

УДК 594.124(262.5)

*Себах Л.К., Панкратова Т.М., Петренко О.А., Авдеева Т.М.,
Шепелева С.М., Вороненко Л.С.*

К ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ КЕРЧЕНСКОГО РЕГИОНА КРЫМА

Целью работы явилась оценка уровня загрязненности почв г. Керчи наиболее токсичными загрязняющими веществами, к которым в первую очередь относятся хлорорганические пестициды, тяжелые металлы и нефтепродукты.

Загрязнение хлорорганическими соединениями имеет сугубо антропогенный характер. Долгое время для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур использовались вещества, обладающие способностью максимального уничтожения паразитов. Но вместе с тем эти соединения были высокоперсистентными, что способствовало их длительному нахождению в окружающей среде. С начала семидесятых годов наиболее опасные пестициды, такие как ДДТ, альдрин, были запрещены. К настоящему времени в окружающей среде имеются остаточные количества этих токсикантов. Наибольшая их часть перешла в организмы консументов высшего порядка, меньшая осталась в почвах и донных отложениях.

Определяемые в настоящей работе тяжелые металлы (ртуть, свинец, медь, кадмий, хром, цинк, никель) и мышьяк являются приоритетными в оценке вредного воздействия их на водные экосистемы, животных и организм человека.

Очень опасны высокие концентрации тяжелых металлов в почве и их избыточное поступление в организм человека и животных, откуда эти металлы выводятся медленно, накапливаясь, главным образом, в почках и печени. Кроме того, постоянное потребление растительной продукции даже со слабо загрязненных почв может привести к кумулятивному эффекту, т. е. к постоянному увеличению содержания тяжелых металлов в живом организме.

В природе ртуть мало распространена, содержание ее в земной коре составляет всего 0,0016% [1]. Изредка она встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы, но преимущественно – в виде HgS или киновари. Наиболее богатые месторождения киновари находятся в Испании (80% мировых запасов ртути), Италии и Донбассе.

Имеющиеся данные по различным почвам мира показывают, что средние концентрации ртути в поверхностном слое почв не превышают 400 мкг/кг. По способности поглощать ее соединения растения существенно различаются: содержание ртути в зерне обычно составляет 3-8 мкг/кг, овощах – 2,6-86,0 мкг/кг сухой массы, фруктах – от 0,6 до 70,0 мкг/кг влажной массы [2, 3].

У человека ртутьорганические соединения могут вызвать болезнь Минамата. Клиническими симптомами ртутной интоксикации являются подавление

периферического восприятия и рефлекса конечностей. Поступившая в организм метилртуть переносится потоком крови и аккумулируется в почках, печени и головном мозге. Период полувыведения метилртути из организма человека, как правило, не более 70 дней, но может колебаться в пределах 35-180 дней.

Медь – высокотоксичный элемент для большинства растений. Общее содержание меди в земной коре 0,01%, в почвах - $2 \cdot 10^{-3}$ % [3]. Содержание меди в растениях, характерное для незагрязненных районов, колеблется от 1 до 30 мг/кг сухой массы. Концентрация меди в растениях, превышающая 20 мг/кг сухой массы, условно считается пороговой.

Для человека медь не является остротоксичным элементом. Ее канцерогенные и мутагенные свойства для человека не установлены.

Среднее содержание **свинца** в земной коре составляет 0,0016%, в почвах – $1,0 \cdot 10^{-3}$ %. Концентрация свинца в верхних слоях почв может колебаться в пределах 3-189 мг/кг, при среднем значении 32 мг/кг.

Содержание свинца в пищевых продуктах в незагрязненных областях составляет 0,05-3,0 мг/кг сухой массы. В незагрязненных районах растения могут поглощать свинец как из почвы, так и из воздуха, что приводит к аномальному его накоплению, особенно в листовых овощах. Содержание свинца в травах может достигать 63-232 мг/кг, в картофеле – 10-20, моркови – 27-57 мг/кг сухой массы.

