facilities, thus there is no seasonal dynamics of this element in soil.

**Keywords:** arsenic, heavy metals, environmental monitoring.

Одним из важнейших практических аспектов экологического мониторинга является интерпретация цифровых данных, получаемых в результате измерений. Любые статистически достоверные отклонения от средних фоновых показателей должны быть правильно объяснены в отчетной документации. В связи с этим особую актуальность приобретает изучение закономерностей сезонной динамики концентраций. Значимость этой проблемы на примере фосфора, железа и марганца показана в работах [1–3]. В отношении сезонной динамики концентраций других элементов информация отсутствует. Лишь в отношении свинца имеются краткие сведения [2].

Объектом исследований являлись пробы почв, находящихся под лесной растительностью, и воды, отобранные на правобережной части водосборной площади Пензенского водохранилища в зоне защитных мероприятий (ЗЗМ) объекта уничтожения химического оружия (УХО) в пос. Леонидовка Пензенской области.

Для изучения содержания металлов в серых лесных почвах и воде открытых водотоков отбор проб осуществлялся в пределах ЗЗМ объекта УХО в пос. Леонидовка Пензенской области. Отбор проб производился на пробных площадках системы государственного экологического мониторинга объекта УХО. На каждой из них изучались морфологические особенности строения почвенных профилей, описание которых проводили в соответствии с ГОСТ 27593-88. Названия почвенных разновидностей приводятся по ГОСТ 28168-99.

Полученные в ходе исследований данные были подвергнуты математико-статистической обработке, которая проводилась с помощью пакета прикладных программ для ПЭВМ (Microsoft Excel 2003), а также профессионального пакета для обработки и анализа статистической информации «Statistica V 5.5А».

Исследования проводились с апреля 2008 г. по октябрь 2012 г. на базе Центральной экоаналитической лаборатории Регионального Центра государственного экологического контроля и мониторинга по Пензенской области ФБУ «ГосНИИЭНП». При этом использовались архивные данные этого учреждения.

Для определения массовых концентраций валовых форм тяжёлых металлов применялся метод рентгено-флуоресцентной спектроскопии с волновой дисперсией, основанный на выделении характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчёта их в концентрации соответствующих элементов. Спецификой названного метода анализа является то, что он позволяет определять истинные валовые формы химических элементов. Определение осуществляли согласно методике измерений М049-П/04 при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан-Макс GF1E.

Для определения массовых концентраций тяжёлых металлов и мышьяка в пробах природных вод использовались методики измерений, допущенные для целей государственного экологического контроля и входящие в «Перечень методик, внесённых в государственный реестр методик количественного химического анализа». Определение проводили фотометрическим методом при помощи фотометра фотоэлектрического КФК-3-01. Содержание меди, цинка, никеля, свинца и мышьяка в почвах района исследований изучалось в период с 2008 г. по 2012 г. На описанных выше площадках пробы отбиралось ежемесячно с апреля по октябрь. Результаты измерений подвергались статистической обработке и сравнивались со средними фоновыми показателями для серых лесных почв Пензенской области, рассчитан-

ными на основе наших данных в ФГБУ НПО «Тайфун», Росгидромета, а также принятых для них предельно допустимых концентраций (ПДК) (табл. 1).

Среднее валовое содержание меди, цинка, никеля, свинца и мышьяка находится в границах предельно допустимых концентраций. Лишь для светло-серых лесных супесчаных маломощных почв наблюдается небольшое превышение. Для мышьяка оно значительно больше. Это является геохимической особенностью региона [4].

Изученные разновидности серых лесных почв достоверно отличаются друг от друга по содержанию меди, цинка и мышьяка. Содержание меди, никеля и мышьяка зависит от количества органического вещества в почве, то есть в богатых гумусом темно-серых и серых лесных почвах их концентрации выражаются максимальными показателями. Для цинка и свинца подобных зависимостей не установлено; имеющиеся между почвенными разновидностями отличия находятся в пределах ошибки измерений (табл. 1).

