

ЭКОЛОГИЯ / ECOLOGY

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.36.8>

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЯХ
РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Научная статья

Салихов Д.Г.¹, Петров С.В.², Шамаев Н.Д.^{3,*}, Казарян Г.Г.⁴, Гайфутдинова Н.Р.⁵, Выборнова И.Б.⁶, Мукминов М.Н.⁷, Шуралев Э.А.⁸

¹ ORCID : 0000-0003-2608-6378;

² ORCID : 0000-0002-8930-8129;

³ ORCID : 0000-0002-0575-3760;

⁴ ORCID : 0000-0001-6422-8299;

⁷ ORCID : 0000-0002-5996-0271;

⁸ ORCID : 0000-0003-0650-3090;

^{1, 2, 3, 5, 6, 7, 8} Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Российская Федерация

^{2, 3, 4, 7, 8} Казанская государственная медицинская академия, Казань, Российская Федерация

⁸ Казанская государственная академия ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана, Казань, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (nikolai.shamaev94[at]mail.ru)

Аннотация

В рамках исследования была проведена оценка загрязнения почвы тяжелыми металлами: Al, As, Cd, Pb, Sr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Cr и Zn. Обычно используемые методы оценки загрязнения почвы тяжелыми металлами на местном и международном уровнях можно условно разделить на индексные и модельные методы. Нами были рассчитаны индекс геоаккумуляции (Igeo) и коэффициент накопления (EF) и сравнено содержание тяжелых металлов в почвах биогеохимических провинций Республики Татарстан с определением происхождения загрязнения. Наибольшие значения Igeo обнаружены в биогеохимических провинциях Республики Татарстан для As, Mo, Co и Cd. Исходя из выявленных высоких значений Igeo и EF, такие тяжелые металлы как As, Mo, Co и Cd являются продуктами антропогенного загрязнения.

Ключевые слова: тяжелые металлы, индекс геоаккумуляции, Igeo, коэффициент накопления, EF.

AN ASSESSMENT OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS IN BIOGEOCHEMICAL PROVINCES
OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN

Research article

Salikhov D.G.¹, Petrov S.V.², Shamaev N.D.^{3,*}, Kazarian G.G.⁴, Gaifutdinova N.R.⁵, Vibornova I.B.⁶, Mukminov M.N.⁷,
Shuralev E.A.⁸

¹ ORCID : 0000-0003-2608-6378;

² ORCID : 0000-0002-8930-8129;

³ ORCID : 0000-0002-0575-3760;

⁴ ORCID : 0000-0001-6422-8299;

⁷ ORCID : 0000-0002-5996-0271;

⁸ ORCID : 0000-0003-0650-3090;

^{1, 2, 3, 5, 6, 7, 8} Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

^{2, 3, 4, 7, 8} Kazan State Medical Academy, Kazan, Russian Federation

⁸ Kazan State Academy of Veterinary Medicine named after N.E. Bauman, Kazan, Russian Federation

* Corresponding author (nikolai.shamaev94[at]mail.ru)

Abstract

Within the framework of the study, soil contamination with heavy metals: Al, As, Cd, Pb, Sr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Cr and Zn was evaluated. Commonly used methods of soil heavy metal pollution assessment at local and international levels can be divided into index and model methods. We calculated the geoaccumulation index (Igeo) and enrichment factor (EF) and compared the content of heavy metals in soils of biogeochemical provinces of the Republic of Tatarstan with the determination of the origin of pollution. The highest values of Igeo were detected in biogeochemical provinces of the Republic of Tatarstan for As, Mo, Co and Cd. Based on the identified high values of Igeo and EF, such heavy metals as As, Mo, Co and Cd are products of anthropogenic pollution.

Keywords: heavy metals, geoaccumulation index, Igeo, enrichment factor, EF.