Поступление в организм человека происходит, главным образом, через дыхательные пути. Возникновение почечных опухолей и других раковых новообразований у рабочих заводов по выплавке свинца и производству аккумуляторных батарей отмечалось не чаще, чем у контрольной группы населения [1-3].

Кадмий в земной коре мало распространен, его содержание в ней составляет менее 0,00001%. В атмосферу кадмий поступает при сжигании изделий из пластмасс, куда он добавляется для прочности, и в составе красителей, а также при сжигании каменного угля. В окрестностях некоторых рудников Японии, где поверхностные и грунтовые воды обогащены кадмием, люди заболевают специфической болезнью – итай-итай, для которой характерны искривление и деформация костей, их хрупкость и сильные боли. В ряде эпидемиологических исследований была показана связь между воздействием кадмия и случаями заболевания раком. Установлено, что число смертей от рака предстательной железы среди рабочих кадмиевых сплавов значительно выше ожидаемого уровня [4].

В условиях незагрязненных почв содержание кадмия в различных растениях следующее: зерно – 0,01-0,007, капуста – 0,02-0,05, морковь – 0,05-0,15, лук – 0,01-0,05, картофель – 0,001-0,08, яблоко – 0,003-0,03 мг/кг сырой массы.

Хром в земной коре содержится в количестве 0,02%. Пределы изменения его содержания в поверхностном слое почв СНГ следующие: в подзолах и песчаных почвах – 18-25, солонцах и солончаках – 78-99, в черноземе – 71-195, в луговых – 38-110 мг/кг. Для растений наиболее высокое содержание этого металла отмечено в корнях, наименьшее – в зерне. При высоком содержании хрома в почве проявляется его токсическое действие на растения, в них снижается содержание основных питательных элементов – калия, фосфора, железа и магния [3].

К ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ КЕРЧЕНСКОГО РЕГИОНА КРЫМА

Для человека хром не является остроядовитым веществом, однако шестивалентный хром более токсичен, чем трехвалентный из-за большей скорости его поглощения в пищеварительном тракте. У рабочих, занятых на производстве феррохрома, хроматов, – наибольший риск заболевания раком. Труднорастворимые соли шестивалентного хрома, и особенно хромат кальция, – наиболее мощные канцерогены [5].

Мышьяк содержится в земной коре в количестве 0,0005%, встречается в природе большей частью в соединении с металлами или серой и лишь изредка в свободном состоянии. Содержание его в незагрязненных почвах мира изменяется от 1 до 95 мг/кг при среднем содержании 8,7 мг/кг. Соединения мышьяка взаимодействуют с сульфгидрильными группами и протеинами тканей, например, с кератином кожи, ногтей и волос. Именно поэтому волосы используются для измерения уровня содержания мышьяка в теле человека. Симптомы хронической интоксикации у млекопитающих (в том числе и у человека) – это ухудшение координации движений, нервные расстройства, затрудненное дыхание, нарушение функций почек и дыхательных путей. Положительная корреляция между смертностью от рака легких и нахождением в среде с повышенным содержанием мышьяка наблюдалась у рабочих, занятых на производстве арсенидов свинца и кальция [6].

Среднее содержание **никеля** в земной коре составляет 0,01%, в почвах – колеблется от 1 до 100 мг/кг. Фоновое содержание никеля в разных типах почв СНГ равняется 12-58 мг/кг. Никель в микроколичествах необходим для человека, однако элементарный никель, обладая высокой активностью, сорбируется взвешенными в воздухе частицами, а его поступление через дыхательные пути может быть главной причиной присутствия в организме городских жителей. Эпидемиологические исследования рабочих, связанных с производством рафинированного никеля, показали, что он и его соединения могут вызвать раковые заболевания полостей носа и горла, а также легких [7].