Таким образом, при организации государственного и производственного мониторинга места пробоотбора необходимо привязывать к одним и тем же почвенным разновидностям, лучше к одним и тем же пробным площадям. Это позволит максимально избежать различий в получаемых результатах.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание меди в рассматриваемых почвах ока-

зывается стабильным. Данные, полученные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане увеличения/уменьшения содержания рассматриваемого элемента в почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение валового содержания меди в почвах района исследований по сезонам показало, что в течение вегетационного периода оно изменяется (рис. 1). На всех пробных площадках проявлялась одна и та же закономерность: максимальные концентрации наблюдаются весной, минимальные – осенью. Описанная динамика связана с биогенной миграцией этого элемента. Растения активно поглощают медь в связи с тем, что содержащиеся её соединения входят в состав хлоропластов листьев, распускание и рост которых создают повышенную потребность в этом элементе [1]. Таким образом, в течение всего вегетационного периода происходит снижение концентраций меди в почве. После листопада этот процесс приостанавливается. Начинается разложение подстилки и разрушение сложных металлоорганических комплексов до простых растворимых в воде соединений, которые вымываются в корнеобитаемый слой почвы при таянии снега в первой половине апреля.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание цинка в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, получен-

Таблица 1

Средние показатели валового содержания Cu, Zn, Ni, Pb и As в почвах района исследований в 2008–2012 гг.

Подтип почвы	Содержание металлов и мышьяка, мг/кг				
	Cu	Zn	Ni	Pb	As
Тёмно-серая лесная среднemoshная тяжелосуглинистая	50,80±17,60	72,01±14,69	32,01±13,13	23,51±10,49	12,04±5,68
Серая лесная контактно-луговая легкосуглинистая	51,0±13,82	70,03±19,16	32,00±12,64	25,03±12,62	11,31±6,61
Светло-серая лесная супесчаная, среднemoshная	20,10±7,13	80,06±27,63	11,20±7,31	29,01±11,35	9,52±4,75
Светло-серая лесная супесчаная, маломощная	20,02±8,44	81,10±32,10	10,51±5,66	38,52±11,77	9,51±3,28
Средний фоновый показатель для серых лесных почв	26,0	61,0	61,0	30,0	13,0
ПДК	55,0	100,0	85,0	30,0	2,0
НСР (P≥95%)	14,62	9,83	9,61	9,35	2,65