Введение

Тяжелые металлы (ТМ) естественным образом присутствуют в окружающей среде, куда попадают из различных источников антропогенного и природного происхождения. Отслеживание источников загрязнения в загрязненных ТМ почвах, изучение адсорбционной способности и распределения ТМ, а также оценка фитопоглощения ТМ и их экотоксичности – это одни из немногих направлений исследований для обобщенного понимания степени загрязнения ТМ почвенно-растительных систем [9]. Понимание механизмов взаимодействия между ТМ и почвой является ключом к эффективному контролю и устранению загрязнения ТМ, так как именно в почве происходит мобилизация ТМ с

образованием различных подвижных форм [9]. В Республике Татарстан зафиксировано 6 районов в агробиоценозах которых выявлен скот с повышенным содержанием таких ТМ, как: As, Mo, Sr, Cr, Pb [7], что свидетельствует о потенциальном загрязнении почв. Индексы загрязнения, такие как индекс геоаккумуляции (I_{geo}) и коэффициент накопления (EF), считаются полезными инструментами для комплексной оценки степени загрязнения тяжелыми металлами и могут иметь большое значение при оценке качества почвы и прогнозировании будущей устойчивости экосистемы, особенно в случае анализа смешанных типов территорий, чтобы наилучшим образом интерпретировать загрязнение различных почв (сельскохозяйственных, лесных и городских) [2]. Республика Татарстан разделена на 45 районов и 2 городских округа. Условно территория Республики Татарстан объединена в пять биогеохимических провинций [8]. В данном исследовании выявлено пространственное распределение и интерпретированы индексы загрязнения ТМ в почвах биогеохимических провинций Республики Татарстан.

Методы и принципы исследования

Отбор смешанных почвенных образцов производился (методом конверта из пяти точек) почвенным буром Эйдельмана. Отобранные для анализа репрезентативные образцы почвы (горизонт А (5-25 см)) высушивали в хорошо проветриваемом помещении. С каждой исследуемой точки отбиралось по 5 проб, из которых формировали смешанную пробу для последующего анализа. Таким образом, всего было отобрано 4340 пробы почвы (Предволжье – 720, Западное Предкамье – 1490, Восточное Предкамье – 230, Западное Закамье – 610, Восточное Закамье – 1290). Валовое содержание элементов определяли на атомно-эмиссионном спектрофотометре ICPE-9000 («SHIMADZU Corp.», Япония) согласно инструкции к прибору. В почвенных пробах определяли валовое содержание элементов разных классов опасности: Al, As, Cd, Pb, Sr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Cr и Zn. При составлении таблиц по среднему содержанию тяжелых металлов учитывали вхождение их в пределы обнаружения прибора с помощью ПНД Ф 16.1:2:3.11-98 (издание 2005 года), устанавливающего методику выполнения измерений массовой доли для указанных микроэлементов в твердых пробах почвы атомно-эмиссионным способом с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме [6]. В работе руководствовались: ГОСТ 17.4.4.02-2017; МУК 4.1.1483-03; ГОСТ Р 8.563-96; ГОСТ Р 1.5-92; ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002; ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002; ПНД Ф 16.1:2.2:3.16-98 и МУ 2.1.7.730-99.

Расчет I_{geo} производился по формуле:

$$I_{geo} = \log_2(C_i/1,5 GB) \quad (1)$$

где C_i – содержание металла в образцах почвы; GB – фоновое содержание (или кларк в почве) [2], в настоящей работе использованы региональные нормативы фонового содержания тяжелых металлов в почвах Республики Татарстан (утверждены Приказом Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан от 30.12.2015 № 1134-п), а также кларки в почве [5], [10].

С помощью критерия I_{geo} выделялось семь классов состояния почв: чистые ($I_{geo} < 0$), слабо загрязненные ($0 < I_{geo} < 1$), среднее загрязнение ($1 < I_{geo} < 2$), загрязнение от среднего до сильного ($2 < I_{geo} < 3$), сильное загрязнение ($3 < I_{geo} < 4$), загрязнение от сильного до очень сильного ($4 < I_{geo} < 5$) и очень сильное загрязнение ($5 < I_{geo}$) [1].