Общее содержание **цинка** в земной коре составляет 0,02%. Для различных районов СНГ пределы колебаний концентраций цинка в поверхностном слое почвы следующие: для подзолов и песчаных почв – 3,5-57, для лессовых и пылевых – 40-55, для суглинистых и глинистых – 9-77, аллювиальных – 34-49, гидроморфных – 26,5-79, каштановых – 23-71, каштановых и бурых – 32,5-54,0, солонцов и солончаков – 44-155, черноземов – 39-82, луговых почв – 31-192, лесных почв – 42,5-118 мг/кг.

Цинк – жизненно важный элемент для человека. Он формирует металлоферменты и участвует в биохимических процессах. Токсичность цинка во многом зависит от его синергизма или антагонизма с другими тяжелыми металлами, особенно с кадмием. Повышенная аккумуляция тяжелых металлов приводит к недостатку цинка в организме человека, что проявляется в подавлении ферментной активности и иммунной реакции, а также в более замедленном заживлении ран.

Содержание тяжелых металлов как в пищевых продуктах, так и в окружающей среде должно контролироваться, поскольку большинство металлов в питании человека и животных представляет кумулятивный яд.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Анализ образцов почвы, отобранных на 69 станциях согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 [1], равномерно распределенных по территории города, выполнен в Лаборатории охраны морских экосистем ЮгНИРО, аккредитованной в системе Госстандарта Украины (аттестат аккредитации № 99/2 от 01.06.1999 г.) и имеющей Государственную лицензию на производство специализированных исследований и оценку воздействия на окружающую природную среду (Государственная лицензия КМ № 02152).

В почвах г. Керчи определяли хлорорганические соединения (ДДТ и метаболиты, α - и γ -изомеры ГЦГ, полихлорированные бифенилы – ПХБ), тяжелые металлы (ртуть, кадмий, медь, железо, свинец, цинк, марганец, хром), мышьяк и нефтепродукты.

Анализ проб на содержание хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) проводился методом газовой хроматографии на хроматографе G-180.F.E. фирмы «Янако».

Содержание ртути определялось методом «холодного пара» на ртутном анализаторе HG-1 производства фирмы «Хиранума». Определение свинца, меди, кадмия, хрома и мышьяка проводилось методами беспламенной атомной абсорбции с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционных спектрофотометрах AAS-180.50 фирмы «Хитачи» и пламенным вариантом на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-30 фирмы «Карл Цейсс, Йена». Содержание компонентов нефти определялось комбинированным методом: количество легколетучих и нелетучих углеводородов определялось на инфракрасном спектрофотометре IR-420 фирмы «Шимадзу», смолистые компоненты - на флюориметре «Квант-7».

Оценка уровня загрязненности почв хлорорганическими соединениями и тяжелыми металлами проводилась в сравнении с утвержденными предельно допустимыми концентрациями для почв [2-4].

В связи с тем, что для железа величина ПДК отсутствует, при оценке уровня загрязненности почв этим металлом использовано среднее его содержание в земной коре по Виноградову [5].

Наряду с оценкой уровня загрязненности почв г. Керчи было выполнено районирование обследованной территории по категориям показателей загрязнения почв (таблица), для чего были рассчитаны суммарные показатели загрязнения (СПЗ) по формуле:

$$СПЗ = \sum K_z + K_f, \quad (1)$$

где K_z – коэффициент загрязнения для 9 металлов;

K_f – коэффициент загрязнения почвы железом.

Коэффициенты загрязнения почв K_z рассчитаны по формуле:

$$K_z = C / C_{пдк}, \quad (2)$$

где C – концентрация загрязняющего вещества, мг/кг;

$C_{пдк}$ – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества.

**К ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ
КЕРЧЕНСКОГО РЕГИОНА КРЫМА**

$Kф=C/Cф$,

(3)

где $Cф$ – среднее содержание железа в земной коре по Виноградову [4].