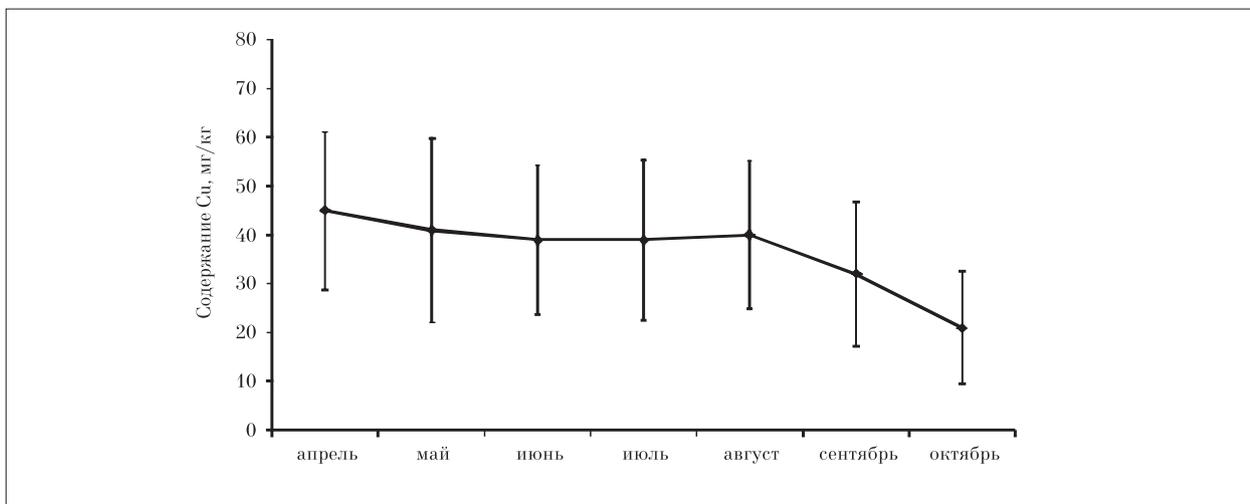


Рис. 1. Сезонная динамика содержания Cu в почвах района исследований

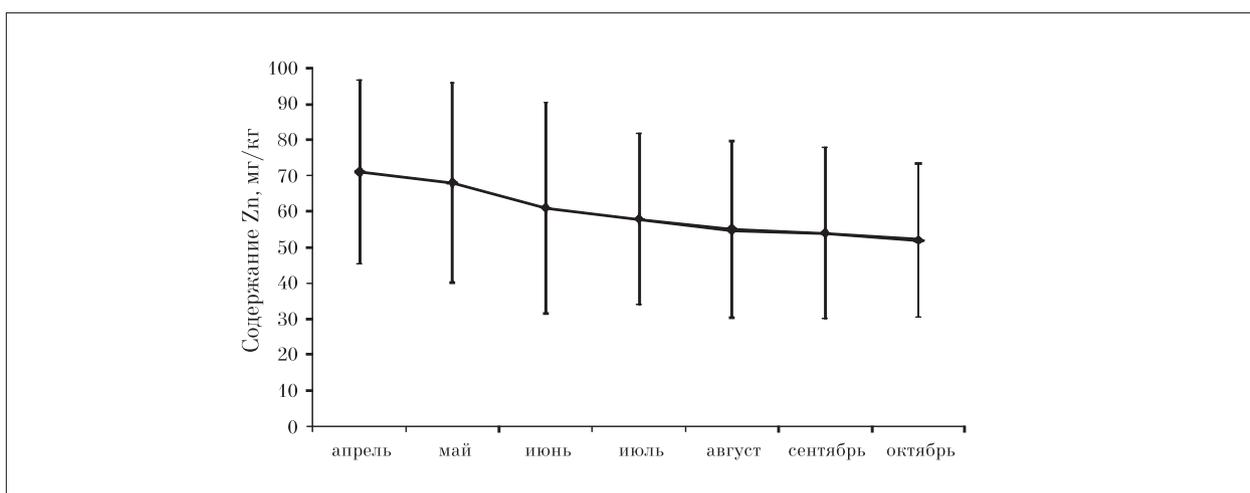


Рис. 2. Сезонная динамика содержания Zn в почвах района исследований

ные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане изменения содержания рассматриваемого элемента в почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение концентраций валового содержания цинка в почвах района исследований по сезонам показало, что в течение вегетационного периода они изменяются. Во всех точках пробоотбора проявилась одна и та же закономерность: максимальные концентрации наблюдаются весной ( $71,0 \pm 25,6$  мг/мл), минимальные – осенью ( $52,0 \pm 21,32$  мг/мл). Описанная динамика очень сходна с динамикой поступления меди и связана с вовлечением цинка в биогеохимический цикл. Цинк, как и медь, является важнейшим жизненно необходимым для растений элементом. Он входит в состав фермента карбоангидразы – фермента, катализирующего реакцию гидратации и де-

гидратации углекислоты. Содержание цинка в этом ферменте составляет 0,3%. Цинк участвует в построении и других весьма важных ферментных систем [5], то есть его функциональная роль сходна с функциональной ролью меди. Локализация фермента карбогидралазы в листьях определяет максимальную потребность растений в данном элементе в период их распускания и интенсивного роста. Поэтому в течение вегетационного периода происходит снижение концентраций цинка в корнеобитаемом слое почвы. После листопада этот процесс приостанавливается. Начинается разложение подстилки и сложных металлоорганических комплексов до простых растворимых в воде соединений, которые высвобождаются в верхние слои почвы при таянии снега в первой половине апреля (рис. 2).