С помощью EF выявлялось антропогенное воздействие на содержание тяжелых металлов в почве [4]. В качестве эталона использовалось содержание тяжелых металлов, характеризующихся низкими изменениями по своей встречаемости, как в анализируемых пробах, так и в фоне. Стандартными элементами обычно являются Fe, Al, Ca, Ti, Sc или Mn. В данной работе мы использовали Al. EF рассчитывался по формуле:

$$EF = (C_i/C_{Al}) / (GB_i/GB_{Al}) \quad (2)$$

где C_i/C_{Al} – это содержание анализируемого тяжелого металла (C_i) и алюминия (C_{Al}) в образце и GB_i/GB_{Al} – контрольное содержание анализируемого тяжелого металла (C_i) и алюминия (C_{Al}).

EF позволяет выявить пять уровней накопления металла: минимальное ($EF < 2$), среднее (2–5), значительное (5–20), очень высокое (20–40), чрезвычайно высокое (> 40) [3].

Если значение EF колеблется от 0,5 до 1,5, можно констатировать, что содержание именно этого тяжелого металла в почве обусловлено естественными процессами. Однако, если значение EF превышает 1,5, существует вероятность того, что загрязнение тяжелыми металлами произошло в результате антропогенной деятельности [2].

Основные результаты

Средние значения показателей загрязнения почвы и результаты измерения I_{geo} и EF в почвах Республики Татарстан доступны на ресурсе s.krfu.ru/1tz. Анализ значений I_{geo} показал, что почвы с биогеохимических провинций Республики Татарстан, в отношении Al, Pb, Sr, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr и Zn характеризуются как чистые. Однако в отношении As, Cd, Mo и Co наблюдаются загрязнённые состояния почв: Предволжье – слабое загрязнение Mo; Западное Предкамье – слабое загрязнение Cd и Co; Восточное Предкамье – среднее загрязнение As и сильным загрязнением Mo; Западное Закамье – слабое загрязнение Cd; Восточное Закамье – среднее загрязнение Cd. По результатам анализа значений I_{geo} можно выявить закономерности содержания микроэлементов в почве биогеохимических провинций Республики Татарстан (рис. 1).