Шкала загрязнения почв

Категория показателей загрязнения почв	Величина СПЗ	Прогнозы изменения здоровья населения
Допустимая	10	Низкий уровень заболеваемости детей и минимальная частота функциональных отклонений
Умеренно опасная	10-30	Увеличение общей заболеваемости
Опасная	30-120	Увеличение общей заболеваемости детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
Чрезвычайно опасная	более 120	Увеличение заболеваемости детей, нарушения репродуктивной функции женщин (увеличение токсикоза беременности, числа преждевременных родов, мертворождаемости)

Суммарный показатель СПЗ рассчитывался для каждой пробы почвы.

Для хлорорганических соединений рассчитан коэффициент загрязнения почвы ДДТ и метаболитами – $Kз$, на основании которого проведена градация уровня загрязнения почв ДДТ и его метаболитами, включающая изменения их концентраций относительно ПДК: до 0,1 ПДК – территории с незначительным уровнем загрязнения; от 0,1 до 0,5 ПДК – слабозагрязненные участки; от 0,5 до 1,0 ПДК – участки с умеренным загрязнением и более 1,0 ПДК – сильнозагрязненные участки. На основании указанной градации была определена доля участков с различным уровнем загрязнения ДДТ и метаболитами (в %) относительно всей обследованной территории.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В определяемом в настоящей работе комплексе хлорорганических соединений преобладают ДДТ и его метаболиты – около 60%. Содержание изомеров ГХЦГ составляет всего 0,5% и около 40% – полихлорированных бифенилов.

ДДТ и его метаболиты. В почвах обследованной территории г. Керчи содержание соединений группы ДДТ наблюдалось в широком диапазоне - от отсутствия до 0,638 мг/кг воздушно сухой почвы. Среднее содержание ДДТ и метаболитов по всей обследованной территории составило 0,031 мг/кг воздушной сухой почвы. В процессе исследований выявлено несколько локальных участков, где содержание их в почве превышает величину ПДК, характеризуются незначительным уровнем загрязнения (в основном окраины города) и несколько

районов города, где содержание ДДТ и метаболитов в почве близко к нормируемому, т. е. на уровне ПДК.

Линдан (γ -ГХЦГ). Среднее содержание линдана на обследованной территории г. Керчи составило 0,0002 мг/кг в диапазоне изменений от «не определено» до 0,001 мг/кг. Величина ПДК этого соединения в почве составляет 0,1 мг/кг, следовательно даже максимальная из определенных концентраций линдана ниже предельно допустимой величины на 2 порядка.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ). Как уже указывалось выше, значительную долю – до 40% – в суммарном содержании хлорорганических соединений в почвах г. Керчи составляют полихлорбифенилы. Поскольку присутствие ПХБ в объектах окружающей среды обусловлено только техногенным воздействием, (в природе указанные вещества не встречаются), необходимо принять меры по ликвидации источников загрязнения. В максимальных количествах ПХБ обнаружены в районе дислокации бывшей воинской части в районе Марата, (0,087 мг/кг), Корецкого хутора (0,190 мг/кг), Нового Карантина и ул. Сакко и Ванцетти (0,222 мг/кг).

Из рассматриваемых в настоящей работе тяжелых металлов к 1-му классу опасности относятся мышьяк, ртуть, свинец, кадмий и цинк; ко 2-му классу – никель, медь, хром; к 3-му классу – марганец [3].

Мышьяк. На всей исследуемой территории концентрации мышьяка в почвах превышали предельно допустимые нормы в 1,5-190 раз. Наибольшие содержания – 334-380 мкг/г сухого вещества – зафиксированы в районе Железорудного комбината.

Ртуть. Содержание ртути в почвах исследуемой территории города изменялось в пределах 0,02-0,24 мг/кг сухого веса, что практически на порядок ниже предельно допустимых концентраций (ПДК составляет 2,1 мг/кг сухого веса).

Медь. Количество меди в почвах изменялось в пределах 2,87-75,1 мг/кг сухого вещества. На 6% исследуемой территории содержание металла превышало ПДК до 1,4 раз. Наибольшее содержание меди в почвах определено так же, как и мышьяка, в районе Железорудного комбината.