Содержание никеля в почвах района исследований остается стабильным. В разные годы результаты измерений выражаются близкими значениями.

Во всех местах пробоотбора валовое содержание никеля в почвах изучалось по сезонам. Во всех точках пробоотбора его содержание в разные сезоны остается достаточно стабильным. Хотя никель и входит в состав некоторых ферментов, его значимость для растений по сравнению с медью и цинком оказывается намного ниже. Поэтому биогенную миграцию этого элемента проследить не удаётся: если сезонное изменение концентрации валовых форм имеет место, оно лежит за пределами чувствительности приборов (рис. 3).

Уровень фонового содержания свинца для лесных почв Пензенской области составляет 48 мг/кг.

Как показало сравнение данных, полученных за три года наблюдений, валовое содержание свинца в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, полученные на исследуемых площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций увеличения/уменьшения содержания рассматриваемого элемента в

почвах или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель выявить не удалось.

Сравнение валового содержания свинца в почвах районов исследования по сезонам показано на рисунке 4. На пробных площадках полученные результаты выражались сходными количественными показателями, отличия между которыми находились в пределах ошибки измерений. Это значит, что сезонная динамика в содержании свинца не выражена. Свинец не является жизненно важным элементом для растений, поэтому его биогенная миграция не прослеживается.

Содержание валовых форм мышьяка в рассматриваемых почвах оказывается стабильным. Данные, полученные на пробных площадях в разные годы, выражаются близкими значениями и находятся в пределах ошибки измерений. Таким образом, каких-либо тенденций в плане изменения содержания рассматриваемого элемента в почвах, или влияния количества выпадающих осадков на этот показатель не выявлено.