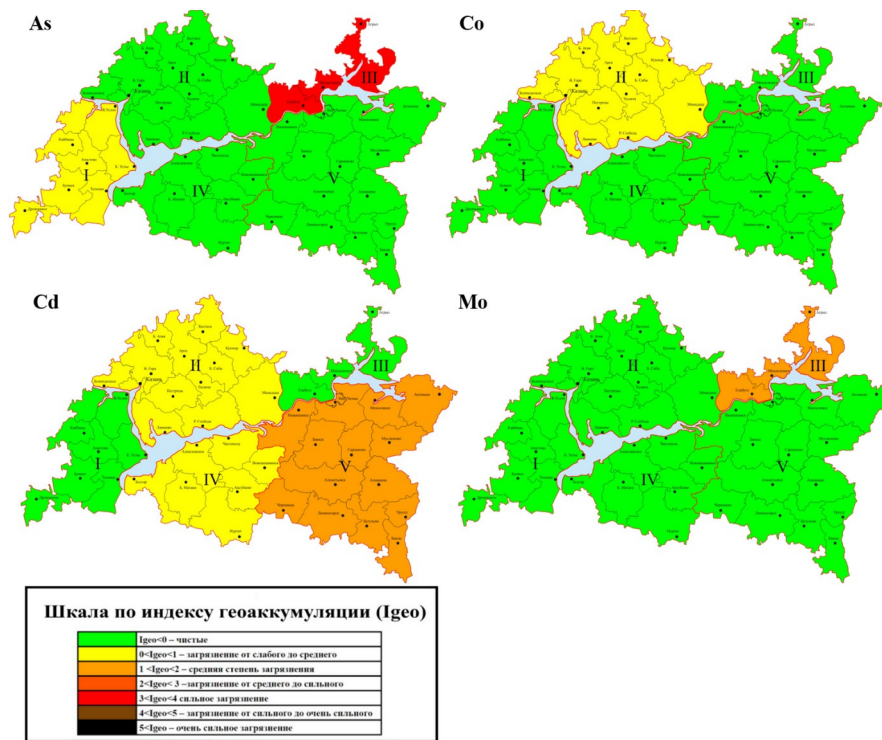


Рисунок 1 - Содержание микроэлементов в почве биогеохимических провинций Республики Татарстан
DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.36.8.1>

В ходе анализа значений EF в биогеохимических провинциях Республики Татарстан были выявлены высокие показатели по содержанию As, Cd, Mo и Co (табл. 1). Исходя из показателей EF, данные ТМ являются потенциальными последствиями антропогенного загрязнения. Судя по нашим данным только на А1 коэффициент вариации не превышал 50% на всех территориях, поэтому элемент считался доступным для расчета EF (C_A). Средние значения показателей загрязнения почвы по As превышал значение кларков в почве в Восточном Предкамье и по Mo превышал значения в каждой из биогеохимических провинций Республики Татарстан [10]. Средние значения показателей загрязнения почвы по Cd и Co превышал значения, предусмотренные региональными нормативами по Республике Татарстан в Предволжье, Западном Предкамье, Западном Закамье и Восточном Закамье.

Таблица 1 - Значения EF по биогеохимическим провинциям Республики Татарстан

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.36.8.2>

Значение	минимальное (EF<2),	среднее (2–5),	значительное (5–20),	очень высокое (20–40),	чрезвычайно высокое (>40)
Предволжье	-	Pb, Sr, Mn	As, Fe	Cd, Cu, Ni, Cr, Zn	Mo, Co
Западное Предкамье	Sr	As, Mn	Pb, Cu, Fe, Ni, Cr, Zn	Cd, Mo, Co	-
Восточное Предкамье	Sr	Pb, Mn	Cd, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Zn	-	As, Mo
Западное Закамье	-	Sr, Mn	As, Pb, Cu, Fe, Ni, Cr, Zn	Cd, Mo, Co	-
Восточное Закамье	Pb	Sr, Mn	As, Cu, Fe, Ni, Cr, Zn	Mo, Co	Cd

Обсуждение

Можно обнаружить связь между уровнями загрязнения ТМ в почвах биогеохимических провинций Республики Татарстан и гранулометрическим и минералогическим составами почв на основании имеющихся литературных данных. В Предкамье широко распространены элювиальные глины и суглинки, в различной степени выщелоченные от карбонатов, выветрелые известняки и известковистые мергеля, в Предволжье преобладают лесостепные почвы с оподзоленными и выщелоченными черноземами, а в Закамье – оподзоленные, выщелоченные и типичные типы почвы с заметно выщелоченными от карбонатов почвообразующими породами. Так как собственные минералы Cd (CdO , $CdCO_3$) образуются в сильноокислительных условиях [11], а почвообразующие породы описанных биогеохимических

провинций имеют более щелочную среду, повышенное содержание Cd в почве большей степени может быть вызвано деятельностью сельскохозяйственной отрасли (орошение сточными водами и фосфатные удобрения). Со содержится в основных и глинистых отложениях [11] и не образует собственные порообразующие минералы, чаще встречаясь в составе минералов Fe, As и Mo хорошо сорбируется на поверхности органических и минеральных коллоидов [12], а снижение pH почвы уменьшает их адсорбированность и приводит к возрастанию его концентраций в почвенном растворе [12], [13]. В таких кислых почвах закрепление As и Mo связано с соединениями окислов обладающими низкой миграционной способностью и накапливающимися в иллювиальных горизонтах (в них As концентрируется в Fe-Mn ортштейнах) [14], а Mo – с окислами Fe и Al в форме аниона MoO₄ [15]. В то же время в карбонатных почвах большое значение имеет хемосорбция As и Mo с карбонатами. Так как образованные соединения малоподвижны в нейтральных и слабокислых условиях, то с ростом pH подвижность As и Mo возрастает [14]. Существенные техногенные источники загрязнения данными ТМ вероятнее всего связаны с цветной металлургией, сжиганием угля и других видов топлива.