Свинец. В почвах города содержание свинца варьирует в пределах 4,41-91,9 мг/кг сухого веса (ПДК – 30 мг/кг сухого веса). На 22% исследуемой территории количество свинца превышало ПДК. Максимальная концентрация металла – 3,06 ПДК – зафиксирована в районе рыбколхоза «Жемчужина моря».

Кадмий. Кадмий в почвах определен в незначительных количествах – 0,00-0,72 мг/кг сухого вещества (при ПДК 4 мг/кг сухого вещества).

Хром. Коэффициент загрязнения почв хромом изменялся от 0,17 до 9,01 мкг/г сухого веса. На 1/5 исследуемой территории содержание хрома в почвах не превышало ПДК (6 мг/кг сухого веса). Наибольшее количество металла – 54 мг/кг сухого веса (9 ПДК) – найдено в районе р/к «Жемчужина моря» и ул. Нестерова (п. Аршинцево).

Цинк. Практически на половине исследуемой территории (43%) содержание цинка превышало ПДК до 3,8 раза. Аномально высокая концентрация металла –

К ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ КЕРЧЕНСКОГО РЕГИОНА КРЫМА

1385 мг/кг сухого веса (13,8 ПДК) – зафиксирована в районе р/к «Жемчужина моря».

Марганец. Содержание марганца в почвах изменялось в пределах: 62,7-6850 мг/кг сухого веса. Содержание марганца, превышающее ПДК, зарегистрировано на большом участке в районе шоссе Героев Эльтигена, ул. Нестерова, жилмассива Солнечный, район ул. Дзержинского. Максимальная концентрация – 4,57 ПДК – определена в районе ул. Карпекина.

Никель. На всей исследуемой территории содержание никеля в почвах практически не превышало ПДК (85 мг/кг сухого вещества) и изменялось в пределах 11,5-90,1 мг/кг сухого вещества.

Железо. В почвах территории города содержание железа изменялось в пределах 391-216670 мг/кг сухого веса. Диапазон изменения коэффициентов загрязнения почв на исследуемой территории составил 0,01-4,66. В основном концентрации железа, превышающие среднее содержание элемента в земной коре, отмечены в почвах бывшего Орджоникидзевского района. В целом вышеуказанные участки территории занимают площадь около 9% от исследуемой.

На территории города Керчи выделены 4 категории суммарных показателей загрязнения почв (СПЗ): СПЗ менее 10, СПЗ – 10-30, СПЗ – 30-120 и более 120 (см. таблицу). На 26% исследуемой территории города коэффициент суммарного загрязнения был менее 10, что позволило отнести этот участок к категории с допустимой степенью загрязнения почв (см. таблицу).

На 45% территории, не описанной выше, СПЗ составил 10-30 (умеренно опасная категория). В эту площадь входят также 2 района со значениями СПЗ, незначительно превышающими 30, – это территория в районе автовокзала и Корецкого хутора, а также участок, протянувшийся от Керчи II до Воронцова спуска.

Исследуемая территория с СПЗ, равным 30-120, занимает площадь в 22%. Эту территорию следует отнести к категории «опасная» (см. таблицу).

7% обследованной площади характеризуются как чрезвычайно загрязненные. Это территория района ул. Карпекина (п. Аджимушкай, коэффициент суммарного загрязнения равен 200) и Железорудного комбината (коэффициент суммарного загрязнения 150).

Приоритетный ряд металлов-загрязнителей возглавляет мышьяк, далее по мере убывания следуют хром, цинк, свинец, марганец, железо, медь, никель, кадмий, ртуть.