Изучалось валовое содержание мышьяка в почвах исследуемых районов по сезонам. На

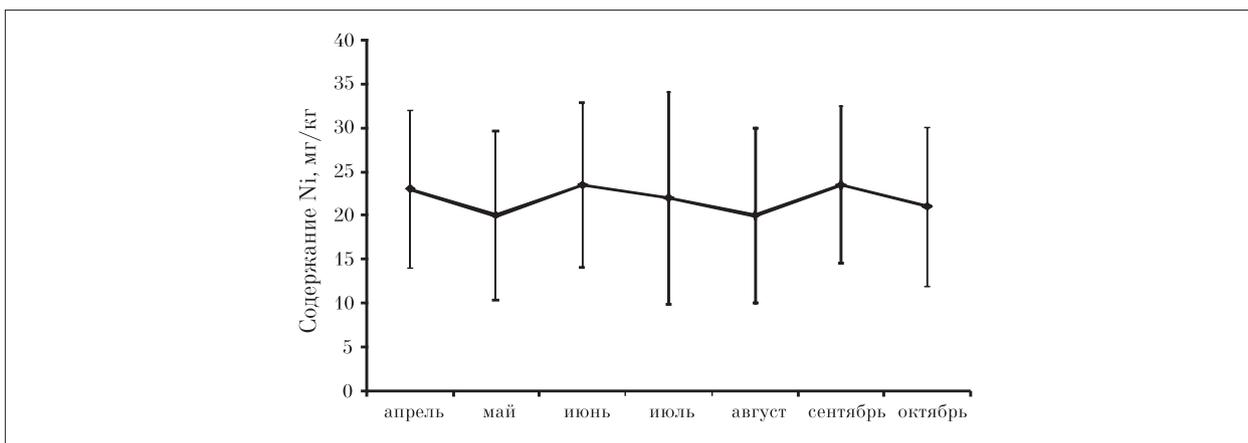


Рис. 3. Сезонная динамика содержания Ni в почвах района исследований

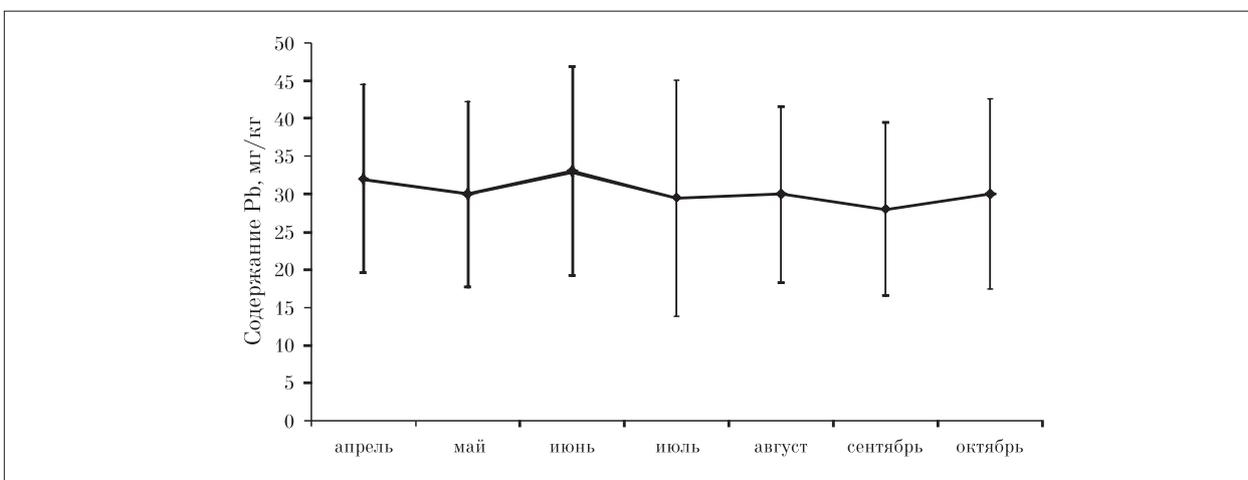


Рис. 4. Сезонная динамика содержания Pb в почвах района исследований

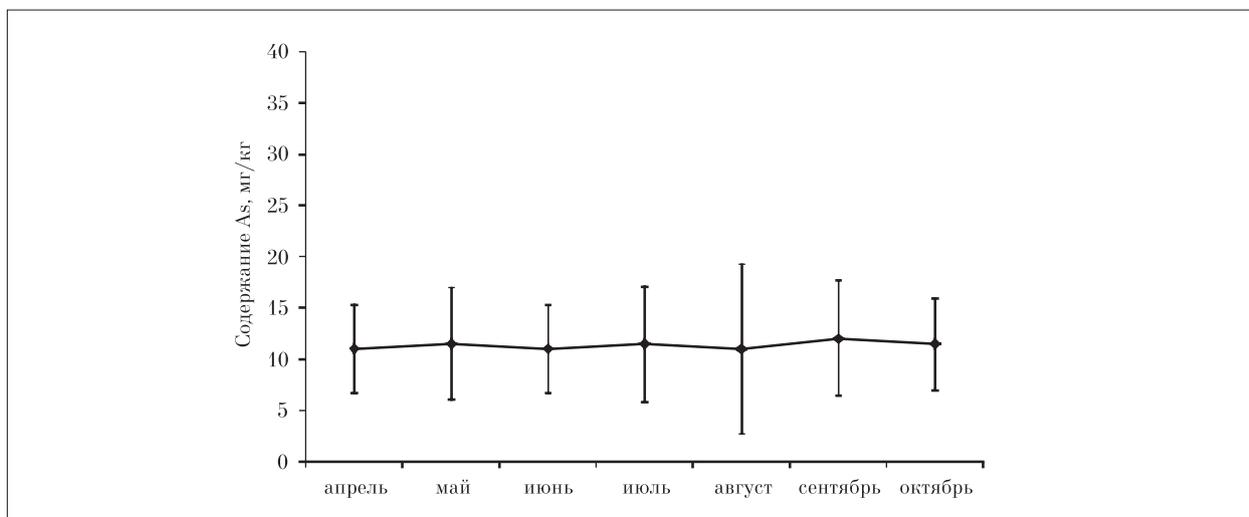


Рис. 5. Сезонная динамика содержания As в почвах района исследований

всех пробных площадях полученные результаты выражались сходными количественными показателями, отличия между которыми находятся в пределах ошибки измерений. Это значит, что сезонная динамика в содержании мышьяка не выражена. Растительность поглощает этот элемент в ничтожно малых количествах, поэтому его биогенная миграция не прослеживается (рис. 5).

Сезонные колебания концентраций изученных химических элементов в почвах ЗЗМ объекта УХО имеют различный характер. Наиболее ярко они выражены у меди и цинка, которые входят в состав ферментов и активно поглощаются растениями. Изменения концентраций этих химических элементов связаны с ритмами функционирования лесных экосистем, а не с техногенным воздействием. Стабильное содержание в почве никеля и мышьяка определяется тем, что они требуются растениям в ультрамалых концентрациях. Поэтому биологическая аккумуляция не оказывает заметного влияния на их концентрации в почве. Свинец в физиологических процессах у растений не участвует, что также исключает сезонную динамику его содержания в почве.

### Литература

1. Иванов А.И., Костычев А.А., Ильин Д.Ю. Динамика содержания свинца, марганца и железа в почвах и поверхностных природных водах ЗЗМ объекта уничтожения химического оружия // Мониторинг природных экосистем. Пенза: РИО ПГСХА, 2008. С. 68–73.
2. Иванов А.И., Озерова Н.С. Сезонная динамика содержания фосфора в воздухе и природной воде в окрестностях станции Леонидовка Пензенской области //

Мониторинг природных экосистем. Сборник статей. Пенза: Зищ ПГСХА, 2008. С. 74–77.