Закключение

Применение различных индексов загрязнения, хоть и различается в отношении загрязнения отдельными элементами, позволило выявить более детальное изображение распределения тяжелых металлов в почвах биогеохимических провинций Республики Татарстан. Почвы с этих территорий находятся под влиянием техногенной нагрузки. Наибольшие значения Igeo обнаружены в биогеохимических провинциях Республики Татарстан для As, Mo, Co и Cd. В почвах Восточного Предкамья средний уровень загрязнения в отношении As и сильный уровень загрязнения в отношении Mo. В Восточном Закамье средний уровень загрязнения установлен только в отношении Cd. Показатели EF определили потенциальное влияние антропогенного фактора на загрязнение ТМ.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Hakanson L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: a Sedimentological Approach / L. Hakanson / L. Hakanson // Water Research. — 1980. — 14. — p. 975-1001. — DOI:10.1016/0043-1354(80)90143-8
2. Kowalska J.B. Pollution Indices as Useful Tools for the Comprehensive Evaluation of the Degree of Soil Contamination – A review / J.B. Kowalska, R. Mazurek, M. Gąsiorek [et al.] // Environmental Geochemistry and Health. — 2018. — 40. — p. 2395-2420. — DOI: 10.1007/s10653-018-0106-z
3. Sutherland R. Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii / R. Sutherland // Environmental Geology. — 2000. — 39. — p. 611-627. — DOI: 10.1007/s002540050473
4. Жарикова Е.А. Тяжелые металлы в городских почвах: оценка содержания и экологического риска / Е.А. Жарикова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2021. — 332. — с. 164-173. — DOI: 10.18799/24131830/2021/1/3009
5. Касимов Н.С. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии / Н.С. Касимов, Д.В. Власов // Вестник Московского университета. Серия 5. География. — 2015. — 2. — с. 7-17.
6. ПНД Ф 16.1:2.2:3.16-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах фотометрическим и титриметрическим методами с выделением его гипофосфитом натрия (с Изменениями), ПНД Ф от 25 июня 1998 года №16.1:2.2:3.16-98. — URL: <http://docs.cntd.ru/document/898937218> (дата обращения: 9.07.2023).
7. Салихов Д.Г. Оценка содержания тяжелых металлов в волосяном покрове крупного рогатого скота при контроле качества животноводческой продукции / Д.Г. Салихов, Н.Р. Гайфутдинова, И.Б. Выборнова [и др.] // Экосистемы. — 2023. — 34. — с. 152-155.
8. Таха Е.А. Возможный механизм реализации триггерной роли загрязнения атмосферного воздуха при ревматоидном артрите (предварительные данные) / Е.А. Таха, Р.В. Ларионова, С.В. Петров [и др.] // Гигиена и санитария. — 2022. — 101. — с. 139-145. — DOI: 10.47470/0016-9900-2022-101-2-139-145
9. Li Q. Speciation of Heavy Metals in Soils and Their Immobilization at Micro-Scale Interfaces among Diverse Soil Components / Q. Li, Y. Wang, Y. Li [et al.] // Science of The Total Environment. — 2022. — 825. — 153862. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153862
10. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н.А. Григорьев. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2009. — 383 с.
11. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. — М.: Мир, 1989. — 439 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Hakanson L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: a Sedimentological Approach / L. Hakanson / L. Hakanson // Water Research. — 1980. — 14. — p. 975-1001. — DOI:10.1016/0043-1354(80)90143-8