Концентрации нефтепродуктов в почвах изменялись в очень широком диапазоне – от 10 до 584 мг/кг и в среднем по городу составили 102 мг/кг. Почвы с содержанием нефтепродуктов менее средней величины составляли примерно 60% площади обследованной территории. Высокие концентрации загрязнителя – от 212 до 584 мг/кг – наблюдаются примерно на 7% площади города. На остальной территории города загрязнение почв нефтепродуктами составляло от 102 до 197 мг/кг.

В пространственном распределении нефтепродуктов в почве выявлено несколько локальных участков с высоким содержанием нефтепродуктов, которые

относятся к районам с высокой техногенной нагрузкой. В районе рыбколхоза «Жемчужина моря» получены максимальные концентрации нефтепродуктов в почвах города – 584 мг/кг. Несколько меньше загрязнена территория в районе пожарной станции города – до 297 мг/кг – и в районе АЗС на телецентре – 255 мг/кг. В почвах районов бывшей дислокации воинской части по ул. Невского и в районе Промбазы по ул. Генерала Петрова содержание нефтепродуктов было также повышенным и составило 212 мг/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования уровня загрязнения почв г. Керчи хлорорганическими пестицидами, тяжелыми металлами и компонентами нефти, выполненные в ноябре 1999 г., позволили сделать следующие выводы и обобщения.

Степень загрязнения почв г. Керчи хлорорганическими соединениями весьма различна и характеризуется:

- минимальным (в 100 раз ниже ПДК) содержанием изомеров ГХЦГ;
- наличием источников поступления в почву полихлорированных бифенилов;
- наличием в городе районов, в которых содержание ДДТ и метаболитов выше предельно допустимого содержания, на уровне ПДК и ниже нормируемых величин.

Металлы-загрязнители по своему содержанию в почвах города располагаются в последовательности:

мышьяк–хром–цинк–свинец–марганец–железо–медь–никель–кадмий–ртуть.

Основной вклад в загрязнение почв территории города вносит мышьяк, максимальные концентрации которого в почвах достигает 190 ПДК.

На территории города выделены зоны с различным уровнем загрязнения почв тяжелыми металлами:

- 26% исследуемой территории относится к допустимому уровню загрязнения почв (суммарный показатель загрязнения тяжелыми металлами менее 10);
- 45% исследуемой территории характеризуется как умеренно опасная (СПЗ составляет 10-30);
- 22% исследуемой площади относится к категории опасной (СПЗ=30-120);
- 7% территории города относится к чрезвычайно опасному уровню загрязнения (СПЗ более 120). Это территория в районе ул. Карпекина и Железородного комбината.

На значительной (до 60%) части обследованной территории уровень загрязнения почв нефтепродуктами не превышал 100 мг/кг.

Примерно на 7% площади городской территории, характеризующейся высокой техногенной нагрузкой, уровень загрязнения почв нефтепродуктами весьма высок – от 200 до 584 мг/кг.

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.3.01-83 (Стандарт СЭВ 3847-82) Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа.
2. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. – М.: Гидрометеиздат, 1983. – С. 77.
3. ГОСТ 17.4.3.06-86 (Стандарт СЭВ 5301-85). Охрана природы. Почвы.

**К ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ
КЕРЧЕНСКОГО РЕГИОНА КРЫМА**

4. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
5. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – С. 45-46.
6. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почв химическими веществами. – М., 1987. – 65 с.
7. Friberg L., Piscator M., Norberg G.F., Kjellstrom T., Boston P. Cadmium in the environment / Second Edition. CRC Press. – Cleveland, Ohio, 1974. – 248 p.
8. Sittling M. Priority toxic pollutants. Health impacts and allowable limits // Neyes Data Corporation. – New Jersey, 1980. – 370 pp.
9. Tseng W.P. Effects and dose response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic // Environmental Health perspectives, 1977. -- 19. – Pp. 105-119.
10. Pedersen E., Andersen A., Hagetveit A. Second study of the incidence and mortality of cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery // Annals of clinical and Laboratory Science (Abstract). – 1978. – 8. – 503 p.

Поступило в редакцию 15 октября 2001 г.