3. Иванов А.И., Озерова Н.С. Фосфор в природных средах зоны защитных мероприятий объекта УХО в окрестностях станции Леонидовка Пензенской области // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 4. С. 60–64.
4. Акименков Н.В., Иванов А.И., Менялин С.А. К вопросу о содержании мышьяка в почвах европейской части России // Мониторинг экологически опасных промышленных объектов и природных экосистем: сборник статей V Международной научно-практической конференции. Пенза: РИО ПГСХА, 2011. С. 22–32.
5. Рубин Б.А. Курс физиологии растений: Учебник для ун-тов. М.: Высш. школа, 1976. С. 548–552.

### References

1. Ivanov A.I., Kostychev A.A., Ilin D.Yu. The dynamics of lead, manganese, and iron in soils and natural surface waters of the protective area of the chemical weapons destruction facility // Monitoring of natural ecosystems // Monitoring prirodnykh ekosistem. Penza: RIO PGSKhA, 2008. P. 68–73 (in Russian).
2. Ivanov A.I., Ozerova N.S. Seasonal dynamics of phosphorus in the air and natural water in the vicinity of the station Leonidovka, Penza region // Monitoring prirodnykh ekosistem. Sbornik statey. Penza: Zishch PGSKhA, 2008. P. 74–77 (in Russian).
3. Ivanov A.I., Ozerova N.S. Phosphorus in the natural environment of the zone of protective measures of the chemical weapons destruction facility in the vicinity of the station Leonidovka, Penza region // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2008. № 4. P. 60–64 (in Russian).
4. Akimenkov N.V., Ivanov A.I., Menyalin S.A. On the issue of arsenic content in soils of the European part of Russia // Monitoring ekologicheskii opasnykh promyshlennykh obyektov i prirodnykh ekosistem: sbornik statey V Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Penza: RIO PGSKhA, 2011. P. 22–32 (in Russian).
5. Rubin B.A. Plant Physiology Course: Textbook for universities. M.: Vyssh. shkola, 1976. P. 548–552 (in Russian).