2. Kowalska J.B. Pollution Indices as Useful Tools for the Comprehensive Evaluation of the Degree of Soil Contamination – A review / J.B. Kowalska, R. Mazurek, M. Gąsiorek [et al.] // *Environmental Geochemistry and Health*. — 2018. — 40. — p. 2395-2420. — DOI: 10.1007/s10653-018-0106-z
3. Sutherland R. Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii / R. Sutherland // *Environmental Geology*. — 2000. — 39. — p. 611-627. — DOI: 10.1007/s002540050473
4. ZHarikova E.A. Tyazhelye metally v gorodskih pochvah: ocenka sodержaniya i ekologicheskogo riska [Heavy Metals in Urban Soils: Assessment of Content and Environmental Risk] / E.A. ZHarikova // *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov [Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering]*. — 2021. — 332. — p. 164-173. — DOI: 10.18799/24131830/2021/1/3009 [in Russian]
5. Kasimov N.S. Klarki himicheskikh elementov kak etalony sravneniya v ekogeohimii [Clarks of Chemical Elements as Reference Standards in Ecogeochemistry] / N.S. Kasimov, D.V. Vlasov // *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya [Bulletin of the Moscow University. Series 5. Geography]*. — 2015. — 2. — p. 7-17 [in Russian].
6. PND F 16.1:2.2:3.16-98 Kolichestvennyy himicheskij analiz pochv. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj doli (valovogo sodержaniya) mysh'yaka v tverdyh sypuchih materialah fotometricheskim i titrimetricheskim metodami s vydeleniem ego gipofosfitom natriya (s Izmeneniyami), PND F ot 25 iyunya 1998 goda №16.1:2.2:3.16-98 [Quantitative Chemical Analysis of Soils. Methodology for Measuring the Mass Fraction (Gross Content) of Arsenic in Solid Bulk Materials by Photometric and Titrimetric Methods with its Isolation by Sodium Hypophosphite (with changes), HDPE dated June 25, 1998 No. 16.1:2.2:3.16-98]. — URL: <http://docs.cntd.ru/document/898937218> (accessed: 9.07.2023) [in Russian].
7. Salihov D.G. Ocenka sodержaniya tyazhelyh metallov v volosyanom pokrove krupnogo rogatogo skota pri kontrole kachestva zhivotnovodcheskoj produkcii [Assessment of the Content of Heavy Metals in Cattle Wool during Quality Control of Livestock Products] / D.G. Salihov, N.R. Gajfutdinova, I.B. Vybornova [et al.] // *Ekosistemy [Ecosystems]*. — 2023. — 34. — p. 152-155 [in Russian].
8. Taha E.A. Vozmozhnyy mekhanizm realizacii triggernoj roli zagryazneniya atmosfernogo vozduha pri revmatoidnom artrite (predvaritel'nye dannye) [Possible Mechanism of Implementation of the Trigger Rule of Atmospheric Air Pollution in Rheumatoid Arthritis (Preliminary Data)] / E.A. Taha, R.V. Larionova, S.V. Petrov [et al.] // *Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]*. — 2022. — 101. — p. 139-145. — DOI: 10.47470/0016-9900-2022-101-2-139-145 [in Russian]
9. Li Q. Speciation of Heavy Metals in Soils and Their Immobilization at Micro-Scale Interfaces among Diverse Soil Components / Q. Li, Y. Wang, Y. Li [et al.] // *Science of The Total Environment*. — 2022. — 825. — 153862. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153862
10. Grigor'ev N.A. Raspredelenie himicheskikh elementov v verhnjej chasti kontinental'noj kory [Distribution of Chemical Elements in the Upper Part of the Continental Crust] / N.A. Grigor'ev. — Yekaterinburg: Ural Branch of the RAS, 2009. — 383 p. [in Russian]
11. Kabata-Pendias A. Mikroelementy v pochvah i rasteniyah: Per. s angl. [Trace Elements in Soils and Plants: Trans. from English.] / A. Kabata-Pendias, H. Pendias. — M.: Mir, 1989. — 439 p. [in Russian]